



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

MALENA GOMES MARTINS

***meso*-PORFIRINA E SEUS ANÁLOGOS METALADOS DE ZINCO E PALÁDIO:
PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS E FOTOCATALÍTICAS**

FORTALEZA
2025

MALENA GOMES MARTINS

meso-PORFIRINA E SEUS ANÁLOGOS METALADOS DE ZINCO E PALÁDIO:
PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS E FOTOCATALÍTICAS

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

Orientadora: Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

FORTALEZA

2025

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

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

M344m Martins, Malena Gomes.

meso-porfirina e seus análogos metalados de zinco e paládio : propriedades anticorrosivas e fotocatalíticas / Malena Gomes Martins. – 2025.
127 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

1. meso-porfirina. 2. Nitreto de carbono grafítico. 3. Anticorrosivos. 4. Fotocatálise heterogênea. I. Título.

CDD 540

MALENA GOMES MARTINS

meso-PORFIRINA E SEUS ANÁLOGOS METALADOS DE ZINCO E PALÁDIO:
PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS E FOTOCATALÍTICAS

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

Aprovada em: 26/02/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio de Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Viviane Gomes Pereira Ribeiro
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

A Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço a Deus por mais esse objetivo alcançado.

A minha família pelo amor incondicional e apoio imensurável.

A Profa. Selma Mazzetto pela orientação, conversas, ensinamentos e por acreditar em mim e no meu potencial, até quando eu mesma duvidava. Sou grata pela oportunidade de poder trabalhar ao seu lado.

Ao Prof. Diego Lomonaco pelas inúmeras contribuições e sugestões para a realização deste trabalho, e pela disponibilidade em compartilhar conhecimento.

Ao Prof. Pierre Fechine por me acolher tão bem no Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMAT) para a realização deste trabalho e pela disposição em ajudar, juntamente com seus alunos Fernando e Tiago, muito obrigada.

Ao Prof. Claudenilson Clemente por sua ajuda e contribuições a este trabalho.

Aos alunos de Iniciação Científica (IC) Rafaelly, Vitória, Paulo Vitor e Leonardo, e a minha “IC emprestada” Vivian (GQMAT), pelo trabalho duro durante esses anos, estou orgulhosa de todos e feliz por ter visto a evolução de vocês.

A todos os integrantes do Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos (LPT) pelo convívio que tornou os dias mais alegres durante esses anos de pesquisa.

Aos Professores Walney e Otilio, por suas valiosas contribuições a este trabalho e por todo o suporte nos ensaios realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

A Universidade Federal do Ceará (UFC) e todos os Professores do Programa de Pós-graduação em Química.

“É importante fazer um sonho de vida e de uma realidade um sonho.”

Marie Curie.

RESUMO

Macromoléculas são estruturas grandes e complexas que desempenham papéis fundamentais na estrutura e função de todos os organismos vivos. As porfirinas, de origem natural ou sintética, pertencem a essa classe e são conhecidas pelas suas variações estruturais com base na sua simetria e ligação metálica, podendo apresentar-se como simétricas, assimétricas, base livre ou metaladas. Nesse contexto, o presente trabalho envolveu a síntese e a caracterização de macromoléculas do tipo *meso*-porfirinas e, seus complexos metálicos com Zinco (Zn) e Paládio (Pd). Os compostos foram obtidos a partir do cardanol, constituinte majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) e da vanilina (derivada da Lignina), ambos provenientes de biomassa regional. As macromoléculas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas experimentais: UV-Vis, FTIR, TGA, RMN ^1H e ^{13}C , e os compostos obtidos foram aplicados em duas frentes: (1) Revestimentos anticorrosivos, pela incorporação da macromolécula em resinas alquídicas e (2) Fotocatálise Heterogênea, através da obtenção de um composto híbrido entre a *meso*-metaloporfirina e o nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4). O processo anticorrosivo buscou investigar a proteção dos metais contra a corrosão utilizando revestimentos alquídicos, verificado através das análises das propriedades eletroquímicas, adesão, dureza e resistência química. O derivado de zinco resultou em uma maior eficiência em atuar como um revestimento de barreira, proporcionando maior resistência à corrosão e prolongando a vida útil dos materiais. O aspecto catalítico envolveu a fotoredução do composto: 4-nitrofenol (contaminante presente em águas residuais) apontando que o g- C_3N_4 /PdP apresentou melhor eficiência na redução, seguindo um modelo de primeira ordem. As novas *meso*-porfirinas obtidas, mostraram-se eficientes, a adição da *meso*-porfirina de Zn em resinas alquídicas permitiu o aumento da vida útil de metais protegendo-os contra os desgastes ambientais, enquanto as metaloporfirinas (Zn e Pd) hibridizadas com g- C_3N_4 demonstraram ser bons fotocatalisadores heterogêneos na redução do composto 4-nitrofenol em meio aquoso.

Palavras-chave: *meso*-porfirina; nitreto de carbono grafítico; anticorrosivos; fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

Macromolecules are large and complex structures that play essential roles in the structure and function of all living organisms. Porphyrins, whether of natural or synthetic origin, belong to this class and are known for their structural variations based on their symmetry and metal coordination, which can present as symmetric, asymmetric, free-base, or metalated forms. In this context, the present work involved the synthesis and characterization of *meso*-porphyrin-type macromolecules and their metal complexes with Zinc (Zn) and Palladium (Pd). These compounds were synthesized using cardanol, the major component of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), and vanillin (a lignin-derived compound), both sourced from regional biomass. The macromolecules were characterized using a set of experimental techniques, including UV-Vis, FTIR, TGA, and ^1H and ^{13}C NMR. The synthesized compounds were applied in two main areas: (1) as anticorrosive coatings, by incorporating the macromolecule into alkyd resins, and (2) in heterogeneous photocatalysis, through the development of a hybrid compound combining *meso*-metalloporphyrins with graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). The anticorrosion study aimed to investigate the protection of metals against corrosion using alkyd coatings, which was assessed through analyses of electrochemical properties, adhesion, hardness, and chemical resistance. The zinc-based derivative showed superior performance as a barrier coating, offering enhanced corrosion resistance and prolonging the lifespan of the protected materials. The catalytic aspect involved the photoreduction of 4-nitrophenol, a common pollutant found in wastewater. Among the tested materials, the $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ hybrid exhibited the highest efficiency in the reduction process, following a first-order kinetic model. The newly synthesized *meso*-porphyrins proved to be effective, with the Zn *meso*-porphyrin incorporated into alkyd resins significantly increasing the durability of metal surfaces by shielding them from environmental degradation. Meanwhile, the metalloporphyrins (Zn and Pd) hybridized with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ demonstrated strong potential as heterogeneous photocatalysts for the reduction of 4-nitrophenol in aqueous media.

Keywords: *meso*-porphyrin; graphitic carbon nitride; anticorrosives; heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Caju, castanha de caju e LCC.....	17
Figura 2	– Principais Constituintes do LCC: (1) ácido anacárdico; (2) cardanol; (3) cardol; (4) 2-metilcardol.....	18
Figura 3	– Estrutura base do núcleo porfirínico livre e metalado. Carbonos <i>meso</i> – posições 5, 10,15 e 20; Carbonos β -pirrólica – 2,3,7,8,12, 13, 17 e18; M = metal.....	20
Figura 4	– Representação simplificada dos orbitais da porfirina de acordo com o modelo de Gouterman.....	21
Figura 5	– Obtenção da vanillina a partir do guaiacol.....	23
Figura 6	– Esquema de reação da síntese do composto 3-n-PDPBr.....	31
Figura 7	– Esquema de reação da síntese do composto 3-n-PDPV.....	32
Figura 8	– Esquema de reação da síntese do composto PCV.....	33
Figura 9	– Esquema de reação da síntese do composto Zn-PCV.....	34
Figura 10	– Ensaio de impedância eletroquímica.....	37
Figura 11	– Ensaio de névoa salina.....	38
Figura 12	– Teste de adesão em (a) resina alquídica, (b) PCV/Ak e (c) Zn-PCV/Ak.	39
Figura 13	– Espectros da (a) Porfirina base livre, medidas em CHCl_3 com concentração de 2×10^{-6} M; $\log \epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$: 5,6 (421nm), 4,4 (515nm), 4,2 (556nm), 4,1 (592nm), 4,1 (650nm); e da (b) Zn-Porfirina, medidas em CHCl_3 com concentração de 2×10^{-6} M; $\log \epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$: 5,5 (415nm), 4,3 (550nm), 4,1 (590nm).....	42
Figura 14	– Espectros de FTIR dos compostos obtidos: (a) Cardanol, Vanilina, 3-nPDPBr, 3-n-PDPV; (b) PCV e Zn-PCV.....	44
Figura 15	– Curvas TGA e derivados TGA: (a) meso-porfirina (PCV) e Zn-porfirina (Zn-PCV); (b) resina alquídica (branco), resina alquídica com PCV (PCV/Ak) e Zn-PCV (Zn-PCV/Ak).....	46

Figura 16	– Medidas EIE dos revestimentos após 96 horas de imersão em NaCl 3,5% m/v.....	48
Figura 17	– Aspecto visual da aparência visual das amostras em estudo após 96 horas do teste de imersão.....	50
Figura 18	– Revestimentos após ensaios acelerados de corrosão.....	51
Figura 19	– Estrutura do nitreto de carbono grafítico.....	57
Figura 20	– Redução catalítica do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.....	61
Figura 21	– Esquema de síntese dos compostos 3-n-PDPBr e 3-n-PDPAI.....	64
Figura 22	– Esquema de síntese do composto 3-n-PDPP.....	65
Figura 23	– Esquema de síntese dos análogos metalados.....	66
Figura 24	– Esquema de síntese do g-C ₃ N ₄	67
Figura 25	– Compostos híbridos g-C ₃ N ₄ e <i>meso</i> -metaloporfirinas.....	68
Figura 26	– Espectros: (a) UV-vis da meso-porfirinas e seus análogos metalizados de Zinco e Paládio, medidos em CHCl ₃ na concentração de 2 x 10 ⁻⁶ M; log ε _{max} / M ⁻¹ cm ⁻¹ ; (b) refletância difusa de PdP, ZnP e 3-n-PDPP; (c) reflectância difusa do composto g-C ₃ N ₄ ; (d) reflectância difusa dos nanocompósitos g-C ₃ N ₄ /ZnP e g-C ₃ N ₄ /PdP imobilizados em sílica.....	73
Figura 27	– Gráfico de Tauc e valor de bandgap para (a) g-C ₃ N ₄ ; (b) estruturas de meso-porfirina e seus análogos metalados de zinco e paládio.....	74
Figura 28	– Espectros FTIR: (a) meso-porfirina, Pd-Porfirina e Zn-Porfirina; (b) g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ /PdP e g-C ₃ N ₄ /ZnP.....	75
Figura 29	– Curvas de (a) TGA e (b) derivadas TGA para g-C ₃ N ₄ e para os híbridos g-C ₃ N ₄ /ZnP e g-C ₃ N ₄ /PdP.....	77
Figura 30	– MEV dos nanocompósitos: (a) e (b) imagens amplas g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ e g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ , respectivamente; (c) e (d) micrografias de maior ampliação, proporcionando uma visão mais detalhada da distribuição dos nanocompósitos g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ e g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ respectivamente, nas superfícies.....	79

Figura 31	– Fotorredução da solução de 4-NP e as transições de coloração amarelada para incolor após redução completa (pH =7,0; T = 35 °C)....	81
Figura 32	– Fotorredução de 4-NP utilizando os nanocompósitos (a) g-C ₃ N ₄ /PdP e (b) g-C ₃ N ₄ /ZnP.....	82
Figura 33	– Linearização cinética dos nanomateriais (a) g-C ₃ N ₄ /PdP e (b) g-C ₃ N ₄ /ZnP.....	84
Figura 34	– Fotorredução de 4-NP utilizando os nanocompósitos nas diversas temperaturas (a) g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ e (b) g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂	86
Figura 35	– Estudo cinético da redução de 4-NP utilizando (a) g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ (a) e (b) g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ em diferentes temperaturas.....	87
Figura 36	– Redução fotocatalítica de 4-NP ln k vs. 1/T: (a) g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ ; (b) g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ ; ln (k/T) vs. T (c) g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ e (d) g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂	88
Figura 37	– Efeito do pH na redução do composto 4-NP utilizando g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ (a), g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ (b).....	90
Figura 38	– Estudo cinético da redução de 4-NP (a) g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ e (b) g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ em diferentes pH.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados das regiões de transmitância da radiação IV (cm^{-1}) e atribuição de seus respectivos grupos.....	45
Tabela 2 – Estudo da decomposição térmica dos revestimentos.....	47
Tabela 3 – Superfície dos revestimentos após o teste de adesão.....	52
Tabela 4 – Brilho dos revestimentos.....	53
Tabela 5 – Testes de resistência química dos revestimentos.....	55
Tabela 6 – Eventos de degradação para g- C_3N_4 , g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ e g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$	78
Tabela 7 – Dados do estudo cinético de nanomateriais.....	85
Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos da fotorredução em diferentes temperaturas.....	89
Tabela 9 – Dados do estudo cinético dos nanomateriais em diferentes pH.....	93
Tabela 10 – Comparação da fotorredução do 4-NP de acordo com a literatura.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-n-PDP	Cardanol
3-n-PDPAI	4-[2-(3- <i>n</i> -pendacilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído
3-n-PDPBR	1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno
3-n-PDPP	5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina
3-n-PDPV	4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]-3-metoxibenzaldeído
4-AP	4-aminofenol
4-NP	4-nitrofenol
AK	Resina alquídica
ASTM	<i>American Society For Testing And Materials</i>
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CNSL	<i>Cashew Nut Shell Liquid</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-Dicianobenzoquinona
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivadas de termogravimetria
e ⁻	Elétron
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafitico
g-C ₃ N ₄ /PdP	Híbrido com <i>meso</i> -metaloporfirina de paládio
g-C ₃ N ₄ /ZnP	Híbrido com <i>meso</i> -metaloporfirina de zinco
GQMAT	Grupo de Química de Materiais Avançados
h ⁺	Vacância
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
ISO	Organização internacional de padronização
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

PCV	<i>5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-3-metoxifenil]porfirina</i>
PCV/Ak	<i>meso</i> -porfirina cardanol-vanilina e resina alquídica.
PdP	Pd(II) 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)fenil]porfirina
ppb	Partes por bilhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
R _w	Peso residual
S ₀	Estado fundamental
S ₁	Primeiro estado singlete excitado
S ₂	Segundo estado singlete excitado
TGA	Análise termogravimétrica
T _M	Temperatura máxima de perda de peso
T _{onset}	Temperaturas iniciais
T _p	Faixa de decomposição
T _R	Faixa de temperatura do evento
T _s	Índice estatístico de resistência ao calor
UB	Unidade de brilho
UFC	Universidade Federal do Ceará
UV	Ultra violeta
UV-vis	Ultra violeta visível
VOC	Compostos orgânicos voláteis
W _L	Perda de peso
ZnP	Zn(II) 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)fenil]porfirina
Zn-PCV	<i>meso</i> -porfirina cardanol-vanilina metalada com zinco
Zn-PCV/Ak	<i>meso</i> -porfirina cardanol-vanilina metalada com zinco e resina alquídica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	APLICAÇÃO EM ANTICORROSIVOS.....	26
2.1	Fundamentação teórica.....	26
2.2	Objetivos.....	30
2.2.1	Gerais.....	30
2.2.2	Específicos.....	30
2.3	Materiais e Métodos.....	31
2.3.1	Síntese da meso-porfirina e seu análogo metalado.....	31
2.3.1.1	<i>Síntese do composto 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-n-PDPBr)....</i>	31
2.3.1.2	<i>Síntese do composto 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]-3-metoxibenzaldeído (3-n-PDPV).....</i>	31
2.3.1.3	<i>Síntese do composto 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-3-metoxifenil]porfirina (PCV) e seu análogo metalado de zinco (Zn-PCV).....</i>	32
2.3.2	Preparação dos Revestimentos.....	35
2.3.3	Preparação das Placas.....	35
2.3.4	Aplicação dos Revestimentos.....	35
2.3.5	Caracterização.....	36
2.3.5.1	<i>RMN.....</i>	36
2.3.5.2	<i>UV-vis.....</i>	36
2.3.5.3	<i>FTIR.....</i>	36
2.3.5.4	<i>TGA.....</i>	36
2.3.5.5	<i>EIE.....</i>	37
2.3.5.6	<i>Névoa salina.....</i>	38
2.3.5.7	<i>Adesão.....</i>	38
2.3.5.8	<i>Medição de Brilho.....</i>	39
2.3.5.9	<i>Dureza.....</i>	39
2.3.5.10	<i>Resistência Química.....</i>	40
2.4	Resultados e discussões.....	41
2.4.1	UV-vis.....	41
2.4.2	FTIR.....	43
2.4.3	TGA.....	45

2.4.4	<i>EIE</i>	47
2.4.5	<i>Névoa salina</i>	50
2.4.6	<i>Adesão</i>	52
2.4.7	<i>Brilho</i>	53
2.4.8	<i>Dureza</i>	54
2.4.9	<i>Resistência química</i>	54
2.5	Conclusões	56
3	APLICAÇÃO NA FOTOCATÁLISE	57
3.1	Fundamentação teórica	57
3.2	Objetivos	63
3.2.1	<i>Gerais</i>	63
3.2.2	<i>Específicos</i>	63
3.3	Materiais e Métodos	64
3.3.1	<i>Síntese da meso-porfirina e seus análogos metalados</i>	64
3.3.2	<i>Síntese de nanofolhas de g-C₃N₄</i>	67
3.3.3	<i>Síntese do nanocompósito híbrido g-C₃N₄ com meso-metaloporfirina</i>	67
3.3.4	<i>Imobilização dos nanocompósitos híbridos g-C₃N₄/PdP e g-C₃N₄/ZnP em sílica</i>	68
3.3.5	Caracterização	68
3.3.5.1	<i>UV-vis</i>	68
3.3.5.2	<i>FTIR</i>	69
3.3.5.3	<i>RMN</i>	69
3.3.5.4	<i>TGA</i>	69
3.3.5.5	<i>MEV</i>	69
3.3.6	<i>Redução do 4-nitrofenol</i>	70
3.4	Resultados e discussões	72
3.4.1	<i>UV-vis</i>	72
3.4.2	<i>FTIR</i>	74
3.4.3	<i>TGA</i>	76
3.4.4	<i>MEV</i>	79
3.4.5	Redução do 4-NP	80
3.4.5.1	<i>Efeito da Temperatura</i>	85
3.4.5.2	<i>Efeito do pH</i>	89

3.5	Conclusão.....	96
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	96
5	PERSPECTIVAS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN ¹H.....	118
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE RMN ¹³C.....	122
	APÊNDICE C – RECICLAGEM DO CATALISADOR.....	124
	APÊNDICE D – RAO X DOS COMPÓSITOS IMOBILIZADOS.....	125
	APÊNDICE E – PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO.....	126

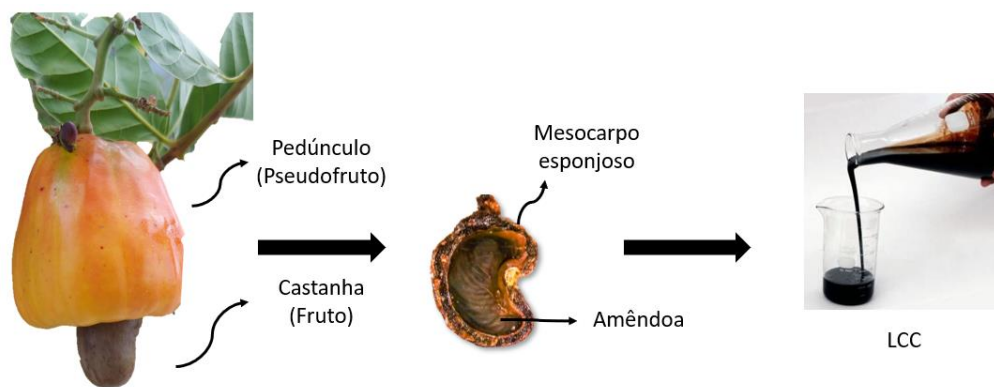
1 INTRODUÇÃO

A utilização de matérias-primas derivadas de fontes renováveis como a biomassa vem sendo bastante empregada nos últimos anos através de plantas, resíduos florestais, subproduto do agronegócio e de indústrias de papel e celulose (Freitas et al., 2021; Maximo et al., 2022). Portanto, o agronegócio brasileiro é uma fonte de matéria prima renovável e abundante, o qual integra 24,4% do Produto Interno Bruto (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada 2023), que pode ser utilizada para o desenvolvimento de novos produtos e processos.

O agronegócio do caju é destaque na economia brasileira, cujo principal produto de interesse comercial é a castanha de caju, o verdadeiro fruto do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) (Oliveira et al., 2020). A indústria de benefícios do caju iniciou-se no século XX na Índia, dominando o mercado de exportação das amêndoas por mais de 70 anos (D'Silva, 2021; Nair, 2020). O Brasil ocupa a 13ª posição com 15.456 toneladas produzidas nos mais de 400 mil hectares, dos quais 99,7% encontram-se na região Nordeste, e destes, mais da metade localiza-se no estado do Ceará (63,5%) (Brainer, 2022).

No entanto, durante o processamento do fruto do cajueiro, a castanha, é gerado um subproduto, líquido escuro, cáustico e inflamável encontrado no mesocarpo, denominado de Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) ou *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL), que representa aproximadamente 25% do peso da castanha de caju (Figura 1). O LCC é rico em monômeros fenólicos insaturados, os quais permitem inúmeras funcionalizações, dando origem a produtos que podem ser utilizados em diversas aplicações (Lomonaco; Mele; Mazzetto, 2017; Mazzetto; Lomonaco, 2009; Mele; Lomonaco; Mazzetto, 2017).

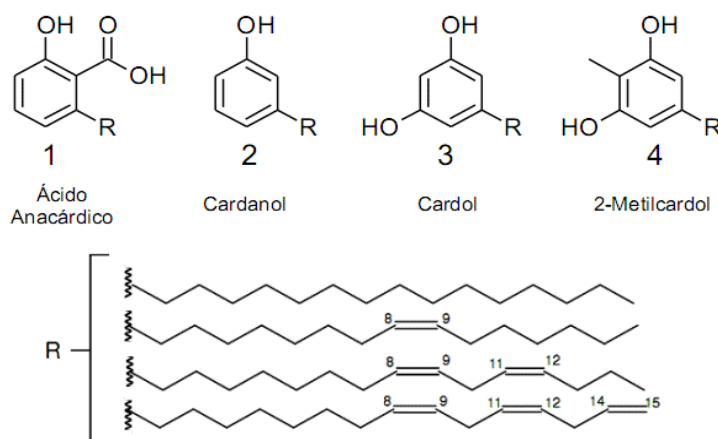
Figura 1: Caju, castanha de caju e LCC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Existem dois tipos de LCC, o natural obtido por prensagem a frio ou extração por solvente, apresentando como principal constituinte o ácido anacárdico (cerca de 70%), além de cardol (cerca de 18%), pequenas quantidades de cardanol (9%) e 2-metilcardol (3%); e o técnico, obtido durante o processo de obtenção das amêndoas, realizado em temperaturas de até 190°C o que converte o ácido anacárdico (1) em cerca de 80% de cardanol (2), através de uma reação de descarboxilação, e pequenas quantidades de ácido anacárdico (1%), 15% de cardol (3) e 4% de 2-metilcardol (4) (Figura 02) (Lima, 2020; Lomonaco; Mele; Mazzetto, 2017; Mazzetto; Lomonaco, 2009; Mele; Lomonaco; Mazzetto, 2017).

Figura 2: Principais Constituintes do LCC: (1) ácido anacárdico; (2) cardanol; (3) cardol; (4) 2-metilcardol.



Fonte: Elaborado pela autora.

Portanto, novas espécies moleculares e produtos derivados do LCC podem ser desenvolvidos com foco no interesse industrial, com vantagens como a biodegradabilidade e o baixo custo. O cardanol permite inúmeras funcionalizações em sua estrutura fenólica, sendo portanto, o mais estudado e empregado em vários setores (Kotzebue et al., 2016; Lima, 2020; Maia et al., 2015; Mele; Lomonaco; Mazzetto, 2017; Mota et al., 2017; Mota, 2016; Ribeiro et al., 2017).

No setor industrial, como por exemplo, na produção de aditivos oxidantes (Maia et al., 2015), larvicidas (Lomonaco et al., 2009), benzoxazinas (Kotzebue et al., 2016; Oliveira et al., 2017), resinas fenólicas (Da Silva et al., 2023), poliuretanos (Pereira et al., 2022), materiais híbridos nanoestruturado (Costa Junior et al., 2017) e síntese de macromoléculas (Attanasi et al., 2004; Clemente et al., 2013; Lima et al., 2021, 2019; Maia et al., 2015; Mota et al., 2017; Ribeiro et al., 2013).

A síntese de macromoléculas a partir do LCC representa uma alternativa para a

sustentabilidade, pois agrega valor a um subproduto da agroindústria. As macromoléculas são moléculas grandes e complexas que desempenham papéis fundamentais na estrutura e função de todos os organismos vivos. As porfirinas são macromoléculas da classe dos cromóforos, conhecidas pelas suas estruturas macrocíclicas, podendo ser de origem natural ou sintética (Lima, 2020; Selvaraj et al., 2023).

A descoberta das porfirinas remonta ao século XIX, quando químicos exploravam compostos coloridos encontrados na natureza, o britânico Sir William Perkin (1871) sintetizou o primeiro corante sintético, mauveína, um derivado porfirínico, marcando o início dos estudos para a obtenção de compostos semelhantes de modo sintético, abrindo caminho para futuras pesquisas sobre suas propriedades e aplicações (Floriani, 1996; Perutz, 1978; Woodland, 2016).

A partir desses estudos foi possível isolar a molécula heme, responsável pela cor vermelha do sangue presente nas células da hemoglobina. Essa descoberta foi fundamental para que os pesquisadores compreendessem como a estrutura das porfirinas permitem que elas se liguem aos átomos de ferro, cruciais para transporte de oxigênio no sangue (Casiday; Frey, 2000). A clorofila e citocromos, essenciais para a fotossíntese e a respiração respectivamente, desempenham funções análogas, uma vez que as porfirinas servem como estruturas centrais em moléculas biológicas (Volp; Stringheta; Renhe, 2009).

As macromoléculas do tipo porfirinas podem ser obtidas a partir de diversas formas, naturais ou sintéticas. As naturais, do grupo heme, podem ser obtidas de fontes como fígado bovino ou glóbulos vermelhos, uma vez que é encontrada naturalmente no sangue e tecidos animais (Charbe et al., 2022; Keum; Yoo; Jon, 2022); a clorofila encontrada em plantas verdes e algas (Sasadara et al., 2021; Tahoun et al., 2021); algumas bactérias e microrganismos que produzem moléculas semelhantes à porfirina como parte de seus processos metabólicos (Kim et al., 2021; Orlandi et al., 2022); e organismos marinhos, como esponjas marinhas e corais, são conhecidos por produzirem moléculas semelhantes à porfirina (Jesionowski et al., 2018; Larmagnat; Neuweiler, 2011). As sintéticas podem ser obtidas em laboratório através de sínteses orgânicas (Kobaisy et al., 2023), como também através da extração/síntese a partir da biomassa (Attanasi et al., 2004; Clemente, 2015; Deyab et al., 2017; Lima et al., 2021, 2019; Mota et al., 2017; Ribeiro et al., 2017; Ribeiro, 2018; Sandrino et al., 2013).

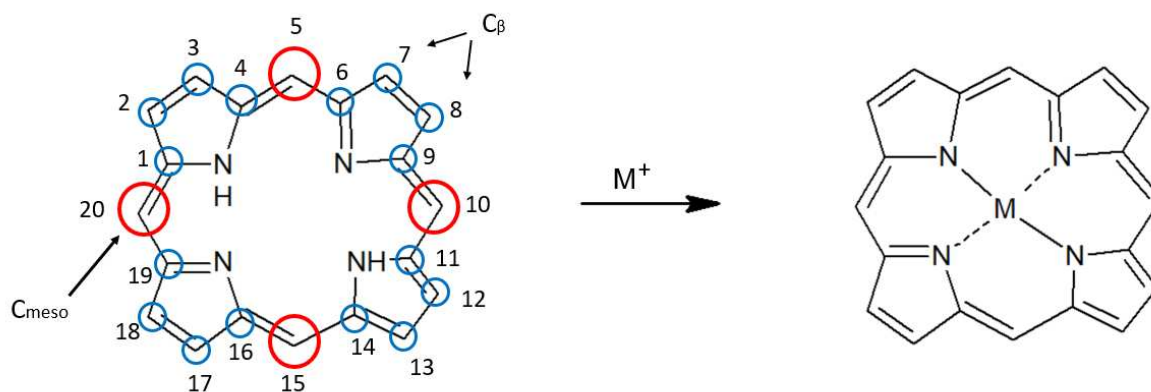
As porfirinas podem exibir diferentes variações estruturais com base na sua simetria e complexação a íons metálicos, resultando em vários tipos, por exemplo, as assimétricas (possuem uma distribuição desigual de substituintes ou grupos funcionais ao redor do macrociclo, levando-as a uma menor simetria) ou simétricas (cujos grupos funcionais ou substituintes apresentam alto grau de simetria); base livres (quando não possuem um íon

metálico coordenado ao macrociclo) ou metaladas (íon metálico encontra-se coordenado ao centro do macrociclo porfirínico) (Dąbrowski et al., 2016; Imran et al., 2018; Lima et al., 2019; Mota et al., 2017; Mota, 2016; Park et al., 2021; Ribeiro et al., 2017; Valicsek; Horváth, 2013).

Há também as porfirinas do tipo *meso* na qual sua estrutura é composta por um anel aromático macrociclo com quatro átomos de nitrogênios ligados nas subunidades do pirrol ligadas por grupamentos metínicos de forma coplanar, com um amplo sistema elétrons π deslocalizados, permitindo estabilidade química e um sistema perfeito para a coordenação de íons metálicos, melhorando propriedades elétricas e magnéticas (Lima, 2020).

Sua diferenciação estrutural deve-se aos substituintes nas posições *meso* ou β -pirrólicas do anel macrociclo, que podem ser modificados a partir da natureza e da diferença desses substituintes. Na Figura 3 podem ser observadas as posições 5, 10, 15 e 20 que se referem aos carbonos *meso*, enquanto as posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 referem-se aos carbonos nas posições β -pirrólica, o M localizado no centro representa o metal que pode ser adicionado (Attanasi et al., 2004; Clemente et al., 2013; Lima et al., 2019; Lima, 2020; Mota, 2016; Ribeiro et al., 2017).

Figura 3: Estrutura base do núcleo porfirínico livre e metalado. Carbonos *meso* – posições 5, 10, 15 e 20; Carbonos β -pirrólica – 2,3,7,8,12, 13, 17 e 18; M = metal.



Fonte: Elaborado pela autora.

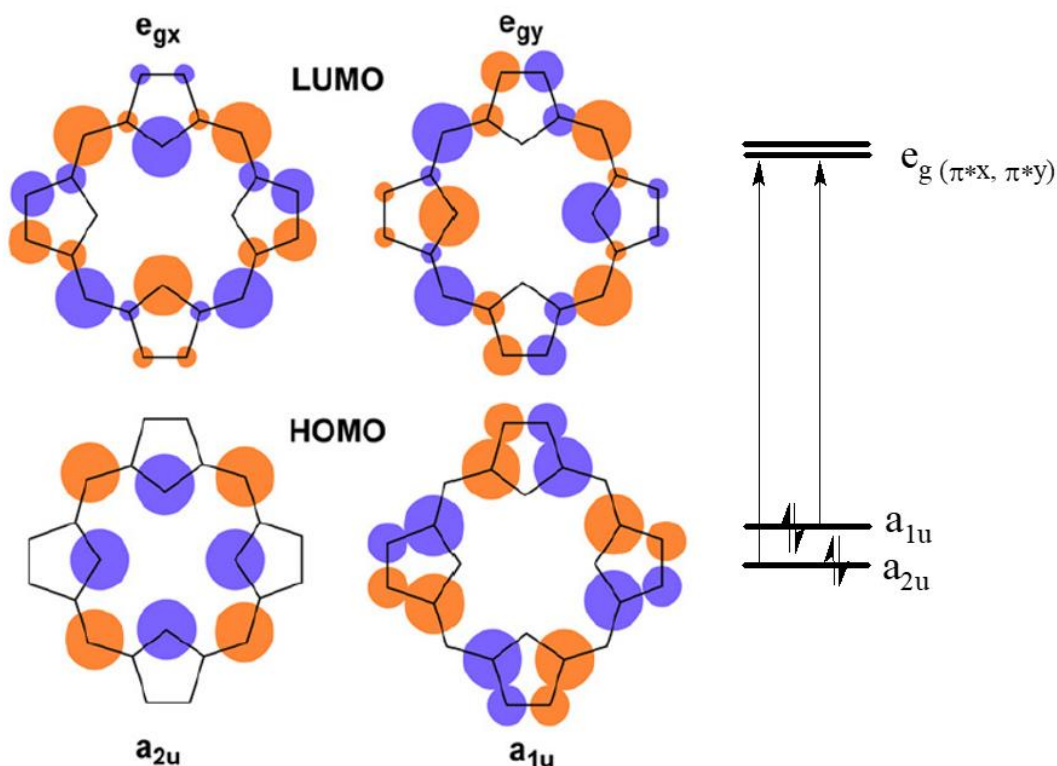
Uma das principais características dessas moléculas é sua intensa absorção na região visível do espectro eletromagnético ($\lambda = 400 - 800\text{nm}$), consequência das suas transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$), conferindo as *meso*-porfirinas base livre um conjunto de cinco bandas: uma mais intensa entre 410 e 450nm denominada de *Soret*, ou Banda B, e quatro bandas menos intensas localizadas entre 500 e 700nm, chamadas de bandas Q (Clemente et al., 2013; Lima et

al., 2021, 2019; Mota et al., 2017; Ribeiro et al., 2017; Shanu et al., 2023; Souza et al., 2021).

Segundo Gouterman (1961), as bandas de absorção das porfirinas originam-se a partir das transições dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO) denominados $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ para os de menor energia (LUMO) denominados $e_g(\pi^*)$ (Figura 4). Essas transições originam dois estados excitados, de caráter 1E_u , a mistura orbital os divide em dois níveis de energia, que dão origem ao estado 1E_u de maior energia, representado pela banda Soret no espectro, e um estado 1E_u de menor energia, originando as bandas Q (Gouterman, 1961).

Portanto, a banda Soret é atribuída à transição do estado fundamental para o segundo estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), enquanto as bandas Q são decorrentes de transições do estado fundamental para o primeiro estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) (Senge et al., 2014).

Figura 4: Representação simplificada dos orbitais da porfirina de acordo com o modelo de Gouterman.



Fonte: Adaptação Senge 2014.

Os derivados metalados das *meso*-porfirinas podem apresentar mudanças nas propriedades espectroscópicas decorrentes da perturbação no sistema de elétrons, podendo ser acompanhada de distorções de planaridade e na simetria molecular, em função do grau de liberdade dos substituintes (Lima, 2020; Mota, 2016).

A principal diferença espectroscópica entre as *meso*-porfirinas base livre e as *meso*-

metaloportirinas está no número de bandas Q. A portirina base livre possui simetria D_{2h} , no qual os orbitais HOMO são atribuídos como A_u e B_{1u} , e os orbitais LUMO são atribuídos como B_{2g} e B_{3g} , apresentando quatro bandas no espectro UV- vis, visto que a presença dos hidrogênios internos no macrociclo ligados aos nitrogênios pirrólicos geram uma diferença no momento dipolo da transição alinhados nos eixos x e y, onde cada transição Q_x e Q_y ($0 - 0$) é seguida por uma réplica vibrônica ($1 - 0$) (Dąbrowski et al., 2016; Di Natale; Paolesse; D'Amico, 2007; Nikolaou et al., 2015; Valicsek; Horváth, 2013).

Porém ao adicionar um metal ao macrociclo há um aumento de simetria ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$), uma vez que os eixos x e y agora são equivalentes devido à ausência dos hidrogênios, reduzindo, portanto, o número de bandas Q, a depender do metal que se é colocado, pois as transições ocorrerão entre orbitais degenerados (Dąbrowski et al., 2016; Di Natale; Paolesse; D'Amico, 2007; Nikolaou et al., 2015; Valicsek; Horváth, 2013).

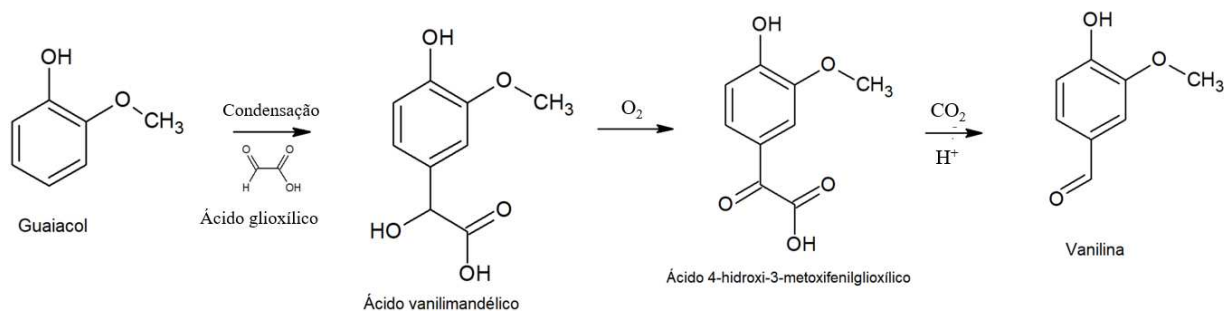
Por estas razões e por apresentarem características físicas e químicas extremamente peculiares, a comunidade científica vem desenvolvendo muitos trabalhos ao longo dos anos com o intuito de investigar e aprimorar suas propriedades (Balu et al., 2023; Chen et al., 2019; Cui et al., 2021; Deda et al., 2020; Deng et al., 2015; Deyab; Mele, 2020; El Abiad et al., 2023; Ermakova et al., 2021; Henriques et al., 2012; Jacob Karl, 1992; Kielmann; Prior; Senge, 2018; Lima et al., 2021; Paul-Roth et al., 2013; Silvestri; Fajardo; Iglesias, 2022; Wang et al., 2023; Xia et al., 2023; Xu et al., 2023; Yao et al., 2022).

No Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos (LPT) as portirinas e metaloportirinas são de origem natural, derivadas da biomassa regional, o LCC (Clemente et al., 2013; Lima et al., 2021, 2019; Mota et al., 2017; Ribeiro et al., 2017; Sandrino et al., 2013).

Uma outra possibilidade de biomassa para a síntese de macromoléculas do tipo portirinas é a lignina, que assim como o LCC também é um subproduto agroindustrial produzido em larga escala e que possui grande potencial na produção de novos materiais (De Oliveira et al., 2020).

Sua estrutura pode variar a depender da fonte vegetal utilizada para sua obtenção, idade da planta, bem como processos de extração e condições do solo. Ela é formada naturalmente através de reações de polimerização dos álcoois p-cumarílico, sinapílico e coniferílico (Menezes et al., 2021). O álcool coniferílico é o principal precursor utilizado na obtenção de matérias primas como catecol, eugenol e guaiacol, sendo este último o mais empregado no procedimento sintético para a obtenção da vanilina comercial (Figura 5) (Rawat; Kumar; Bhaskar, 2022).

Figura 5: Obtenção da Vanilina a partir do Guaiacol.



Fonte: Elaborado pela autora.

A vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído) é um dos aromatizantes com produção em escala industrial mais utilizados no mundo (Anand et al., 2019). Ela está presente nas indústrias de cosméticos, alimentos e bebidas devido ao seu odor característico associado à essência de baunilha (Olatunde et al., 2022), podendo também ser utilizada como bioconservante por apresentar características antioxidantes (Karathanos et al., 2007), antimicrobianas e antimutagênicas (Fuqua; Greenberg, 2002). No ramo farmacêutico aplica-se como matéria-prima na produção de fármacos (Levodopa, Dopamina, Papaverina, dentre outros), tendo, portanto, enorme impacto econômico (Arya et al., 2021).

A utilização da vanilina em processos sintéticos torna-se atrativa por ser um composto não tóxico, aromático e por contar com duas funções (aldeído e fenol), que podem ser quimicamente modificadas, possibilitando inúmeras funcionalizações para a obtenção de novos derivados como, por exemplo, macromoléculas do tipo porfirinas.

Derivados porfirínicos obtidos a partir da vanilina como precursor partem da reação em quantidades estequiométricas de vanilina e pirrol em meio ácido baseados nos métodos de Adler e colaboradores (Adler et al., 1967, 1968; Adler; Longo; Shergalis, 1964). Devido a presença do grupo n-butil, essas porfirinas possuem solubilidade em uma grande variedade de solventes orgânicos, tornando-as versáteis para o uso em diversas aplicações.

As características físico-químicas (absorção de luz na região do visível, emissão fluorescente na região do vermelho e uma boa estabilidade química) das porfirinas derivadas da lignina e do LCC, conferem a estas um leque de aplicações variadas, como no tratamento do câncer, através da terapia fotodinâmica (Gallardo-Villagrán et al., 2022; Pan et al., 2018), na Eletrônica com as Células Solares (Al Mogren; Ahmed; Hasanein, 2020; Momblona et al., 2022), nos Dispositivos Emissores de Luz Orgânico (Graham et al., 2011; Lima et al., 2019; Paul-Roth et al., 2013; Shahroosvand et al., 2015), e na incorporação em Filmes para aplicação em Sensores (Ermakova et al., 2021; Odai; Ito; Kamachi, 2019). Além disso, têm se mostrado

promissora em Processos Catalíticos (Fukuzumi; Nam, 2016; Halma et al., 2002; Ribeiro et al., 2017; Shokoohi; Rayati, 2022; Zhou et al., 2022b) e revestimentos anticorrosivos (Deyab et al., 2017; Deyab; Mele, 2020).

Os revestimentos anticorrosivos são essenciais para preservação e prolongamento da vida útil de infraestruturas de edificações, equipamentos industriais e vários produtos à base de metal, garantindo longevidade e segurança destes ativos, mitigando os efeitos da corrosão e reduzindo despesas de manutenções.

As medidas anticorrosivas ajudam a evitar gastos em custos diretos com reparações e substituições de componentes corroídos, bem como com custos indiretos devido ao tempo de inatividade e perda de produção, contribuindo para uma eficiência operacional, fornecendo uma vida útil prolongada, evitando a inutilização dos produtos e equipamentos prematuramente, e perdas financeiras tanto para os consumidores quanto para os fabricantes (Abdo et al., 2021; Shang et al., 2021; Bender et al., 2022; Mazumder, J. 2020; Zhang et al., 2022).

Outro benefício a ser considerado é a redução de liberação de poluentes e substâncias perigosas no meio ambiente, uma vez que os anticorrosivos podem prevenir vazamentos e derramamentos que podem prejudicar ecossistemas e fontes de água, ao protegerem contra a corrosão também apoiam a sustentabilidade ambiental (Shokri; Sanavi Fard, 2022).

Paralelamente uma outra área da Química extremamente importante é a catálise, na qual a redução de resíduos tóxicos é um processo eficiente não apenas para a sustentabilidade ambiental como também para o aumento da produtividade e economia de tempo e energia, traduzindo-se em redução de custos. A catálise atua na síntese de moléculas, proporcionando um mecanismo favorável para a formação de produtos, reduzindo a energia de ativação e aumentando a velocidade da reação (Kumar; Daw; Milstein, 2022; Martín et al., 2021; Roduner, 2014).

A catálise pode ser classificada em dois tipos: homogênea, na qual o catalisador encontra-se no mesmo estado físico dos demais participantes da reação, e heterogênea, onde o catalisador se encontra em um estado físico diferente, podendo se apresentar em seu estado natural ou suportado, sendo os suportes (alumina, sílica, óxido de titânio são os mais comuns) pouco reativos em relação ao catalisador (Nakagaki et al., 2019).

Quando se compara os tipos de catalisadores, os heterogêneos apresentam os maiores custos, já que muitos fazem uso de metais (ouro, prata, platina, paládio, cobalto, cobre etc.) (Bystrzanowska; Petkov; Tobiszewski, 2019). No entanto há a facilidade na separação destes dos demais componentes do sistema e ainda a possibilidade de sua reutilização em mais

de um ensaio catalítico, compensando os investimentos na produção e podendo ser um aliado no setor industrial (Miceli et al., 2021).

Compreender o mecanismo pelo qual um catalisador opera é essencial para projetar processos catalíticos eficientes, já que eles funcionam fornecendo uma via de reação alternativa com barreiras energéticas mais baixas, envolvendo a adsorção de reagentes na superfície do catalisador, formação de intermediários e a eventual liberação de produtos.

O estudo do comportamento dos catalisadores é fundamental para que a catálise continue a evoluir com avanços na Ciência, através do desenvolvimento de novos catalisadores melhorados, com maior seletividade e atividade para reações específicas (Ren et al., 2021; Wu et al., 2016). Além disso, os processos catalíticos verdes e sustentáveis ganham destaque à medida em que a sociedade busca alternativas mais limpas através de uma química sustentável com o intuito da redução dos danos ambientais.

As *meso*-porfirinas e seus análogos metalados vem sendo destaque na aplicação em processos catalíticos, como também na adição em revestimentos anticorrosivos, pois possuem características físico-químicas interessantes como, por exemplo, absorção de luz na região do visível, emissão fluorescente na região do vermelho e uma boa estabilidade química (Lima et al., 2021, 2019; Mota et al., 2017), mostrando-se excelentes candidatas por reunirem vários requisitos necessários, como possuírem um sistema eletrônico π estendido que lhes permitem uma forte capacidade de ligação e interação com superfícies metálicas melhorando a aderência, e por serem moléculas apolares, conferindo proteção à corrosão em revestimentos (Deyab et al., 2017; Deyab; Mele, 2020; Lokesh; De Keersmaecker; Adriaens, 2012; Vaida et al., 2017).

Neste trabalho devolveu-se a síntese e a caracterização de macromoléculas do tipo *meso*-porfirinas e, seus complexos metálicos com Zinco (Zn) e Paládio (Pd), obtidos partir do cardanol e da vanilina. A *meso*-porfirina base livre e seu análogo metalado com Zn sintetizadas a partir do cardanol e da vanilina foram aplicados em revestimentos anticorrosivos, pela incorporação das macromoléculas em resinas alquídicas; e na fotocatalise heterogênea, através da obtenção de um composto híbrido entre as *meso*-metaloporfirinas (Zn e Pd), derivadas do cardanol, e o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄).

2 APLICAÇÃO EM ANTICORROSIVOS

2.1 Fundamentação Teórica

O aço é um material que apresenta diversas propriedades estruturais e mecânicas que permite ser utilizado amplamente na engenharia (Caprili et al., 2022), porém ao permanecer exposto ao intemperismo do meio ambiente pode ser afetado pela corrosão, comprometendo sua integridade (Abdo et al., 2021; Shang et al., 2021). A corrosão é um problema que afeta desde as indústrias até o cidadão comum, reduzindo a vida útil de equipamentos e seu funcionamento, pondo em risco a vida de seus usuários e causando prejuízos até mesmo à economia devido os custos de manutenção (Mazumder, J. 2020). Segundo a *National Association of Corrosion Engineers* (2024) 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, ou duas vezes o PIB do Brasil, são utilizados para reparos e manutenções de peças danificadas devido à corrosão.

As principais causas da corrosão podem ser divididas em fatores mecânicos, químicos e ambientais. Os mecânicos podem ser a abrasão ou fricção que removem os revestimentos, expondo o metal ao ambiente corrosivo (Lazorenko; Kasprzhitskii; Nazdracheva, 2021). Os fatores químicos podem ser, os contaminantes químicos, como compostos de enxofre, sulfetos e emissões industriais, que atuam como agentes agressivos, causando corrosão localizada e mais severa; ácidos e bases, uma vez que estes dissolvem revestimentos protetores e camadas superficiais dos metais tornando-os suscetíveis à corrosão; reações galvânicas, onde o metal mais anódico corrói mais rapidamente, agindo como ânodo de sacrifício, enquanto o metal mais catódico permanece protegido; e impurezas ou composição da liga as quais podem influenciar na sua resistência à corrosão de forma a aumentar ou reduzir a suscetibilidade desse material à corrosão (Mainier, B. et al., 2015; Lazorenko; Kasprzhitskii; Nazdracheva, 2021; Saji, 2020).

Os fatores ambientais são associados a presença de bactérias, fungos e algas, que podem produzir substâncias corrosivas ou promover o acúmulo de produtos químicos na superfície do metal; elevadas temperaturas pois, podem promover a dissolução de camadas superficiais protetoras e aumentar a reatividade dos materiais com o meio ambiente, visto que fornece energia adicional para que ocorram as reações químicas; umidade e oxigênio, uma vez que a primeira pode atuar como eletrólito facilitando o movimento de elétrons entre o metal e o íon, que reagem quimicamente na presença de oxigênio com as superfícies metálicas, formando óxidos que enfraquecem e degradam o material; e os sais, ácidos e bases presentes

no meio ambiente, pois estes agem como eletrólitos conduzindo a eletricidade através de movimentos iônicos (Khan et al., 2023; Koushik et al., 2021; Li et al., 2023; Sun et al., 2019).

O intuito de inibir a corrosão antes que ela ocorra tem sido utilizado há muito tempo, e compreender as suas causas é essencial para o desenvolvimento de táticas para prevenir ou mitigar os seus efeitos, desencadeada por fatores ambientais (Bender et al., 2022; Zhang et al., 2022). Algumas estratégias utilizadas para evitar a deterioração dos metais e retardar o processo corrosivo são elas: a galvanoplastia (Barbosa et al., 2022), a cromatização (Laut et al., 2022), a anodização (Bianchin et al., 2020), a utilização de ânodo de sacrifício (Farh; Ben Seghier; Zayed, 2023), a proteção catódica (Liduino et al., 2021; Zadeh et al., 2021), inibidores de corrosão (Sayed et al., 2023; Ashmawy et al., 2023; Cheng et al., 2021; Vasques, 2016; Vasques et al., 2021; Selim et al., 2024a, 2024b; Alanazi 2024), e revestimentos anticorrosivos (Lazorenko; Kasprzhitskii; Nazdracheva, 2021; Da Silva et al., 2022; Deyab et al., 2017; Diógenes et al., 2021; Alanazi et al., 2023).

Em relação a este último, destacam-se o uso de revestimentos orgânicos, devido sua capacidade de isolar e proteger das espécies corrosivas, prolongando a vida útil do metal através de uma barreira física impedindo que o oxigênio, a água e íons atuem sobre as estruturas metálicas (Manoli et al., 2019).

Os revestimentos orgânicos são compostos geralmente por um pigmento e por um aglutinante (resina); a resina fornece propriedades uniformes de transporte, aderência ao revestimento, e atua como agente de suspensão para o pigmento; enquanto o pigmento adiciona cor à resina (Deyab et al., 2017; Deyab; Mele, 2020). Os sistemas de revestimentos orgânicos fabricados com resinas alquídicas destacaram-se por terem boa resistência ao calor, excelente brilho e baixo custo (Chardon et al., 2021; Ifijen et al., 2022; Manoli et al., 2019).

A resina alquídica foi sintetizada pela primeira vez na década de 1920, em um processo utilizando anidrido ftálico, glicerol e ácidos graxos em uma reação conhecida como poliesterificação, onde os polióis (como o glicerol) reagiram com ácidos polibásicos (anidrido ftálico) (Hofland, 2012). O objetivo principal era criar uma resina sintética que combinasse as vantagens das tintas à base de óleo com as propriedades de secagem rápida das lacas de nitrocelulose (Athawale; Nimbalkar, 2011). O resultado foi um polímero que exibiu excelentes propriedades (brilho intenso, secagem rápida em comparação as tintas à base de óleo, e resistência ao calor) para uso em tintas e revestimentos (Chardon et al., 2021).

Na década de 1930 as resinas alquídicas já eram amplamente utilizadas em diversas aplicações, e com o passar dos anos a pesquisa e o desenvolvimento aperfeiçoaram os processos de produção, permitindo o desenvolvimento de formulações ecologicamente corretas e com

baixo teor de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) para atender aos padrões e as regulamentações ambientais modernas, vindo a tornar-se um componente vital na indústria de tintas e revestimentos (Athawale; Nimbalkar, 2011; Hofland, 2012).

Hoje, as resinas alquídicas são utilizadas em uma ampla gama de aplicações, incluindo tintas arquitetônicas (Dizman; Cerrahoğlu Kaçakgil, 2023), revestimentos industriais (Rodríguez-Tobías et al., 2024), acabamentos automotivos (Zięba-Palus, 2020) e revestimentos de madeira (Armingier et al., 2020; Ersoy et al., 2021). Sua versatilidade, durabilidade e facilidade de uso as tornam uma referência no mundo dos revestimentos e acabamentos, porém possuem algumas limitações, como a alta permeabilidade, permitindo que o trânsito de íons atinja o metal e cause corrosão (Deyab; Mele, 2020), e a baixa adesão, o que prejudica sua aplicação como revestimentos protetores (Deyab et al., 2017).

Por isso, busca-se alternativas para aumentar a eficiência de proteção de resinas alquídicas contra a corrosão, diminuindo a porosidade e melhorando a adesão dos filmes (Alanazi et al., 2023; Ashmawy et al., 2023; Sayed et al., 2023; Chardon et al., 2021; Deyab; Mele, 2020; Elfadel et al., 2023). A formulação através do acréscimo de partículas orgânicas e inorgânicas são alguns dos estudos desenvolvidos na melhoria da eficiência desses revestimentos orgânicos (Alangari; Al Juhaiman; Mekhamer, 2023; Deyab et al., 2017; Deyab; Mele, 2020).

Essa adição de compostos químicos é uma forma de melhorar as limitações das resinas (Grafov; Kazansky, 2020; Segneanu et al., 2012), e as macromoléculas do tipo porfirinas podem atuar reduzindo as taxas de corrosão ao formar uma película química estável e protetora em superfícies metálicas promovendo forte adesão ao substrato e diminuindo a permeabilidade de agentes corrosivos ao reduzir a porosidade da resina alquídica (Deyab et al., 2017; Lokesh; De Keersmaecker; Adriaens, 2012; Vaida et al., 2017).

Para alcançar um equilíbrio químico estável e com bom desempenho, optou-se por utilizar as porfirinas com um metal central em sua cavidade, o zinco por apresentar um potencial de ionização moderado, que promove interação eficiente com estruturas de porfirina, facilita a formação de uma película protetora estável e durável na superfície metálica (Büchner et al., 2021; Deyab et al., 2017; Deyab; Mele, 2020a; Nikoloudakis et al., 2021).

O uso de produtos naturais como agentes anticorrosivos em superfícies metálicas tem ganhado atenção por sua sustentabilidade e potencial ecologicamente correto. Substâncias naturais como extratos de plantas e compostos fenólicos podem inibir efetivamente a corrosão, formando camadas protetoras ou melhorando as propriedades do revestimento. Essa abordagem reduz a dependência de materiais sintéticos, promovendo alternativas renováveis e

biodegradáveis e se alinha com práticas sustentáveis no desenvolvimento de tecnologia de proteção contra corrosão (Ahmed; Amin; Mohamed, 2024; Alanazi et al., 2024; Yadav et al., 2024).

Portanto, esse trabalho consistiu na síntese e caracterização de uma *meso*-porfirina e seu derivado metalado de zinco, derivado de cardanol e vanilina, com o intuito de incorporar esses produtos em resinas alquídicas para uso como agentes anticorrosivos. Ao aprimorar as resinas alquídicas com esses compostos, o estudo teve como objetivo melhorar suas propriedades protetoras, reduzir a porosidade do filme e aumentar a adesão, prolongando a vida útil das estruturas de aço e minimizando as perdas econômicas causadas pela corrosão.

2.2 Objetivos

2.2.1 Gerais

Sintetizar e caracterizar uma *meso*-porfirina e seu derivado *meso*-metaloporfirínico de zinco a partir do cardanol e da Vanilina, visando a incorporação desses compostos em resinas alquídicas para aplicação como agente anticorrosivo.

2.2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar (RMN, FTIR, UV-vis) uma nova *meso*-porfirina e seu análogo metalado a partir do cardanol e da vanilina;
- Incorporar a *meso*-porfirina e a *meso*-metaloporfirina de zinco em resinas alquídicas;
- Revestir placas de aço-carbono com a *meso*-porfirina e a Zn-porfirina incorporadas em resinas alquídicas;
- Avaliar o comportamento térmico dos revestimentos (TGA);
- Avaliar adesão, brilho, dureza e resistência química dos revestimentos;
- Avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos através dos ensaios de impedância eletroquímica e névoa salina.

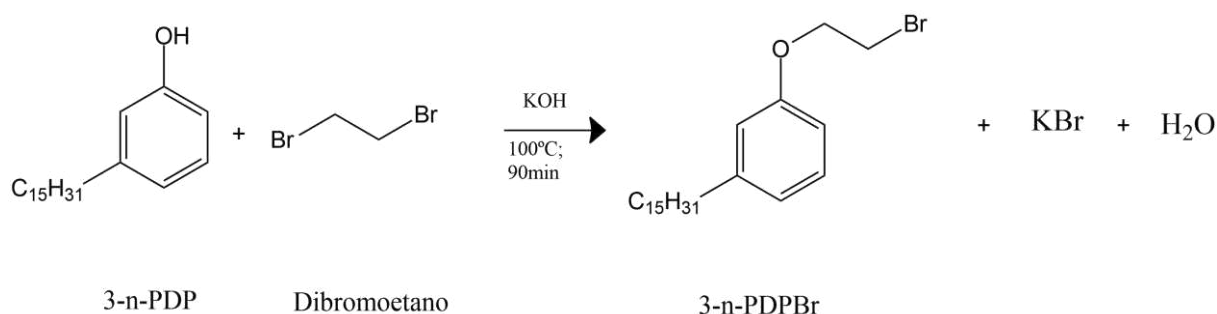
2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Síntese da meso-porfirina e seu análogo metalado

2.3.1.1 Síntese do composto 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-n-PDPBr)

A síntese foi realizada conforme descrito anteriormente na literatura com adaptações (Attanasi et al., 2004; Lima et al., 2021, 2019). O cardanol (3-n-pentadecilfenol, 3-n-PDP) (0,0013mol) foi submetido a uma reação com 15mL de dibromoetano ($C_2H_6Br_2$) e hidróxido de potássio (KOH) (0,0356mol), a uma temperatura de 100°C por 90 minutos para produzir o composto 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-n-PDPBr). A purificação foi realizada por meio de recristalização utilizando metanol, obtendo-se um sólido branco com rendimento de 70% (Figura 6).

Figura 6: Esquema de reação da síntese do composto 3-nPDPBr.



Fonte: Elaborado pela autora.

RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,9 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz, CH_3), 1,3 (s, 24H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,7 (m, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,7 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 3,7 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{Br}-\text{CH}_2$), 4,2 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6,7-7,3 (4H, $\text{Ph}-\text{H}$).

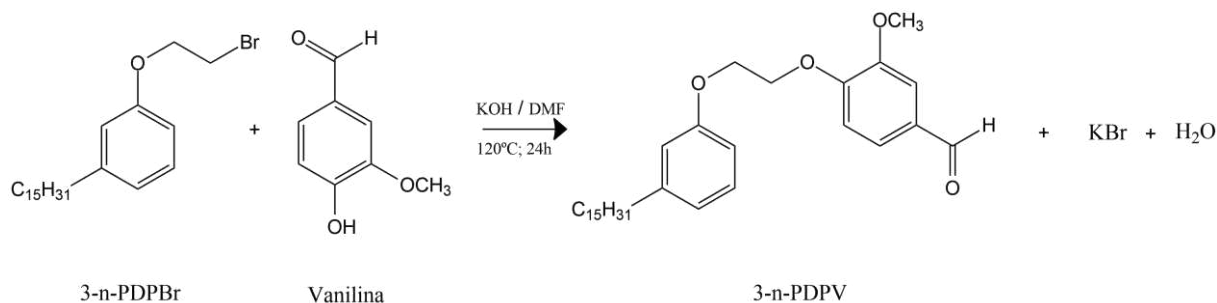
FTIR: cm^{-1} : 2922, 2852, 1603, 1584, 1487, 1447, 1255, 1157, 1024, 874.

2.3.1.2 Síntese do composto 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]-3-metoxibenzaldeído (3-n-PDPV)

O composto 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]-3-metoxibenzaldeído (3-n-PDPV) foi obtido ao reagir o composto 3-n-PDPBr (0,0044 mol) com Vanilina (0,0044 mol) em meio a N-N-dimetilformamida (DMF) (20mL) utilizando KOH (0,0131mol), sob agitação e aquecimento (120°C) constantes por 24h. Após ser purificado por meio de recristalização utilizando metanol,

obteve-se um rendimento de 65% (Figura 7).

Figura 7: Esquema de reação do composto 3-n-PDPV.



Fonte: Elaborado pela autora.

RMN ¹H: δ , ppm 9.86 (s, 1H, CHO), 7.46 – 6.75 (m, 7H, Ph-H), 4.47 (dd, 2H, $J = 5,4$ Hz e 1,2 Hz, Ph-O-CH₂), 4.40 (dd, 2H, $J = 5,4$ Hz e 1,2 Hz, Ph-O-CH₂), 3.92 (s, 3H, O-CH₃), 2.57 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz, Ph-CH₂), 1.60 (m, 2H, Ph-CH₂-CH₂), 1.28 (s, 24H, CH₂-(CH₂)₁₂-CH₃), 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz, CH₃).

RMN ¹³C: δ , ppm 190.98, 158.80, 154.05, 150.45, 145.01, 130.93, 129.47, 126.59, 121.71, 121.37, 115.28, 112.71, 111.97, 110.18, 68.03, 66.47, 55.46, 36.24, 32.15, 31.56, 29.90, 29.74, 29.57, 29.28, 22.89, 14.29).

FTIR: 2952, 2912, 1685, 1606, 1463, 1400, 1280, 1170, 970.

2.3.1.3 Síntese do composto 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-3-metoxifenil]porfirina (PCV) e seu análogo metalado de zinco (Zn-PCV)

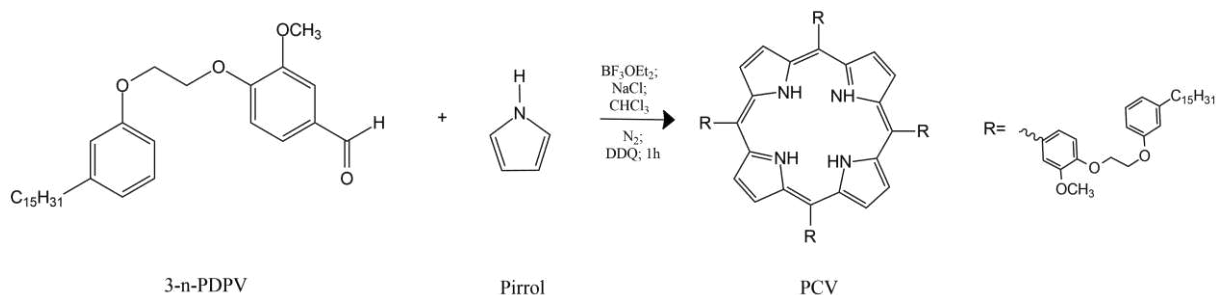
A obtenção do ligante 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-3-metoxifenil]porfirina (PCV) foi baseada em procedimentos descritos na literatura, com modificações (Lima *et. al.* 2021), utilizando como solvente 98mL de clorofórmio (CHCl₃) estabilizado com 0,8% de etanol (C₂H₅OH), em um balão de 250mL, após 5 minutos de agitação adicionou-se cloreto de sódio (NaCl) (0,0031mol) e 1,5g de 3-n-PDPV sob atmosfera de N₂, após 15min foi adicionado 130 μ L de BF₃·OEt₂ (0,0031mol) e aguardou 5min para então adicionar 226 μ L de C₄H₅N (0,0031mol), a qual mistura reacional tomou uma coloração alaranjada, após 15min adicionou-se 2,3-Dicloro-5,6-Dicianobenzoquinona (DDQ) (0,0031mol), adquirindo, portanto, uma coloração verde-escura, e então retirou-se o gás N₂.

O sistema permaneceu sob agitação constante por mais 1 hora, sendo monitorado por Cromatografia de Camada Delgada (CCD), utilizando CHCl_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (90:10 v/v) como eluente, observando o desaparecimento da mancha referente ao composto 3-n-PDPV, através de lâmpada UV e o surgimento de uma mancha colorida (verde) referente ao composto PCV. Ao fim do período reacional realizou-se uma filtração para remoção do excesso de sal e removeu o solvente por pressão reduzida.

O produto reacional foi submetido a um pré-tratamento pela adição de 100mL de uma mistura de N,N-dimetilformamida (DMF) e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96:4 v/v), agitado manualmente, até a obtenção de uma solução preta com o material não dissolvido em suspensão. A mistura foi submetida a uma filtração simples obtendo um sólido escuro com traços púrpura sobre a superfície do funil, sendo submetido a sucessivas lavagens com água destilada e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

A purificação foi realizada em coluna cromatográfica de sílica gel 60 ($\phi = 50\text{mm}$ de diâmetro e 35cm de altura da camada de sílica) utilizando CHCl_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (90:10 v/v) como eluente, obtendo assim o composto desejado, uma solução de coloração púrpura com rendimento de 59% (Figura 8).

Figura 8: Esquema de reação do composto PCV.



Fonte: Elaborado pela autora.

RMN ^1H : δ , ppm 8.91 (s, 8H, β -pirrólicos), 7.79 – 6.92 (m, 28H, Ph-H), 4.68 (t, 8H, $J = 4.8$ Hz, Ph-O-CH₂), 4.56 (t, 8H, $J = 4.8$ Hz, Ph-O-CH₂), 3.97 (s, 12H, Ph-OCH₃), 2.63 (t, 8H, $J = 7.8$ Hz, Ph-CH₂), 1.67 – 1.63 (m, 8H, Ph-CH₂-CH₂), 1.26 (s, 96H, CH₂(CH₂)₁₂CH₃), 0.87 (t, 12H, $J = 6.8$ Hz, CH₃), -2.72 (s, 2H, NH).

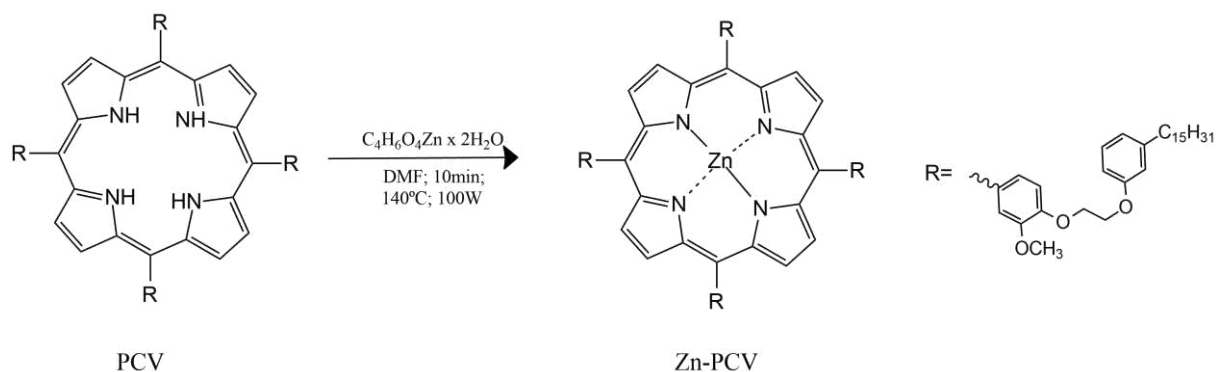
RMN ^{13}C : δ , ppm 159.12, 148.54, 148.23, 154.02, 136.02, 129.47, 127.74, 120.04, 115.44, 112.09, 68.45, 66.95, 56.30, 36.34, 32.14, 31.62, 29.90, 29.62, 29.47, 29.41, 29.26, 22.89, 14.32).

FTIR: 3320, 2916, 2848, 1685, 1605, 1505, 1400, 1254, 1230, 01248, 1170, 975.

UV-Vis: 421, 515, 556, 592, 650.

O procedimento para a síntese do análogo metalado constituiu na mistura reacional de PCV (0,0005 mol) com excesso (10x) de Acetato de Zinco ($C_4H_6O_4Zn \times 2H_2O$) (0,005 mol) em 20mL de DMF, mantida em refluxo sob irradiação de micro-ondas com potência ajustada para 100W, agitação constante e pressão ambiente. A temperatura foi programada para aumentar a partir da temperatura ambiente até 140°C em um período de 2min, e mantida na temperatura estabelecida por 10min, totalizando um tempo reacional de 12min. Após arrefecimento foi realizada uma partição líquido-líquido utilizando $CHCl_3$ (30 mL) e água destilada (100 mL) a fim de remover o excesso de sal. A camada contendo $CHCl_3$ foi seca em sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e concentrada a pressão reduzida para a completa remoção do solvente. O produto obtido foi purificado por análise cromatográfica em coluna aberta com clorofórmio e etanol (90:10) como eluentes (rendimento de 86%) (Figura 9).

Figura 9: Esquema de reação do composto Zn-PCV.



Fonte: Elaborado pela autora.

RMN 1H : δ , ppm 9.01 (s, 8H, β -pirrólicos), 7.79 – 6.84 (m, 28H, Ph-H), 4.69 (t, 8H, $J = 5.1$ Hz, Ph-O-CH₂), 4.57 (t, 8H, $J = 5.1$ Hz, Ph-O-CH₂), 3.95 (s, 12H, Ph-OCH₃), 2.63 (t, 8H, $J = 7.6$ Hz, Ph-CH₂), 1.67 – 0.85 (m, 8H, Ph-CH₂-CH₂), 1.24 (s, 96H, CH₂(CH₂)₁₂CH₃), 0.86 (t, 12H, $J = 6.8$ Hz, CH₃).

RMN ^{13}C : δ , ppm 159.12, 150.75, 148.36, 148.09, 136.64, 129.50, 121.60, 121.06, 115.42, 112.08, 68.44, 66.95, 55.54, 36.33, 32.14, 31.62, 29.90, 29.63, 29.40, 29.28, 28.83, 22.89, 14.13).

FTIR: 2915, 2847, 1685, 1600, 1505, 1400, 1368, 1348, 1254, 1248, 1170, 996.

UV-vis: 415, 550, 590.

2.3.2 Preparação dos Revestimentos

A *meso*-porfirina e seu análogo metalado foram incorporados à resina alquídica seguindo a metodologia descrita em trabalhos anteriores (Deyab et al., 2017, 2018) com modificações. Utilizou-se 1% (m/m) de PCV, Manganês (2% (m/m)) e Cálcio (2% (m/m)) como agentes secantes em relação à resina, também foi utilizado o solvente tolueno ($C_6H_5CH_3$) numa proporção de 50% (m/m) em relação à resina alquídica para completa homogeneização do revestimento. O mesmo procedimento foi realizado para Zn-PCV.

2.3.3 Preparação das Placas

Foram utilizadas como substrato metálico chapas de aço carbono (SAE 1020) com dimensões: 15 cm × 10 cm × 0,3 cm. Elas passaram por um processo de limpeza através de jateamento abrasivo com granalha de aço para remoção de resíduos de óxido. Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho de acetona para remoção de eventuais contaminantes antes da aplicação do revestimento, de acordo com a norma ASTM D609.

2.3.4 Aplicação dos Revestimentos

A polimerização do revestimento ocorre através da aplicação de duas camadas de material sobre a superfície do aço utilizando um aplicador em espiral, garantindo uniformidade. Esta metodologia foi aplicada a todos os sistemas em estudo, incluindo resina alquídica pura (branco), resina alquídica com *meso*-porfirina (PCV/Ak) e resina alquídica com o análogo metalado zinco-porfirina (Zn-PCV/Ak) e foram realizadas em triplicata.

Após a aplicação, o filme passa por um processo de cura típico das resinas alquídicas, que geralmente envolve reações de secagem oxidativa em temperatura ambiente. Esse mecanismo é desencadeado pela oxidação das ligações insaturadas presentes na estrutura da resina alquídica, facilitando as reações de reticulação que solidificam o revestimento, transformando-o em uma camada protetora contínua aderida à superfície do metal. Assim, a

polimerização resulta na formação de uma matriz reticulada que é resistente e eficaz para proteção contra corrosão.

A espessura do revestimento foi medida de acordo com as normas ASTM D7091 usando um dispositivo PosiTector® 6000. A espessura média obtida foi de $75 \mu\text{m} \pm 13,0 \mu\text{m}$ para branco, $77 \mu\text{m} \pm 17,4 \mu\text{m}$ para PCV/Ak, e $81,4 \mu\text{m} \pm 25,2 \mu\text{m}$ para Zn-PCV/Ak. Essa variação na espessura reflete a interação entre a resina base e os aditivos incorporados, influenciando a formação final do filme.

2.3.5 Caracterização

2.3.5.1 RMN

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro BRUKER avance DPX, operando em frequência de 300 MHz para o ^1H e 75 MHz para o ^{13}C utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente na diluição das amostras.

2.3.5.2 UV-vis

A Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em clorofórmio à temperatura ambiente com um espectrofotômetro *Varian*, modelo *Cary 5000*, usando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

2.3.5.3 FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectrômetro *Perkin Elmer* modelo FTIR/NIR Frontier, usando um ATR com superfície de cristal de ZnSe na faixa de número de onda de $4000\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ e leitura realizada com 64 *scans*.

2.3.5.4 TGA

O comportamento térmico das porfirinas e dos revestimentos curados foram

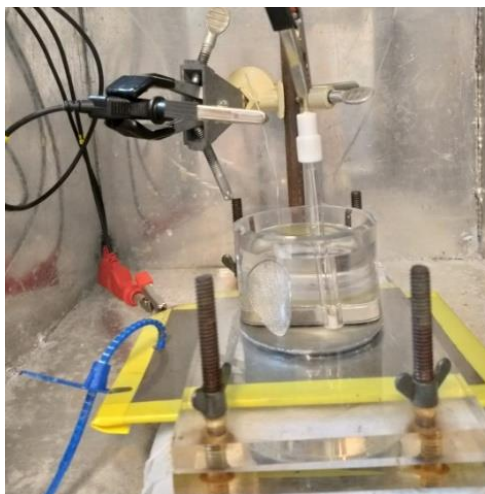
estudados por Análise Termogravimétrica (TGA, *Mettler-Toledo* TGA/SDTA851e). Para a análise, 5 mg de cada revestimento foram adicionados a um cadinho de alumina; as amostras foram submetidas a um programa de aquecimento, no qual a temperatura variou de 30 a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera de N₂ com uma purga de 50 mL/min.

2.3.5.5 EIE

A técnica Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi utilizada para verificar o comportamento eletroquímico do substrato metálico revestido. Os testes foram realizados em triplicatas em um potenciostato/galvanostato (*Autolab*, modelo PGSTAT302N) e os dados foram lidos no software NOVA 2.1. Uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos foi utilizada nas medições, sendo eles: I - Eletrodo de referência: Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(aq) (KCl saturado); II - Contra-eletrodo: placa de platina; e III - Eletrodo de trabalho: substratos metálicos de aço carbono revestidos com porfirinas incorporadas a resinas alquídicas.

A solução de NaCl a 3,5% p/v à temperatura ambiente foi utilizada como eletrólito, e a área dos eletrodos de trabalho em contato com ela foi delimitada pela célula de acrílico (Figura 10) que compôs a célula eletroquímica com área correspondente a 19,6 cm². Um distúrbio do potencial senoidal de 15 mV foi aplicado na faixa de frequência de 10⁵ Hz a 6 x 10⁻³ Hz. As medidas de EIS foram realizadas após 0,5h de potencial de circuito aberto em eletrólito NaCl 3,5% p/v. As medidas foram realizadas nos seguintes tempos de imersão: 0,5 (branco), 24, 48, 72 e 96h.

Figura 10: Ensaio de impedância eletroquímica.

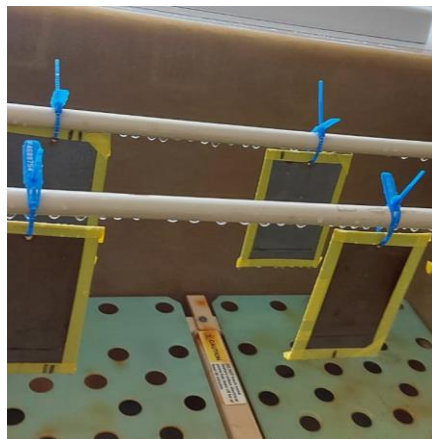


Fonte: Elaborado pela autora.

2.3.5.6 Névoa Salina

Para o ensaio na câmara de névoa salina (ASTM B117), uma incisão de 50 mm paralela à menor dimensão foi intencionalmente feita na face inferior das amostras para observar durante o ensaio o progresso da corrosão sob o filme, a formação de bolhas e a perda de aderência durante o ensaio, bem como as bordas e o dorso das amostras revestidas foram protegidos. O ensaio foi realizado em triplicata no equipamento Q-FOG câmara cíclica de corrosão da Q-Lab (modelo Q-FOG/CCT1100), com ciclos de 24 horas à temperatura interna de 35 ± 2 °C e neblina com concentração de 5% p/v de NaCl (Figura 11). Ao final de cada ciclo, a degradação dos materiais foi monitorada através da EIE, totalizando 4 ciclos.

Figura 11: Ensaio de névoa salina.

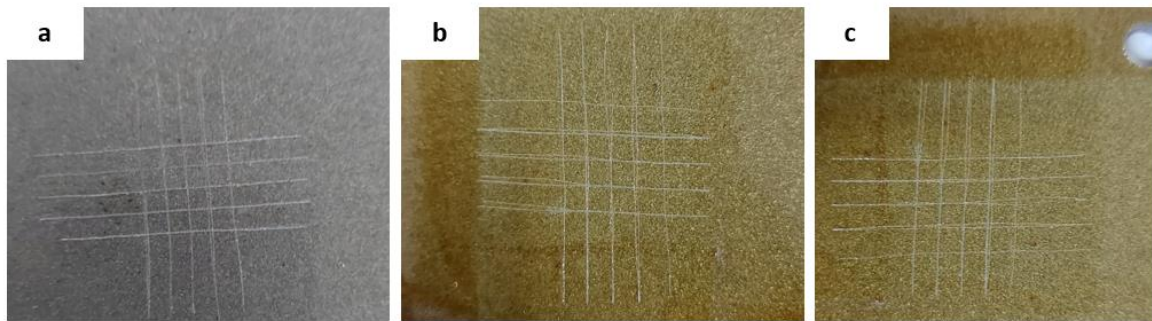


Fonte: Elaborado pela autora.

2.3.5.7 Adesão

A aderência entre o revestimento e o substrato metálico foi analisada pelo ensaio de fita com corte em grade, de acordo com a norma ASTM D3359-09, em triplicata, devido as médias de espessura inferiores a 125 μ m. A verificação da aderência dos revestimentos foi analisada por meio de seis cortes cruzados em formato de grade em ângulo de 90° e espaçamento de 2mm entre eles (Figura 12), utilizando-se um dispositivo popularmente conhecido como "garra de gato". Após o traçado, uma fita fibrosa (3M *Scotch*) foi firmemente aplicada sobre a área cruzada do revestimento, friccionando-se com uma borracha e deixada em repouso por aproximadamente 90 min, retirando-a com um único movimento em um ângulo de 180°.

Figura 12: Teste de adesão: (a) resina alquídica; (b) PCV/Ak; (c) Zn-PCV/Ak.



Fonte: Elaborado pela autora.

2.3.5.8 Medição de Brilho

O teste a fim de verificar a capacidade da superfície de refletir a luz foi realizado em conformidade com a ASTM D523 utilizando o equipamento *Gloss Meter Instruments T&M60* e classificado seguindo a norma ISO 4628-1.

2.3.5.9 Dureza

Ensaio de dureza tipo lápis para determinação da dureza do revestimento de grafite foram realizados de acordo com a norma ASTM D3363-05. Para a realização do teste de dureza, o lápis foi primeiramente apontado abaixo de um ângulo de 90°. Em seguida, posicionou a chapa de aço carbono revestida com substrato em uma superfície plana e horizontal. A extremidade do lápis foi conectada a um durômetro portátil TKB *Erichsen Instruments*, colocada sobre o revestimento em um ângulo de 45° e movida na direção oposta à do operador.

Após o deslocamento, a área riscada foi higienizada com um pedaço de algodão, verificando se a marca de grafite foi removida. Se ele permaneceu e causou deformação tangível, isso indica que o revestimento tem uma dureza menor do que o grafite usado.

Os testes eram iniciados com as pontas de lápis mais macias, caso não fosse observado nenhum sinal de dano, o teste era repetido com um lápis mais resistente, seguindo a escala de dureza:

$$6B < 5B < 4B < 3B < 2B < B < HB < F < H < 2H < 3H < 4H < 5H < 6H.$$

2.3.5.10 Resistência Química

A resistência química da resina foi avaliada por meio de ensaio baseado na norma ASTM D1308, utilizando o método de *spot test* (teste pontual). Três soluções foram selecionadas para o teste: ácido clorídrico (HCl) a 37,2% [m/m], hidróxido de sódio (NaOH) a 50% [m/v] e aguarrás, representando respectivamente um agente ácido, um agente básico e um solvente orgânico. Cada substância foi aplicada em pequenas gotas sobre a superfície previamente curada da resina, sendo as áreas de contato cobertas com vidro de relógio para evitar evaporação e garantir o contato contínuo. As amostras permaneceram em exposição em intervalos de 1 hora, ao final do qual os reagentes foram removidos, e as superfícies limpas com cuidado.

Após o tempo de exposição, as áreas tratadas foram inspecionadas visualmente quanto a alterações como perda de brilho, mudança de cor, amolecimento, formação de bolhas ou fissuras, caso não apresentassem nenhuma alteração as placas revestidas eram novamente submetidas ao teste. A avaliação foi conduzida em ambiente controlado, e os resultados registrados de forma qualitativa, permitindo identificar a compatibilidade da resina com os agentes testados.

2.4 Resultados e Discussões

As *meso*-porfirinas e seu análogo metalado de zinco sintetizadas neste trabalho a partir do cardanol (constituente majoritário do LCC) e da vanilina (derivada da Lignina) foram caracterizadas por um conjunto de técnicas experimentais que confirmam sua pureza. Os resultados de sua caracterização, bem como os resultados relativos à sua ação anticorrosiva serão apresentados a seguir.

2.4.1 UV-Vis

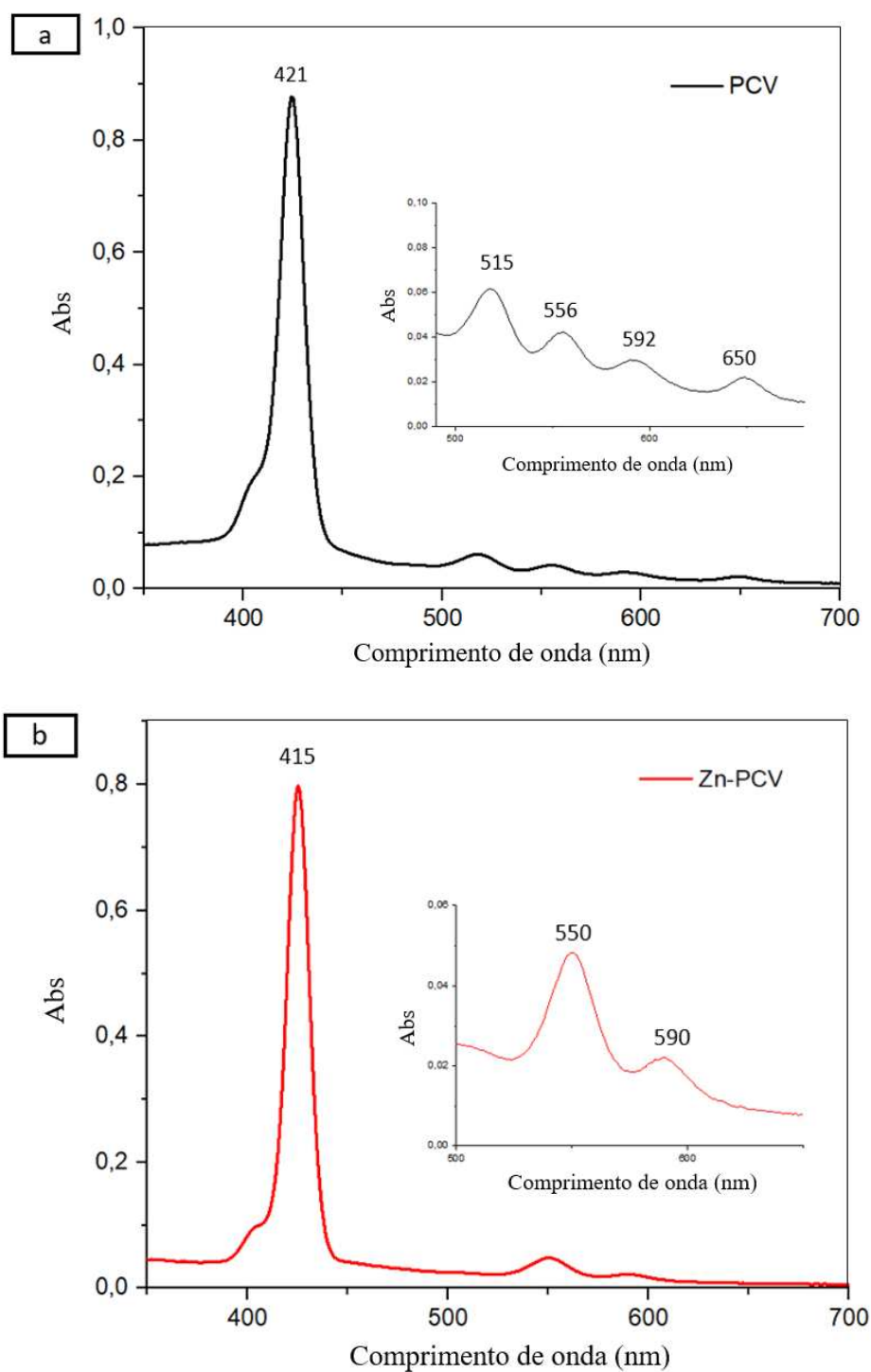
As *meso*-porfirinas são estruturas que possuem uma intensa coloração, com elevado coeficiente de absorvidade molar, resultando em um espectro de absorção característico, fundamental para a caracterização destas e dos seus derivados metalados. A banda Soret é a mais intensa, encontrada em todos os macrociclos tetrapirrólicos, e sua intensidade, posição e número de bandas são função direta da substituição nas posições do anel, do metal empregado e de torções moleculares (Gouterman, 1961).

Essa classe de compostos possui comportamento eletrônico descrito pelo modelo dos quatro orbitais de Gouterman (1961) devido as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ conjugadas do anel aromático porfirínico, uma vez que essas transições ocorrem entre dois orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO), $[a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)]$, para dois orbitais degenerados desocupados de menor energia (LUMO) $[e_g^*(\pi)]$, gerando uma banda Soret em $\lambda = 421$ nm ($a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$) que consiste da transição do estado fundamental para o segundo estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), e quatro bandas Q em $\lambda = 515, 556, 592$ e 650 nm ($a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$) decorrentes das transições do estado fundamental para o primeiro estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$).

Quando compara-se os espectros da *meso*-porfirina base livre (Figura 13 (a)) com seu análogo metalado-PCV (Figura 13 (b)), é possível observar uma alteração de simetria na molécula e, por consequência, no número de suas bandas, devido à quebra da degenerescência. As metaloporfirinas possuem maior simetria, com sua banda Soret geralmente se deslocando para regiões de maior energia e com menor número de bandas. Após a coordenação do íon metálico Zn, a simetria mudou de D_{2h} para D_{4h} , acarretando uma degenerescência dos orbitais b_{3g} e b_{2g} formando a transição $e_g \rightarrow a_{2u}$, e uma redução no número de bandas Q, em 550 e 590 nm. Essa diminuição ocorre devido as interações entre os orbitais do centro metálico, o qual

apresenta os orbitais d do metal totalmente preenchidos ($\text{Zn}^{2+} = d^{10}$), e os orbitais π do macrociclo porfirínico.

Figura 13: Espectros da (a) Porfirina base livre, medidas em CHCl_3 com concentração de $2 \times 10^{-6} \text{ M}$; $\log \epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$: 5,6 (421nm), 4,4 (515nm), 4,2 (556nm), 4,1 (592nm), 4,1 (650nm); e da (b) Zn-Porfirina, medidas em CHCl_3 com concentração de $2 \times 10^{-6} \text{ M}$; $\log \epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$: 5,5 (415nm), 4,3 (550nm), 4,1 (590nm).



Fonte: Elaborado pela autora.

Outra característica apresentada é o deslocamento batocrômico (blue shift) da banda Soret ($\lambda = 415$ nm) da Zn-PCV quando comparada com a *meso*-porfirina base livre, isso deve-se ao fato dos orbitais atômicos do íon metálico interagirem menos com os orbitais moleculares π da porfirina afetando a densidade eletrônica do anel porfirínico. Essa transição eletrônica no complexo não é muito energética e o íon Zn contribui apenas com 18% para essa interação, havendo um deslocamento hipsocrômico (Valicsek; Horváth, 2013).

De acordo com os dados literários (Gouterman, 1961; Lind, 2012; Nikolaou et al., 2015; Senge et al., 2014) as moléculas apresentaram um comportamento análogo, o que justifica suas obtenções.

2.4.2 FT-IR

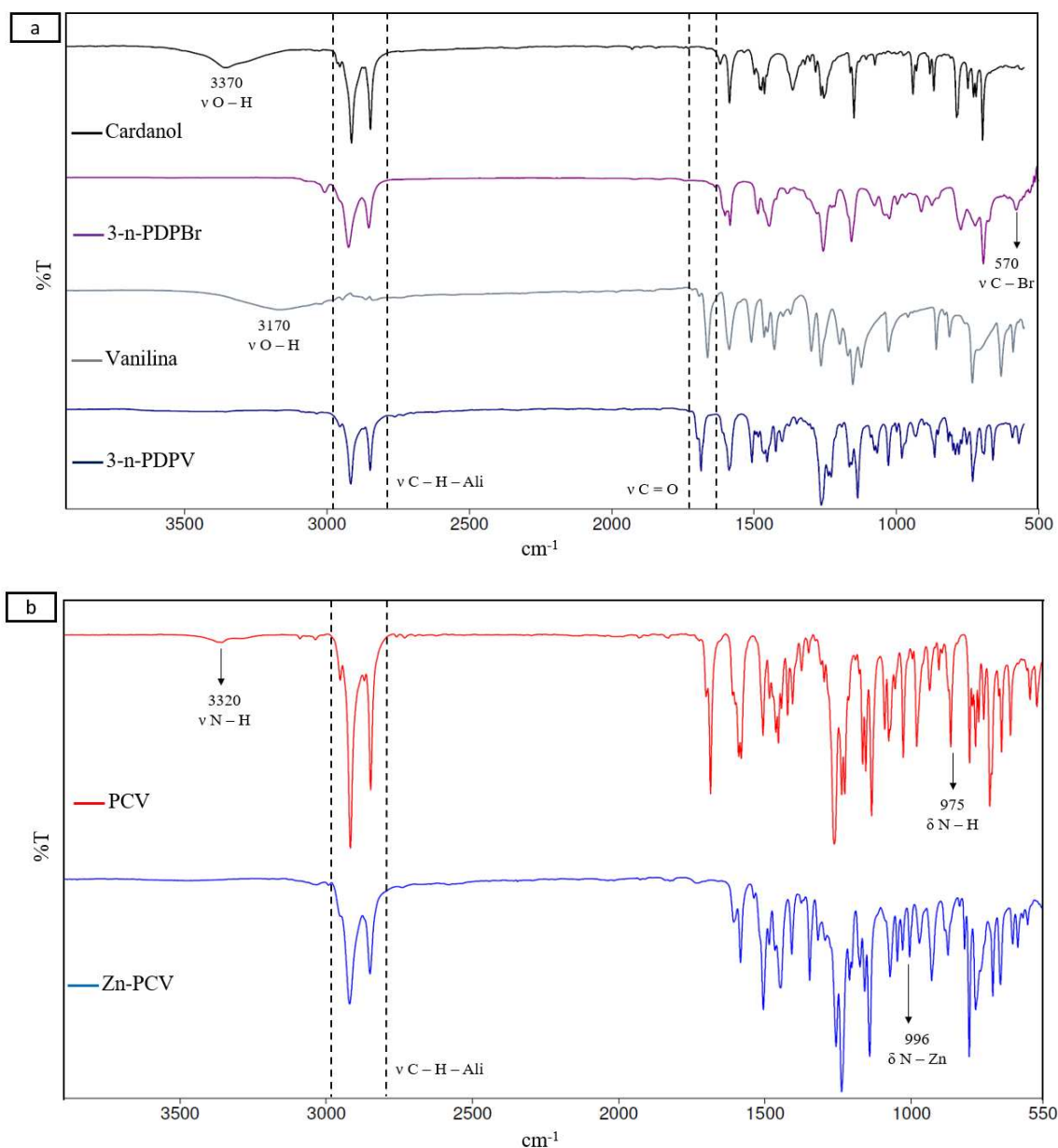
O espectro de infravermelho apresenta um conjunto de bandas que estão em acordo com a literatura (Attanasi et al., 2004; Mele et al., 2004; Sandrino et al., 2013). Na Figura 14 é possível observar os espectros vibracionais do Cardanol e Vanilina, dos compostos intermediários 3-nPDPBr e 3-nPDPAI, bem como das macromoléculas PCV e Zn-PCV.

Ao comparar o novo composto aldeído com os percussores Cardanol e Vanilina percebe-se o desaparecimento da banda de estiramento hidroxila em 3370 cm^{-1} e 3170 cm^{-1} , também nota-se o surgimento da banda de estiramento referente a carbonila em 1685 cm^{-1} presente na Vanilina (1675 cm^{-1}). Nota-se também os estiramentos C – C ($1606 - 1463\text{ cm}^{-1}$) do anel aromático presentes nos percussores Vanilina e Cardanol, este último identifica-se também as deformações C – H da cadeia alifática ($2952 - 2912\text{ cm}^{-1}$) e aromática ($1170 - 970\text{ cm}^{-1}$).

No espectro referente a PCV é possível destacar a banda de estiramento da ligação N – H do pirrol em 3320 cm^{-1} e em 975 cm^{-1} , também foram observados os estiramentos das ligações C-C das unidades aromáticas entre $1605 - 1400\text{ cm}^{-1}$, além das banda de deformação axial C – N ($1368 - 1348\text{ cm}^{-1}$) e C = N (1248 cm^{-1}), as quais confirmam a presença do grupamento pirrólico das porfirinas, também há presença de duas bandas referente as ligações O – C – Ar em 1254 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} provenientes do composto Aldeído.

A metalação da *meso*-porfirina foi confirmada pela ausência das bandas referente ao estiramento da ligação N-H em 3320 cm^{-1} e 975 cm^{-1} após a saída dos hidrogênios internos do macrociclo, e o surgimento da banda Zn-N em 996 cm^{-1} atribuída à substituição dos hidrogênios centrais da *meso*-porfirina pelo íon metálico.

Figura 14: Espectros de FTIR dos compostos obtidos: (a) Cardanol, Vanilina, 3-nPDPBr, 3-n-PDPV; (b) PCV e Zn-PCV.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os espectros de FTIR corroboram os dados obtidos no UV-vis indicando que houve metalção da *meso*-porfina, outras bandas características que comprovam as sínteses obtidas podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1: Dados das regiões de transmitância da radiação IV (cm^{-1}) e atribuição de seus respectivos grupos.

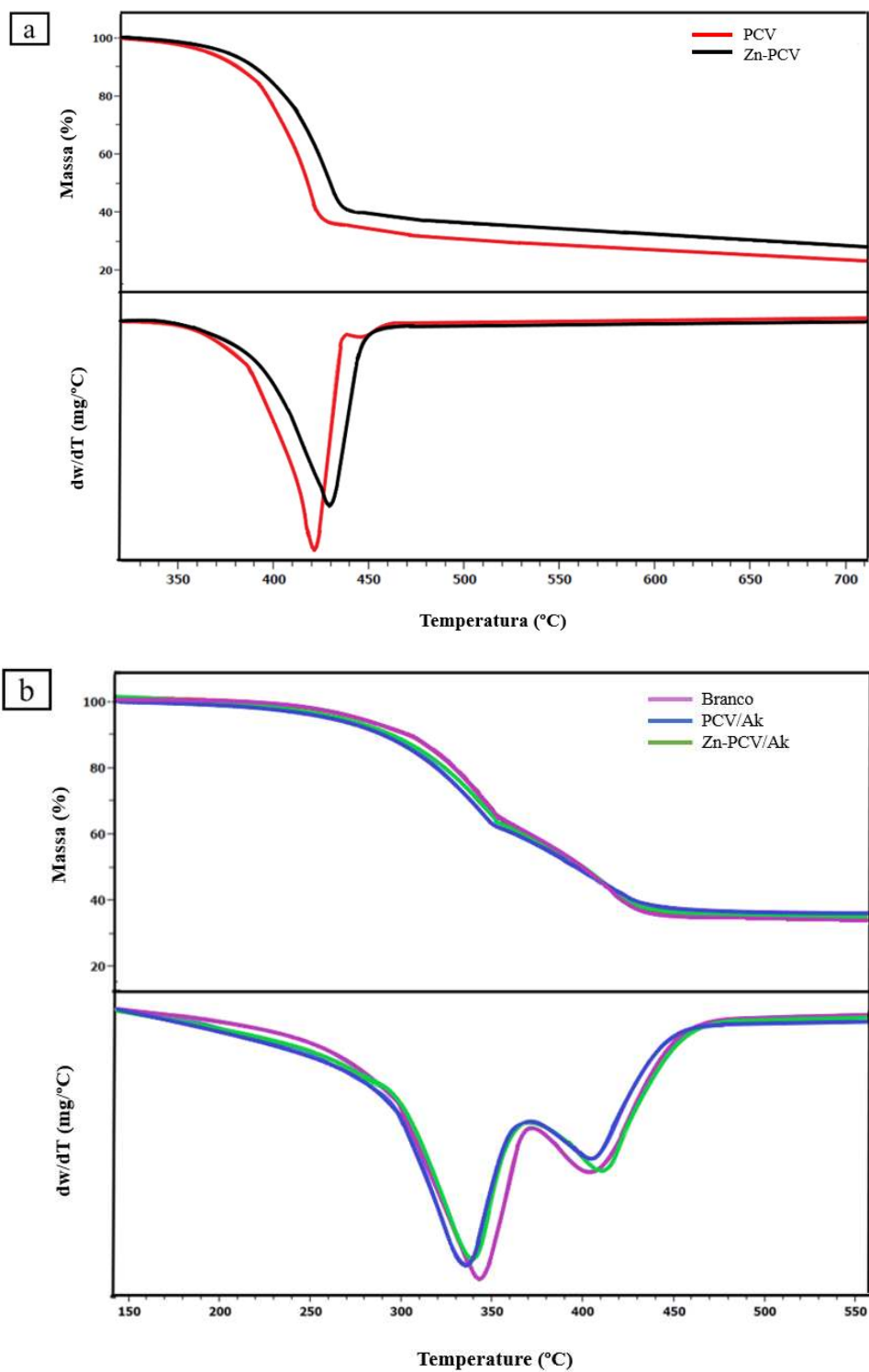
Cardanol	Vanilina	Bromado	Aldeído	PCV	Zn-PCV	Atribuições
3370	3170	-	-	-	-	ν O – H
-	-	-	-	3320	-	ν N – H
2922 – 2852	-	2923 - 2848	2952 - 2912	2916 - 2848	2915 – 2847	ν C–H–Ali
-	1685	-	1685	-	-	ν C=O
1603 – 1384	1600 – 1400	1610 - 1447	1606 - 1400	1605 - 1400	1600 – 1400	ν C–C–Ar
1487	1500	1470	1463	1505	1505	ν C=C–Ar
-	-	-	-	1368 - 1348	1348 – 1368	ν C–N–Ar
1265	1250	1225 e 1025	1280	1254 e 1230	1254	ν C–O–Ar
-	-	-	-	1248	1248	ν C=N–Ar
881 – 787		1157 - 1024	1170 - 970	1170	1170	ν C–H–Ar
-	-	-	-	-	996	δ N–Zn
-	-	-	-	975	-	δ N–H
-	-	570	-	-	-	ν C–Br

Fonte: Elaborado pela autora.

2.4.3 TGA

Com o objetivo de avaliar as propriedades térmicas da *meso*-porfirina (PCV) e seu análogo metalado de zinco (Zn-PCV) e compará-las com filmes de resinas alquídicas (branco), *meso*-porfirinas e *meso*-metaloporfirinas incorporadas em resinas alquídicas (PCV/Ak e Zn-PCV/Ak, respectivamente), foram realizados testes de análise termogravimétrica em atmosfera inerte para obter o termograma de decomposição das amostras. Os valores foram determinados com base nas medidas da curva de temperatura apresentadas no teste de Análise Termogravimétrica (TGA) mostrado na Figura 15.

Figura 15: Curvas TGA e derivados TGA: (a) *meso*-porfirina (PCV) e Zn-porfirina (Zn-PCV); (b) resina alquídica (branco), resina alquídica com PCV (PCV/Ak) e Zn-PCV (Zn-PCV/Ak).



Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 2 mostra todos os eventos de degradação das amostras, onde T_R é a faixa de temperatura do evento (°C), T_M é a temperatura máxima de perda de massa (°C), W_L é a perda de massa (%) e R_W é o peso residual (%) no final da análise de TGA.

Tabela 2: Eventos de degradação para PCV, Zn-PCV, branco, PCV/Ak, Zn-PCV/Ak.

Materiais	1º Evento			2º Evento			
	T_R	T_M	W_L	T_R	T_M	W_L	R_W
PCV	360 – 440 °C	420 °C	79%		-	-	21%
Zn-PCV	360 – 450 °C	480 °C	76%	-	-	-	24%
Branco	180 – 270 °C	345 °C	35%	270 – 460 °C	401 °C	65%	35%
PCV/Ak	180 – 270 °C	337°C	35%	270 – 450 °C	405 °C	65%	35%
Zn-PCV/Ak	180 – 270 °C	340 °C	35%	270 – 460°C	410 °C	65%	35%

Fonte: Elaborado pela autora.

Através da derivada da curva TGA, observou-se que as macromoléculas exibem um perfil de degradação em um único estágio (400 – 450 °C) com uma faixa T_R mais ampla (Figura 15 (a)), em comparação com quando incorporadas à resina alquídica, que mostra dois estágios de degradação: o primeiro estágio entre 300 – 370 °C e o segundo na faixa de temperatura de 380 – 430 °C (Figura 15 (b)).

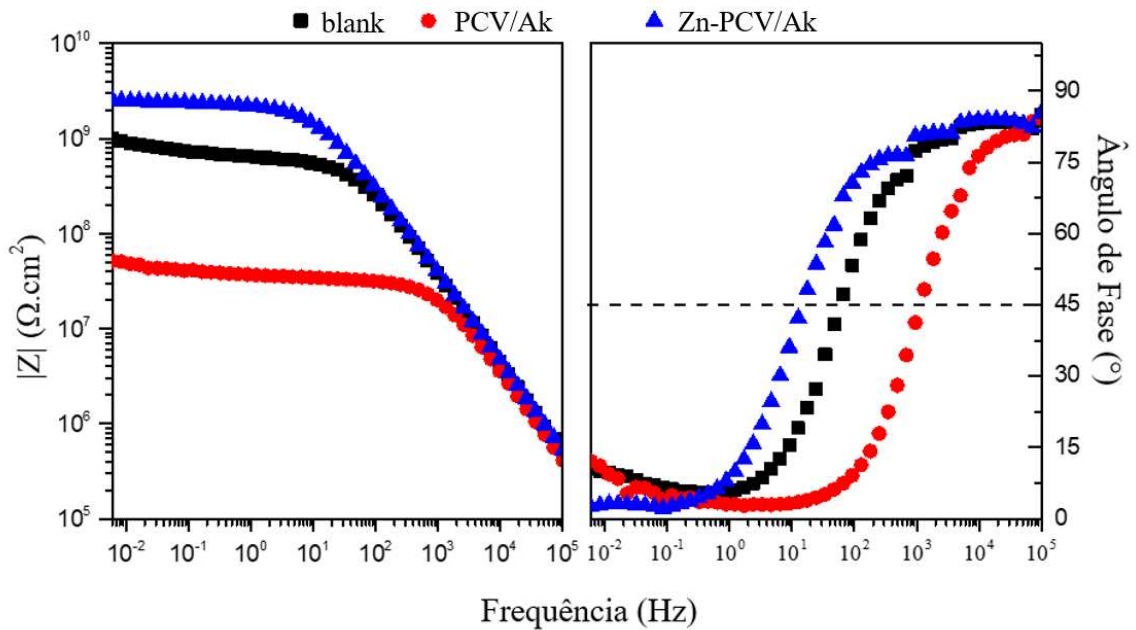
Os filmes de resina alquídica (branco, PCV/Ak e Zn-PCV/Ak) obtiveram maiores percentuais de peso residual quando comparados às macromoléculas isoladas. No entanto, os valores de T_M para todas as amostras foram muito próximos: 405 °C para PCV/Ak e branco, 410 °C para PCV e Zn-PCV/Ak, e 430 °C para Zn-PCV.

A macromolécula zinco-metalizada (Zn-PCV) exibiu melhor resistência térmica em comparação com a base livre quando consideradas as temperaturas iniciais. No entanto, quando incorporado à resina alquídica (Zn-PCV/Ak), não foram observadas alterações significativas, conforme mostrado na Tabela 2.

2.4.4 EIE

Medidas eletroquímicas de impedância por espectroscopia após 96 horas de imersão em solução de NaCl a 3,5% p/v à temperatura ambiente foram obtidas para Ak (branco), PCV/Ak e Zn-PCV/Ak. Os diagramas de Bode são mostrados na Figura 16.

Figura 16: Medidas EIE dos revestimentos após 96 horas de imersão em NaCl 3,5% m/v.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir do gráfico do módulo de Bode é possível observar que o revestimento Zn-PCV/Ak apresentou o maior valor de $|Z|_{0,06\text{Hz}}$, na menor frequência, ao final do teste. Este valor pode ser usado como um indicador semiquantitativo do desempenho da barreira de revestimento, uma vez que a faixa de baixa frequência das medições EIS corresponde à região onde ocorre o processo eletroquímico na interface metal/eletrólito. Portanto, é possível afirmar que, dentre os três revestimentos, o Zn-PCV/Ak apresentou o melhor desempenho de barreira, com $|Z|_{0,06\text{ Hz}}$ maior que $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, seguido pelo branco (resina alquídica) ($|Z|_{0,06\text{Hz}}$ próximo a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e o revestimento PCV/Ak, que apresentou valor $|Z|_{0,06\text{Hz}}$ inferior a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Diógenes et al., 2021).

Uma alternativa para avaliar as alterações sofridas pelos revestimentos é utilizar a frequência do ponto de interrupção, definida em um ângulo de fase de -45° . O aumento da frequência neste ponto durante os diferentes tempos de imersão indica que houve um aumento na área resistiva e uma diminuição na área capacitiva do revestimento, que pode ser classificada como alta resistência (toda a área sob o gráfico de Bode é reconhecida como regiões capacitivas), intermediária (sofre corrosão onde há uma combinação de regiões capacitivas e resistivas), e defeituoso (para áreas onde apenas regiões resistivas são observadas abaixo do gráfico de Bode) (Ammar et al., 2020).

Analisando o diagrama de fases de Bode dos revestimentos estudados quanto à frequência no ponto de interrupção, pode-se observar que o revestimento Zn-PCV/Ak

apresentou comportamento capacitivo na faixa de frequência de 10 Hz a 100 kHz, que é maior que a faixa de frequência dos outros dois revestimentos. O revestimento alquídico (branco) atuou capacitivamente na faixa de frequência de 500 Hz a 100 kHz, enquanto o revestimento PCV/Ak exibiu comportamento capacitivo na faixa de 1 kHz a 100 kHz. Este resultado indica que a adição de Zn-PCV melhora o desempenho de proteção contra corrosão da resina alquídica.

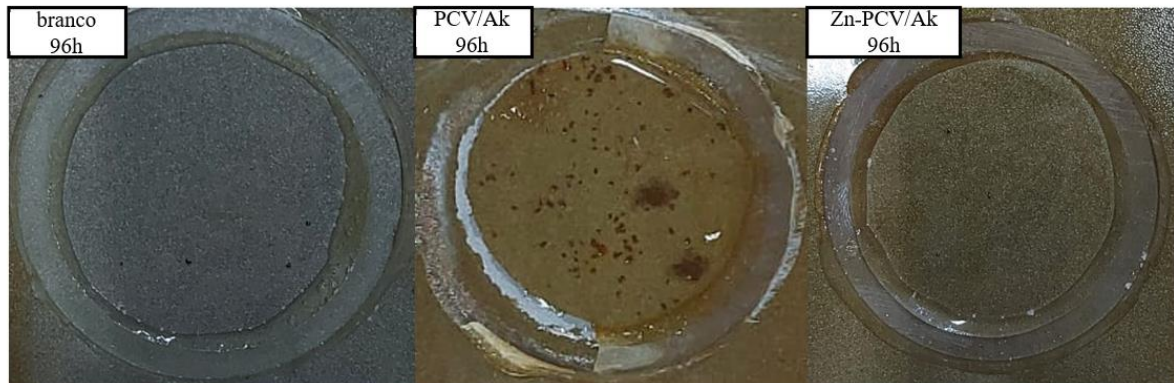
Compostos de zinco em revestimentos têm sido extensivamente investigados para melhorar as capacidades anticorrosivas (Chen et al., 2021; Hussain et al., 2021; Polyakov et al., 2021; Yang et al., 2022). Esse resultado se justifica porque as partículas de *meso*-metaloportfirinas contribuem para reduzir os poros no revestimento alquídico e diminuir a via de permeação do eletrólito, levando a um tempo prolongado para que ele atinja o substrato metálico e inicie o processo de corrosão (Deyab et al., 2017).

Enquanto isso, a adição de PCV reduz a proteção do metal, corroborando a análise feita pelo diagrama do módulo de Bode, no qual o PCV/Ak apresentou o pior comportamento devido à forte afinidade das macromoléculas de portfirina para a coordenação com metais de transição (Khanlarkhani; Akbarzadeh; Rahimi, 2022). Entre esses metais, o ferro apresenta a maior afinidade de ligação ao centro da portfirina devido a fatores como tamanho, compatibilidade eletrônica e relevância biológica (Kaim; Schwederski; Klein, 2013; Layer, 2021).

Quando uma ferro-portfirina recebe uma corrente elétrica, podem ocorrer reações redox envolvendo transferência de elétrons entre o centro de portfirina contendo íons de ferro e o ambiente circundante por meio de processos eletroquímicos, causando processos catalíticos ou eletrodeposição/dissolução de espécies de ferro (Kadish et al., 1970; Magnussen, O. M. 2009; Wang et al., 2022).

Isso pôde ser observado após a análise visual das amostras ao final de 96 horas de teste, indicando que houve deposição devido a oxidação do substrato metálico revestido com o revestimento PCV/Ak, enquanto os substratos metálicos revestidos com os revestimentos branco e Zn-PCV/Ak não apresentaram sinais de produtos de corrosão (Figura 17).

Figura 17: Aspecto visual da aparência visual das amostras em estudo após 96 horas do teste de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora.

2.4.5 Névoa Salina

Durante os quatro ciclos de ensaio (96 horas), observou-se a progressão da corrosão nos diferentes revestimentos aplicados às chapas de aço carbono, conforme ilustrado na Figura 18. O revestimento branco já apresentava sinais evidentes de degradação após 48 horas de exposição, evoluindo para um estado avançado de corrosão ao final do período de 96 horas.

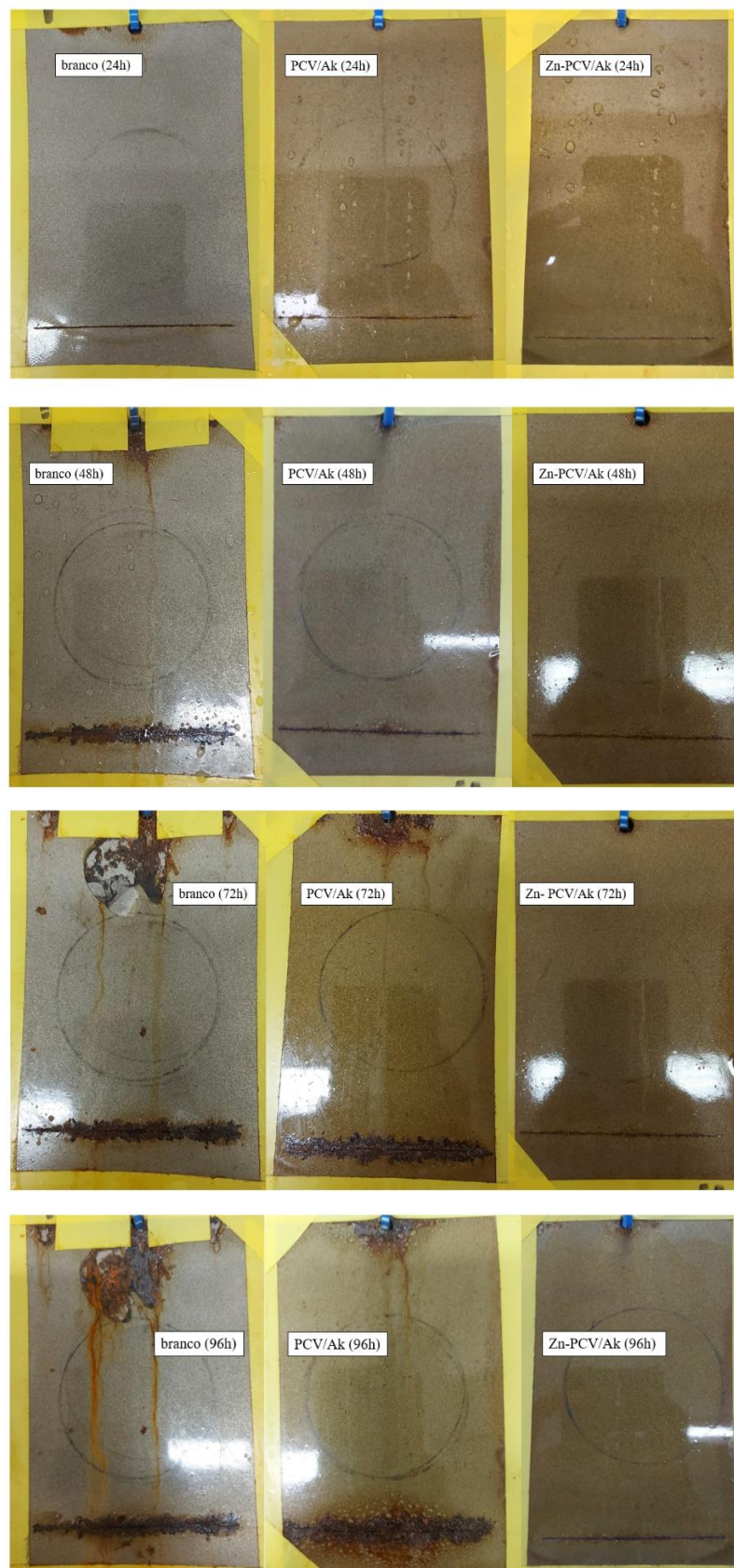
Esse avanço da corrosão no revestimento branco foi particularmente evidente na região próxima à incisão realizada na parte superior da chapa. Nessa área, foi possível observar delaminação do revestimento ao toque, indicando perda de aderência e comprometimento da barreira protetora contra o meio corrosivo.

No caso do revestimento PCV/Ak, formaram-se bolhas visíveis ao redor da incisão, sinalizando o início de falhas no sistema de proteção. A corrosão na superfície metálica subjacente tornou-se mais intensa após 72 horas, demonstrando menor resistência em comparação com o revestimento enriquecido com zinco.

Por outro lado, o revestimento Zn-PCV/Ak mostrou um desempenho superior ao preservar sua integridade ao longo de todo o período de 96 horas. Os primeiros sinais de corrosão foram observados apenas no final do ensaio, especificamente na região inferior da chapa, indicando maior eficácia na proteção contra a propagação da corrosão.

Quando o zinco-porfirina está em contato direto com o aço, inibe a oxidação do metal, atuando como barreira contra a corrosão nas incisões das chapas de aço carbono (Miroslav, M. 2020).

Figura 18: Revestimentos após ensaios acelerados de corrosão.

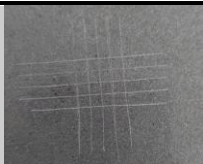


Fonte: Elaborado pela autora.

2.4.6 Adesão

A adesão de revestimentos por tintas sobre substratos metálicos pode ser classificada em três tipos: adesão química, adesão polar e adesão mecânica, observando-se o desprendimento do revestimento ao longo dos cortes e suas intersecções, e comparando os resultados obtidos com os padrões da norma (Tabela 3) as macromoléculas do tipo *meso*-porfirinas se enquadra na categoria de adesão química devido ao seu sistema eletrônico π estendido. E essa característica permite que realizem ligações de coordenação, interagindo com a superfície metálica, resultando em uma adesão forte e duradoura (Deyab et al., 2017; Deyab; Mele, 2020; Lokesh; De Keersmaecker; Adriaens, 2012; Vaida et al., 2017).

Tabela 3: Superfície dos revestimentos após o teste de adesão.

Revestimentos	Área de superfície	Classificação	Porcentagem de área removida
branco		5° B	0%
PCV/Ak		5° B	0%
Zn-PCV/Ak		5° B	0%

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados do teste de adesão indicam excelente desempenho dos revestimentos branco, PCV/Ak e Zn-PCV/Ak, todos classificados com a nota máxima 5B e apresentando 0% de área removida. A classificação 5B reflete que nenhum fragmento do revestimento se desprende durante o ensaio, o que evidencia a forte aderência dos materiais à superfície metálica, fator essencial para garantir a durabilidade e eficácia da proteção anticorrosiva em ambientes agressivos.

2.4.7 Brilho

O ensaio para verificar a capacidade da superfície em refletir a luz foi realizado de acordo com a ASTM D523 nos ângulos de 20°, 60° e 85° antes e após o ensaio de corrosão acelerada da névoa salina. A observação revelou uma redução global no brilho dos revestimentos após o teste de névoa salina, no entanto, essa redução é classificada como grau 1 (Muito leve) de acordo com a ISO 4628-1. Essa classificação significa uma diminuição ligeiramente perceptível na intensidade do brilho, avaliada em uma escala de 0 a 5 (Tabela 4).

Tabela 4: Brilho dos revestimentos.

Revestimento	Antes do Teste	Após teste acelerado
branco	20°: 118,8 UB (Unidades de Brilho)	20°: 90.8 UB
	60°: 113,7 UB	60°: 89.7 UB
	85°: 90,8 UB	85°: 70.9 UB
PCV/Ak	20°: 94.1 UB	20°: 90.4 UB
	60°: 108,0 UB	60°: 98.8 UB
	85°: 86,5 UB	85°: 81,2 UB
Zn-PCV/Ak	20°: 116,7 UB	20°: 112,0 UB
	60°: 115,8 UB	60°: 113,0 UB
	85°: 100.8 UB	85°: 97,7 UB

Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos resultados apresentados, o revestimento Zn-PCV/Ak foi o que apresentou o melhor desempenho em termos de retenção de brilho após o ensaio acelerado. Os valores de brilho mantiveram-se elevados nas três angulações avaliadas — 112,0 UB a 20°, 113,0 UB a 60° e 97,7 UB a 85° —, indicando menor degradação da superfície em comparação aos demais revestimentos. Essa estabilidade sugere maior resistência do Zn-PCV/Ak à ação de agentes degradantes, sendo, portanto, o revestimento mais eficaz na preservação das propriedades estéticas após exposição em condições agressivas.

Revestimentos expostos a ambientes específicos podem apresentar redução de brilho variando de intensidade, mas isso só é considerado falha se ocorrer antes do prazo estipulado nas especificações técnicas, as principais causas dessa redução incluem tintas à base de resina com baixa resistência ao intemperismo natural e à radiação UV, fotoestabilizantes

inadequados ou ausentes nas composições de pintura e não conformidade com a proporção correta de mistura dos componentes (Fragata; Amorim; Ordine, 2012).

Embora o brilho de vernizes ou tintas não afete diretamente a proteção dos substratos contra a corrosão, alterar essa característica pode levar a danos estéticos aos materiais, o que é particularmente prejudicial nas indústrias automotiva e de construção.

2.4.8 Dureza

Todos os revestimentos avaliados — branco, PCV/Ak e Zn-PCV/Ak — apresentaram o mesmo resultado na escala de dureza, sendo classificados com a letra H. Esse resultado demonstra que todos os sistemas de revestimento possuem uma boa resistência à dureza superficial, característica importante para a proteção contra riscos e abrasões.

A obtenção do mesmo grau de dureza entre os diferentes revestimentos sugere que a adição da PCV e da Zn-PCV não comprometeu essa propriedade fundamental da resina alquídica. Isso é relevante, pois alterações na formulação podem impactar negativamente o desempenho mecânico do revestimento.

Dessa forma, pode-se concluir que tanto o PCV/Ak quanto o Zn-PCV/Ak mantiveram a integridade da dureza do sistema original. Isso reforça a viabilidade desses revestimentos modificados para aplicações em que a resistência mecânica é um requisito essencial.

2.4.9 Resistência Química

A resistência química dos revestimentos foi avaliada expondo-os a ambientes básicos (solução de NaOH), ácidos (solução de HCl) e solventes orgânicos (aguarrás). Os resultados mostraram diferenças significativas na forma como os revestimentos responderam a essas condições.

Na solução básica de NaOH, os revestimentos demonstraram resistência limitada, com tempos de degradação de 1 hora para a resina alquídica isolada (branco), 2 horas para a resina alquídica com porfirina PCV (PCV/Ak) e 4 horas para a resina alquídica com a porfirina PCV metalizada com zinco (Zn-PCV/Ak). Após esses períodos, os revestimentos foram completamente removidos, deixando o substrato metálico totalmente exposto à solução. Essa progressão indica que a adição de porfirina e seu análogo metalizado de zinco melhorou a resistência alcalina dos revestimentos, mas o sistema ainda era vulnerável à exposição

prolongada a ambientes básicos fortes.

Em contraste, os revestimentos exibiram excelente resistência a condições ácidas (HCl) e solventes orgânicos (aguarrás). Nenhuma mudança observável no brilho, cor ou textura foi detectada após 48 horas de exposição, momento em que os testes foram concluídos. Isso indica que a resistência química dos revestimentos nessas condições foi robusta, evitando a degradação e mantendo suas propriedades protetoras por um período prolongado.

Os resultados sugerem que, embora os revestimentos ofereçam resistência satisfatória a ambientes ácidos e orgânicos, sua resistência às condições básicas é limitada, com a formulação Zn-PCV/Ak oferecendo o melhor desempenho entre os sistemas testados. Esses resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 Teste de resistência química de revestimentos.

Revestimento	HCl	Aguarrás	NaOH
branco	48h	48h	1h
PCV/Ak	48h	48h	2h
Zn-PCV/Ak	48h	48h	4h

Fonte: Elaborar pela autora.

2.5 Conclusões

Os procedimentos sintéticos propostos para a modificação do cardanol e obtenção de seus derivados mostraram-se eficientes apresentando bons rendimentos, os resultados das técnicas de caracterização confirmaram o novo composto aldeído (3-n-PDPV) derivado do cardanol (constituente majoritário do LCC) e da Vanilina (derivada da lignina).

A *meso*-porfirina e seu análogo metalado foi obtida com êxito através de uma síntese composta de fontes naturais, sendo um importante aspecto do ponto de vista da sustentabilidade, obteve-se bons rendimentos em ambas as sínteses, condizentes com a literatura. A caracterização (UV-vis, FT-IR, RMN ^1H e ^{12}C) confirmam a estrutura da nova macromolécula apresentando os picos e bandas esperadas para o produto de interesse.

A nova porfirina obtida através da síntese da vanilina e do cardanol é vantajosa por apresentar versatilidade sintética, metodologia reprodutível e permitindo explorar, de acordo com sua natureza molecular, inúmeras aplicações.

A incorporação de macromoléculas do tipo porfirina em resinas alquídicas marca uma inovação significativa na tecnologia de proteção contra corrosão. Ao introduzir íons Zn^{2+} na cavidade *meso*-porfirina, a impermeabilidade dos filmes a íons corrosivos é notavelmente aprimorada, melhorando o desempenho protetor geral. Testes eletroquímicos demonstraram que os revestimentos de Zn-PCV/Ak exibiram valores de impedância superiores em comparação com PCV/Ak e amostras em branco, destacando a capacidade de proteger o substrato metálico da corrosão e fornecer maior resistência química.

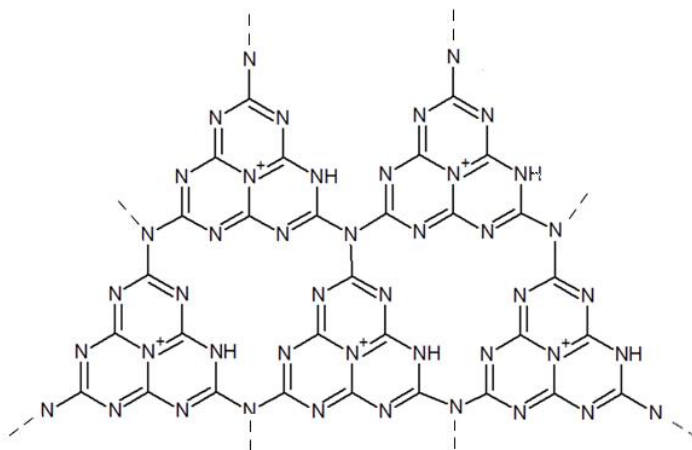
Esses resultados ressaltam o potencial do Zn-PCV como um aditivo novo e altamente eficaz para revestimentos orgânicos, oferecendo proteção avançada contra corrosão para substratos de aço carbono e abrindo caminho para materiais mais sustentáveis e duráveis.

3 APLICAÇÃO NA FOTOCATÁLISE

3.1 Fundamentação Teórica

O nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é um polímero conjugado formado principalmente por átomos de carbono e nitrogênio com propriedades semicondutoras, com uma estrutura tipo grafite (Figura 19) formada por unidades tris-s-triazina unidas através de forças de van der Waals entre as camadas C-N amplamente utilizadas em aplicações fotocatalíticas (Freire et al., 2021; Porcu et al., 2021; Ramalingam; Ponnusamy; Sangilimuthu, 2020; Yu; Huang, 2023).

Figura 19: Estrutura do nitreto de carbono grafítico.



Fonte: Elaborado pela autora.

A fotocatalise é definida como a aceleração de uma reação na presença de um catalisador ativado por luz. Os primeiros registros da fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores na forma sólida, foram feitas por Eibner em 1911, após observar a descoloração de um pigmento sob irradiação da luz na presença de ZnO , esses resultados foram impulsionados pelas pesquisas de Fujishima e Honda, que estudavam o processo de fotólise da água na presença de TiO_2 e irradiação de luz UV (Hezam et al., 2022; Irshad et al., 2022; Ziulli; Jardim, 1998). Desde então, inúmeros trabalhos na literatura dedicam-se ao estudo e aplicações de fotocatalisadores heterogêneos em diversas aplicações como, por exemplo, geração de células à combustível e a produção de combustíveis limpos, como o hidrogênio (Deyab; Mele, 2020; Li et al., 2019; Parasuraman et al., 2023; Prabhakar et al., 2024; Zheng et al., 2012; Zhu et al., 2024), *self-cleaning* (Afroz et al., 2021; Maiorov, 2019; Segundo et al., 2019), tintas

fotocatalíticas (Hashemi, M.; Jamshidi, M. 2019; Kotzias; Binas; Kiriakidis, 2022; Meda et al., 2022), tratamento de efluentes através da degradação de poluentes e a purificação da água e do ar (Antonopoulou et al., 2021; Ren et al., 2021; El Abiad et al., 2023; Ren et al., 2021; Yadav; Ahmaruzzaman, 2023), dentre outros.

Durante a fotocatalise os catalisadores semicondutores têm como principal objetivo o aumento da velocidade da reação sem que estes sofram alterações químicas, o processo da fotocatalise é, portanto, resumido em quatro etapas: transferência da fase fluida para a superfície, adsorção de pelo menos um reagente, reação fotocatalítica da fase adsorvida e dessorção dos produtos (Yu; Huang, 2023).

A redução na fotocatalise inicia-se com a ativação do fotocatalisador através da exposição à luz, quando a energia da luz incidente gera fótons com energia suficiente para atingir o fotocatalisador, ele excita os elétrons (e^-) da banda de valência (HOMO) permitindo que eles se movam para níveis de energia mais elevados, para a banda de condução (LUMO), criando assim pares de elétrons-buraco (Chen et al., 2023; Ling et al., 2023; Yu; Huang, 2023).

Os elétrons excitados que migram para a banda de condução podem atuar como agentes redutores, enquanto as lacunas deixadas na banda de valência funcionam como agentes oxidantes. Dessa forma, elétrons e lacunas gerados por excitação são capazes de participar, respectivamente, de reações de redução e oxidação. Ocorre em seguida a adsorção das moléculas ou substratos que precisam ser reduzidas na superfície do fotocatalisador, a adsorção proporciona proximidade aos pares elétron-buraco e facilita a reação de redução, os elétrons excitados são então transferidos para as moléculas do substrato adsorvidas, reduzindo-as e formando os produtos desejados. As lacunas remanescentes na banda de valência podem reagir com a água ou outras espécies do ambiente, promovendo reações de oxidação ou redução (Chen et al., 2023; Ling et al., 2023; Yu; Huang, 2023).

Os produtos reduzidos serão dessorvidos da superfície do fotocatalisador, ficando disponíveis para coleta ou reações posteriores, o fotocatalisador está então pronto para ser reciclado e apto a participar dos ciclos de redução fotocatalítica subsequentes todos impulsionados pela absorção contínua de luz. Vale ressaltar que as propriedades dos fotocatalisadores como solubilidade, composição química estável, cristalinidade e tamanho são fortemente influenciáveis na reação (Yadav; Ahmaruzzaman, 2023).

No âmbito da fotocatalise, o $g-C_3N_4$ atua como catalisador, utilizando a energia da luz para conduzir transformações químicas, através de sua estrutura de bandgap que permite que ele absorva eficientemente a luz visível, tornando-o um fotocatalisador eficaz, uma vez que sob irradiação de luz. O $g-C_3N_4$ gera pares de elétrons que participam de reações redox

facilitando a conversão de energia luminosa em energia química, tornando-o um fotocatalisador eficaz, apesar de suas limitações, como área de superfície restrita e baixa absorção de luz UV (Alaghmandfard; Ghandi, 2022; Dong Et Al., 2014, 2022; Gahlot Et Al., 2021; Iqbal Et Al., 2023; Li Et Al., 2023; Lu Et Al., 2022; Mamba; Mishra, 2016; Zhu; Zhou, 2021).

O g-C₃N₄ tem sido utilizado em diversas aplicações fotocatalíticas como, por exemplo, baterias de lítio (Sun et al., 2022), sensores (Alaghmandfard; Ghandi, 2022), degradação de poluentes (Dong et al., 2022; Li et al., 2023b) dentre outras, porém por possuir uma pequena área de superfície, grandes números de pares de elétrons, lacunas em sua estrutura e baixa absorção sob irradiação UV torna o seu potencial catalítico limitado (Alaghmandfard; Ghandi, 2022; Dong et al., 2014, 2022; Gahlot et al., 2021; Iqbal et al., 2023; Li et al., 2023; Lu et al., 2022; Mamba; Mishra, 2016; Zhu; Zhou, 2021).

Considerando isso, muitos estudos exploram modificações como dopagem e criação de heteroestrutura para aumentar a eficiência e estabilidade desses materiais, visando desenvolver fotocatalisadores mais sustentáveis e eficientes, como um composto híbrido de g-C₃N₄ e metaloporfirinas (Balu et al., 2023; Gahlot et al., 2021; Mele et al., 2004, 2005; Qamar et al., 2022; Ribeiro et al., 2017; Wang et al., 2024; Xu et al., 2023; Zhou et al., 2022).

Tendo em vista que as macromoléculas do tipo porfírina possuem características físico-químicas como, por exemplo, absorção de luz na região do visível, emissão fluorescente na região do vermelho e uma boa estabilidade química (Lima, 2020; Ribeiro et al., 2017, suas propriedades únicas as tornam adequadas para acoplamento com g-C₃N₄ através de heterojunção formada via interação π - π entre macromoléculas porfirínicas e g-C₃N₄.

Essas macromoléculas, derivadas de fontes naturais como o Cardanol, interagem com o g-C₃N₄ por meio de interação π - π a qual envolve a sobreposição de nuvens de elétrons π , levando a uma forte interação não-covalente, essa interação permite a integração efetiva das macromoléculas de porfírina na superfície do g-C₃N₄, resultando em uma estrutura de heterojunção. O acoplamento desses materiais não apenas expande a área superficial, mas também introduz sítios ativos adicionais para reações catalíticas, melhorando assim a capacidade de adsorção durante a fotocatalise e aumentando a transferência de carga entre os dois materiais, promovendo a separação e transferência de portadores de carga fotogerados, o que é crucial para processos fotocatalíticos (Chen et al., 2023; Cheng et al., 2023; Deng et al., 2015; Tan et al., 2022; Zhang et al., 2022; Lai et al., 2022; Xu et al., 2021; Yang; Jing; Zhu, 2021)

Esta dinâmica de transferência de carga melhorada aumenta ainda mais a atividade fotocatalítica geral da heterojunção podendo ser uma alternativa para uma aplicação mais eficaz

na conversão do 4-nitrofenol (4-NP) por exemplo, o qual consiste num composto modelo amplamente estudado para avaliar a eficiência catalítica de novos catalisadores, a um composto menos tóxico o 4-aminofenol (4-AP) através da catálise heterogênea, na presença de um agente redutor, o borohidreto de sódio (NaBH_4) (Choudhury et al., 2023; Lee et al., 2021; Liu et al., 2022; Nakagaki et al., 2019; Song et al., 2023).

O 4-nitrofenol é um intermediário na obtenção de diversos produtos devido a presença do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) atuando na acepção de elétrons, por ser mais ácido que o próprio fenol se torna muito reativo, sendo classificado como um dos contaminantes mais graves devido aos efeitos nocivos que podem causar sobre a fauna, flora e a saúde humana (Nakagaki et al., 2019; Ramalingam; Ponnusamy; Sangilimuthu, 2020; Song et al., 2023).

Compostos nitrofenólicos, como o 4-nitrofenol, podem ser formados por reações fotoquímicas na atmosfera por meio da combinação de óxidos de nitrogênio com os gases emitidos pelas indústrias automobilísticas e pelos próprios veículos automotores. Além disso, esses compostos também estão presentes na produção industrial de materiais como tintas, explosivos, corantes sintéticos, medicamentos, herbicidas, pesticidas, dentre outros (Abd Razak; Shamsuddin, 2020; Bogireddy et al., 2020; Harrison et al., 2005; Neal et al., 2019).

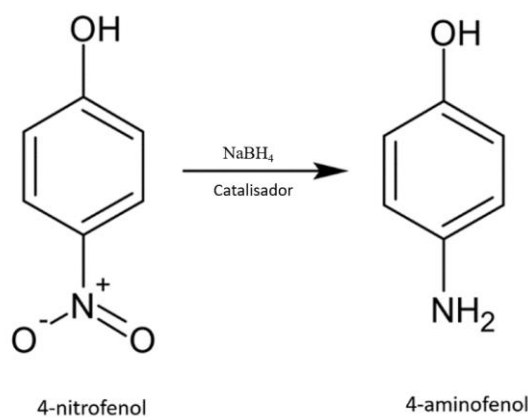
O 4-nitrofenol é um dos produtos da hidrólise de pesticidas organofosforados, como o Paration, Fenitrothion e Paraoxon, além de se fazer presente em águas residuais de indústrias e refinarias petrolíferas (Saleh; Zouari; Al-Ghouti, 2020; Shen et al., 2017; Xiong et al., 2019). A desintoxicação de contaminantes nitroaromáticos de efluentes geralmente é um processo muito difícil, visto que a presença do grupo nitro ligado ao anel aromático confere uma forte estabilidade e resiste a degradação microbiana (Cui et al., 2021).

Por fazer parte da composição de águas residuais da indústria, podem atingir a população através dos corpos aquáticos, causando danos à saúde devido a sua toxicidade (Guergueb et al., 2021). A EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*) classifica o 4-nitrofenol como carcinogênico e perigoso a saúde, podendo danificar as mitocôndrias inibindo o metabolismo energético, a concentração máxima permitida em águas potáveis é cerca de 60 ppb, acima desse limite não se sabe ao certo os danos que podem ser causados (EPA, 1978).

No Brasil a resolução do CONAMA nº357/2005, estabelece condições e padrões para lançamento de efluentes, além de informar que a concentração de fenóis totais (2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol e os demais compostos enquadrados nessa classe) deve ser inferior a 3 ppb nas águas doces (Brasil, 2005). Porém, não há legislação específica apenas para o 4-nitrofenol como nos Estados Unidos.

Entretanto, o 4-aminofenol, uma substância menos tóxica, é um intermediário bastante utilizado na indústria farmacêutica, como na fabricação de analgésicos e antipiréticos, alguns exemplos são o paracetamol, acetanilida e a fenacetina (Thakurta, 2020; Liu et al., 2022). O processo de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol via catálise heterogênea na presença de um agente redutor (Figura 20) é uma das reações mais comuns para o estudo da atividade catalítica, visto que a redução do 4-nitrofenol é considerada como um padrão para avaliar a eficiência de novos catalisadores (Islam et al., 2018; Khan et al., 2020; Lee et al., 2021; Nakagaki et al., 2019).

Figura 20: Redução catalítica do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.



Fonte: Elaborado pela autora.

A redução fotocatalítica do 4-nitrofenol a 4-aminofenol envolve uma série de reações de transferência de elétrons facilitadas por um fotocatalisador sob a presença de luz. O 4-nitrofenol então é adsorvido na superfície do fotocatalisador e em seguida é exposto a luz UV, a qual possui energia suficiente para gerar pares de elétrons-buraco no fotocatalisador, os elétrons excitados na banda de condução do fotocatalisador são transferidos para as moléculas do 4-nitrofenol reduzindo-as, convertendo os grupos nitro (-NO₂) em grupos amina (-NH₂), resultando na formação de 4-aminofenol, o 4-aminofenol recém formado é então desorvido da superfície do fotocatalisador (De Macedo; De Oliveira; Dos Santos, 2022; Porcu et al., 2021).

A eficiência deste processo de redução fotocatalítica depende de vários fatores, incluindo a escolha do fotocatalisador, intensidade da luz, condições de reação (por exemplo, temperatura, pH) e a presença de quaisquer cocatalisadores ou doadores de elétrons que possam melhorar a reação de redução.

Nos últimos anos observou-se uma busca por novos catalisadores capazes de atuarem nas reações de oxirredução com foco no tratamento de água contaminada, podendo ser

aplicada na conversão do 4-nitrofenol, como é o caso de macromoléculas do tipo porfirinas, um grande avanço em termos ambientais e industriais (Ding et al., 2017; Neal et al., 2019; Zhou et al., 2022).

Diante disso o uso de porfirinas derivadas da biomassa, é uma abordagem inovadora para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes e ecologicamente corretos aplicáveis à redução fotocatalítica de poluentes orgânicos, como o 4-nitrofenol. A combinação de g-C₃N₄ com essas *meso*-metaloporfirinas proporciona uma melhor separação das cargas fotogeradas, aumentando a atividade catalítica do material. Este trabalho explora uma nova rota de síntese que combina g-C₃N₄ e *meso*-metaloporfirinas de paládio e zinco para a redução fotocatalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol usando borohidreto de sódio.

3.2 Objetivos

3.2.1 Gerais

Sintetizar e caracterizar uma *meso*-porfirina e seus derivados *meso*-metaloporfirínico de Zinco e Paládio a partir do cardanol, para realizar a heterojunção com o composto g-C₃N₄ visando avaliar as aplicações fotocatalíticas desses compostos híbridos.

3.2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar (RMN, FTIR, UV-vis) as *meso*-porfirinas e seus análogos metalados;
- Sintetizar e caracterizar o composto g-C₃N₄ (UV-vis, FTIR, TGA);
- Realizar a síntese e caracterização dos híbridos (UV-vis, FTIR, TGA, MEV) g-C₃N₄/PdP e g-C₃N₄/ZnP;
- Avaliar o desempenho dos compostos g-C₃N₄/PdP e g-C₃N₄/ZnP na redução fotocatalítica do 4-nitrofenol.

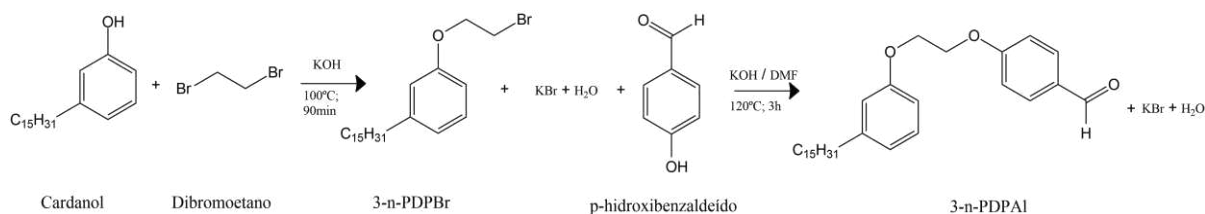
3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Síntese da meso-porfirina e seus análogos metalados

A síntese dos compostos, bem como sua posterior purificação por recristalização, foi baseada em procedimentos descritos na literatura (Attanasi et al., 2004; Mele; Li; Mazzetto, 2010; Clemente et al., 2013; Lima et al., 2021, 2019; Mota et al., 2017), com adaptações.

O cardanol (3-n-pentadecilfenol, 3-n-PDP; 0,0013 mol) foi submetido a uma reação com $C_2H_6Br_2$ (15 mL) em meio a KOH (0,0356 mol), a uma temperatura de 100°C por 90 minutos para produzir o composto 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-n-PDPBr), conforme descrito anteriormente. O composto 3-n-PDPBr (3,0g; 0,0073 mol) foi então reagido com 1,3g de p-hidroxibenzaldeído ($C_7H_6O_2$) (0,0109 mol) em um balão de 100mL em meio DMF (50mL) usando 1,3g de KOH (0,0233 mol) sob agitação constante e refluxo, para sintetizar o composto 4-[2-(3-n-pentadecilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído (3-n-PDPAI), que foi posteriormente purificado por recristalização utilizando metanol (CH_3OH), com um rendimento de 68% (Figura 21).

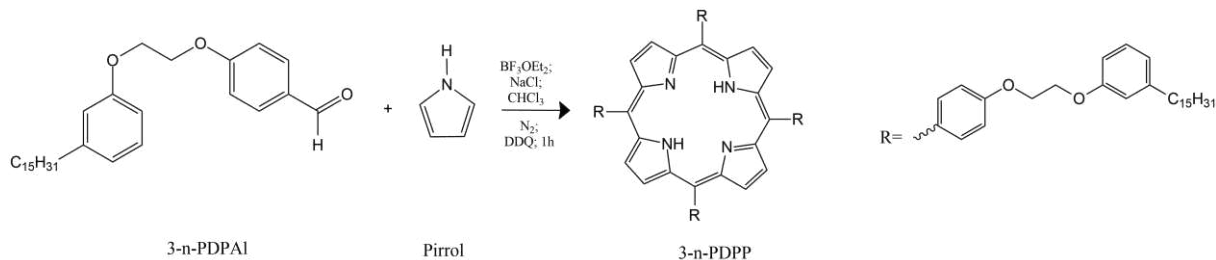
Figura 21: Esquema de síntese dos compostos 3-n-PDPBr e 3-n-PDPAI.



Fonte: Elaborado pela autora.

A síntese do ligante 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina (3-n-PDPP) foi adaptada segundo a metodologia de (LIMA et al., 2021, 2019), em um balão de 250 mL foi adicionado 3-n-PDPAI (277 mg, 0,57 mmol) e NaCl (838 mg, 14,50 mmol) em meio a 58mL de clorofórmio ($CHCl_3$) estabilizado com 0,8% de etanol (C_2H_5OH), a mistura reacional foi mantida sob atmosfera de nitrogênio (N_2) e agitação constante, após 5 min $BF_3 \cdot OEt_2$ (24 μ L, 0,19 mmol) foi adicionado lentamente a mistura reacional, aguardou-se 5 min e adicionou C_4H_5N (40 μ L, 0,57 mmol), após 10 min foi adicionado 98,5 mg (0,43 mmol) de DDQ, após 15 min retirou-se o gás N_2 e a reação permaneceu sob agitação constante por mais 1h (Figura 22). O produto obtido foi purificado por análise cromatográfica em coluna aberta com $CHCl_3$ como eluente (rendimento de 60%).

Figura 22: Esquema de síntese do composto 3-n-PDPP.



Fonte: Elaborado pela autora.

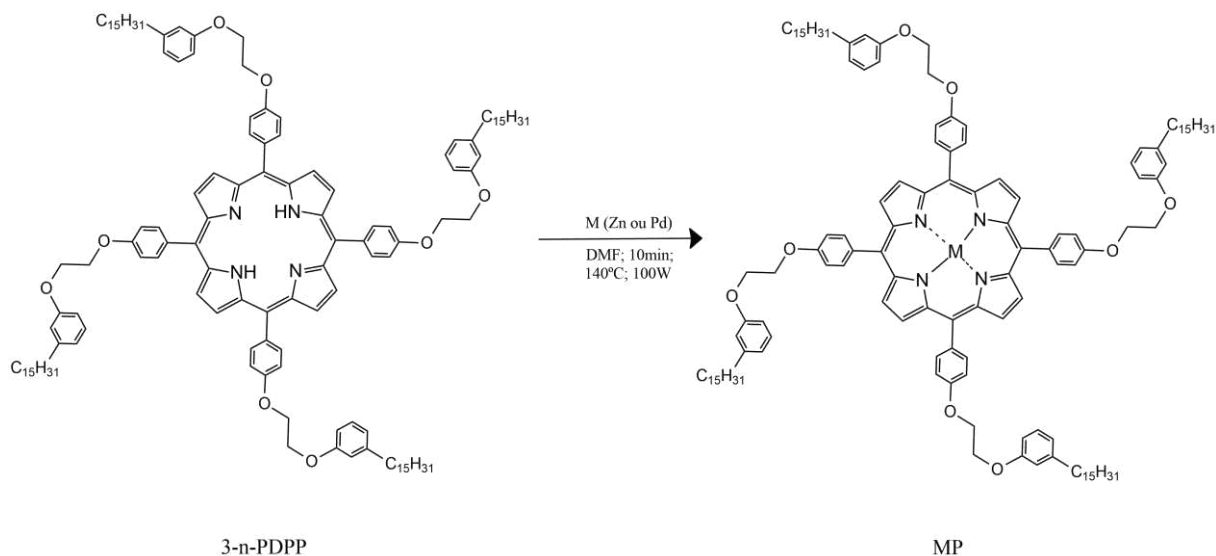
RMN ^1H : (300MHz, CDCl_3 , δ ppm): -2.69 (s, 2H, N – H), 0.89 (t, 9H, $J=6.5$ Hz, CH_3), 1.28 (s, 72H, $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$), 1.67 (m, 6H, $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 2.69 (t, 6H, $J=8.0$ Hz, $\text{Ph} - \text{CH}_2$), 4.59 (d, 12H, $J=4.5$ Hz, $\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O}$), 6.87 – 8.13 (28H, $\text{Ph} - \text{H}$), 8.89 (s, 8H, H – β pirrólico).

UV-Vis: 421, 515, 556, 592, 650.

Na síntese dos análogos metalizados de zinco-porfirina (ZnP) e paládio-porfirina (PdP) (Figura 23), o procedimento envolveu a reação de 3-n-PDPP (0,0005 mol) com um excesso de 10x de Acetato de zinco ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$) (0,0050 mol), em meio de 20 mL de DMF, mantido sob refluxo com irradiação de micro-ondas com potência ajustada para 100W, agitação constante e pressão ambiente. A temperatura foi programada para aumentar a partir da temperatura ambiente até 140°C em um período de 2min, e mantida na temperatura estabelecida por 10min, totalizando um tempo reacional de 12min.

Após arrefecimento foi realizada uma partição líquido-líquido utilizando CHCl_3 (30 mL) e água destilada (100 mL) a fim de remover o excesso de sal. A camada contendo CHCl_3 foi seca em sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e concentrada a pressão reduzida para a completa remoção do solvente. O produto obtido foi purificado por análise cromatográfica em coluna aberta usando CHCl_3 como eluente (rendimento de 85%) (Lima et al., 2021, 2019). O mesmo procedimento de metalização foi repetido para PdP, resultando em um rendimento de 87%.

Figura 23: Esquema de síntese dos análogos metalados.



Fonte: Elaborado pela autora.

RMN ^1H (ZnP): (300MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88 (t, 9H, $J=6.0$ Hz, CH_3), 1.27 (s, 72H, $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$), 1.68 (m, 6H, $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 2.63 (t, 6H, $J=8.0$ Hz, $\text{Ph} - \text{CH}_2$), 4.54 (d, 12H, $J=4.5$ Hz, $\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O}$), 6.86 – 8.13 (28H, $\text{Ph} - \text{H}$), 8.89 (s, 8H, $\text{H} - \beta$ pirrólico).

RMN ^{13}C (ZnP): (75 MHz, CDCl_3), δ ppm): 14.10 (CH_3), 22.68 ($\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 29.36 – 31.93 ($\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$), 36.10 ($\text{Ph} - \text{CH}_2$), 66.45 ($\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O}$), 111.73 – 150.53 (C - aromático).

UV-vis (ZnP): 422, 550, 590.

RMN ^1H (PdP): (300MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88 (t, 9H, $J=6.0$ Hz, CH_3), 1.26 (s, 72H, $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$), 1.67 (m, 6H, $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 2.65 (t, 6H, $J=8.0$ Hz, $\text{Ph} - \text{CH}_2$), 4.49 (d, 12H, $J=4.5$ Hz, $\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O}$), 6.90 – 8.05 (28H, $\text{Ph} - \text{H}$), 8.85 (s, 8H, $\text{H} - \beta$ pirrólico).

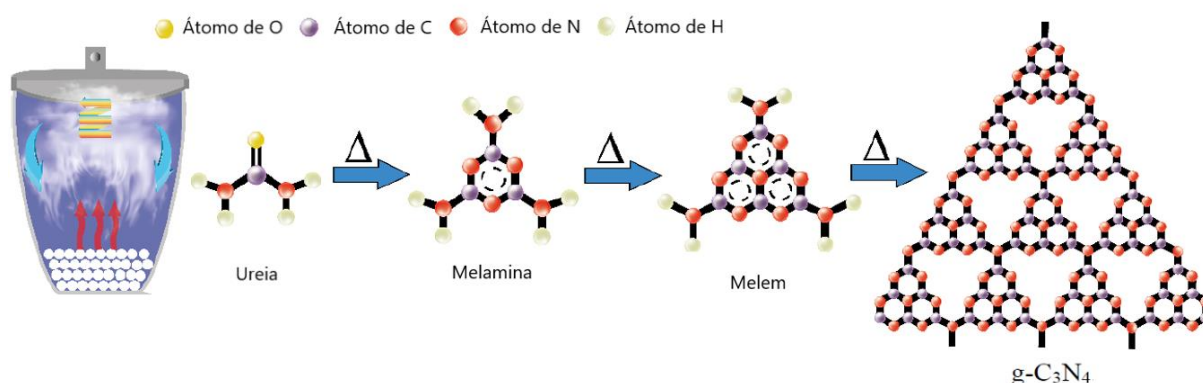
RMN ^{13}C (PdP): (75 MHz, CDCl_3), δ ppm): 14.30 (CH_3), 22.89 ($\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 29.55 – 32.12 ($\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$), 36.30 ($\text{Ph} - \text{CH}_2$), 66.76 ($\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O}$), 111.89 – 145.03 (C - aromático).

UV-vis (PdP): 420, 524.

3.3.2 Síntese de nanofolhas de g-C₃N₄

O g-C₃N₄ foi preparado, conforme descrito previamente (Freire et al., 2021) através de aquecimento direto de 6 g de ureia (CH₄N₂O) em um cadinho com tampa, a 550 °C por 3 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em ar (Figura 24). Após atingir a temperatura ambiente o produto coletado foi aquecido sob agitação constante e refluxo por 24h em uma solução de ácido nítrico (HNO₃) (5M), após o tempo reacional foi realizado um processo de neutralização através de sucessivas lavagens com água destilada centrifugando a 10.000 rpm durante 15min. Em seguida a solução foi levada ao banho de ultrassom (*SolidSteel Bu.* 10L, 160W, 40Khz) por 60min, o produto então foi centrifugado e seco por meio de liofilização.

Figura 24: Esquema de síntese do g-C₃N₄.



Fonte: Adaptação Freire *et al.*, 2021.

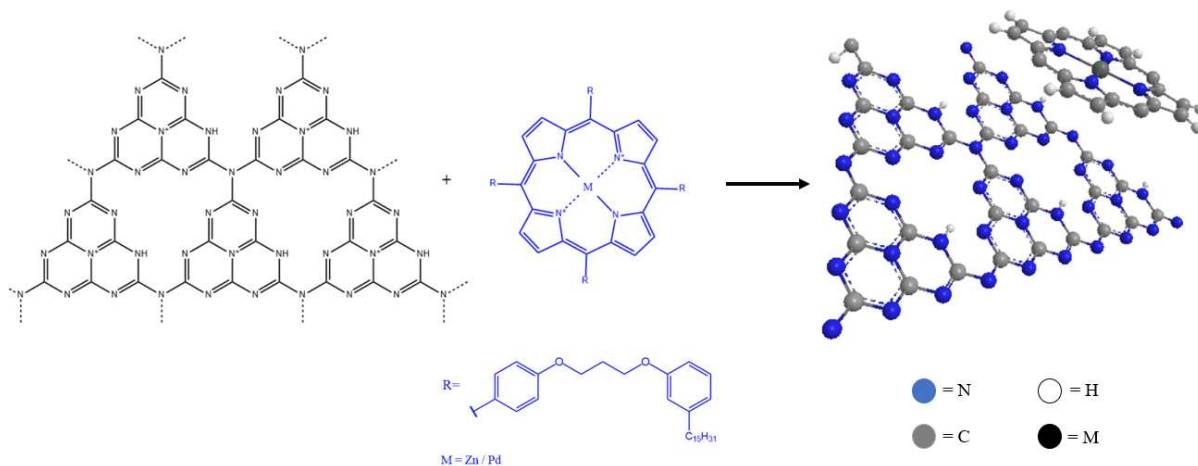
3.3.3 Síntese do nanocompósito híbrido g-C₃N₄ com meso-metaloporfirina

A síntese dos híbridos g-C₃N₄ com meso-metaloporfirina de Zinco (g-C₃N₄/ZnP) e g-C₃N₄ com meso-metaloporfirina de paládio (g-C₃N₄/PdP) foi obtida seguindo as metodologias de (Chen et al., 2015; Lai et al., 2022; Xu et al., 2021) com adaptações.

O composto g-C₃N₄ (90mg) foi dissolvido em 25 mL DMF em um *Ultrasonic processor* (20 KHz, 500W) com potência de 40%, pulser 2 *on* / 1 *off* por 5 min e temperatura de 90 °C em seguida adicionou-se ZnP (10mg) dissolvida em 25 mL DMF, as configurações foram mantidas por mais 20 min. a solução posteriormente foi aquecida em banho de glicerina a 80 °C por 4h sob agitação constante. Após a reação atingir a temperatura ambiente, resfriou-se a solução a -10°C por 30min e em seguida o produto foi coletado através de uma filtração simples e lavado sucessivas vezes com água destilada para completa remoção do DMF, em

seguida foi seco a temperatura ambiente (rendimento de 16%) (Figura 25). O mesmo procedimento foi realizado para a PdP (rendimento 43%).

Figura 25: Compostos híbridos g-C₃N₄ e *meso*-metaloporfirinas.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.4 Imobilização dos nanocompósitos híbridos g-C₃N₄/PdP e g-C₃N₄/ZnP em sílica.

A preparação dos catalisadores heterogêneos suportados foi realizada por meio da mistura entre o complexo híbrido g-C₃N₄/PdP (10mg) em 1g de sílica gel 60, utilizando de CH₂Cl₂ como solvente a 40 °C no banho ultrassônico (*SolidSteel Bu.* 10L, 160W, 40Khz) por 1h, após esse tempo a mistura foi deixada em temperatura ambiente por 24h para completa secagem. O mesmo procedimento foi realizado com o complexo híbrido g-C₃N₄/ZnP.

3.3.5 Caracterização

3.3.5.1 UV-vis

A Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em CHCl₃ à temperatura ambiente com um espectrofotômetro *Varian*, modelo *Cary 5000*, usando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. Os espectros de absorção no estado sólido (reflectância difusa) foram realizados usando um espectrofotômetro *Shimadzu UV-2600* com esfera integradora *ISR-2600Plus*.

3.3.5.2 FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectrômetro *Perkin Elmer* modelo FTIR/NIR Frontier, usando um ATR com superfície de cristal de ZnSe na faixa de número de onda de 4000–550 cm^{-1} e leitura realizada com 64 *scans*.

3.3.5.3 RMN

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear BRUKER avance DPX, operando em frequência de 300 MHz para o ^1H e 75 MHz para o ^{13}C utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente na diluição das amostras.

3.3.5.4 TGA

O comportamento térmico dos nanocompósitos híbridos foram estudados por Análise Termogravimétrica (TGA) (*Mettler-Toledo* TGA/SDTA851e), para análise, 5 mg de cada composto foram adicionados a um cadinho de alumina. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento, no qual a temperatura variou de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob uma atmosfera de N_2 com uma purga de 50 mL/min .

3.3.5.5 MEV

As caracterizações microestruturais dos compostos híbridos imobilizados em sílica foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura *Quanta* 450 FEG-FEI, com resolução nominal de 1nm, operando a 20-30 kV, localizado na Central Analítica da UFC. As amostras foram preparadas em fita de carbono dupla-face sobre suporte de alumínio e cobertas com fina camada de ouro (espessura aproximada de 20 nm) utilizando uma metalizadora QT150 ES - *Quorum*.

3.3.6 Redução do 4-nitrofenol

A reação de redução foi realizada usando 15 mL de solução aquosa de 4-nitrofenol (4-NP) com concentração 10^{-4} mol/L e excesso de borohidreto de sódio (NaBH_4) (30 mg; 0,90 mmol) como agente redutor. A evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ foi observada, e a primeira medição de UV-vis foi realizada em 0 min.

Para avaliar a influência da massa do catalisador na velocidade de reação, foram realizados testes com diferentes quantidades, iniciando com 2 mg do composto híbrido e aumentando progressivamente até 10 mg. Esta concentração final foi selecionada para os experimentos de catálise. O complexo g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ (10 mg) foi então adicionado à mistura de reação, e o teste de fotocatalise foi realizado sob agitação constante à temperatura ambiente, tanto na ausência quanto na presença de luz UV (Avant 25 W, 60 Hz, $I = 205$ mA) de uma lâmpada dentro de uma caixa escura. As medidas de UV-vis foram realizadas a cada 30 minutos, com uma alíquota de 500 μL da mistura removida para diluição com água destilada em uma cubeta de quartzo (3 mL), permitindo o monitoramento da redução da absorbância a 400 nm. Os mesmos procedimentos foram aplicados ao complexo híbrido g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$.

Para ambas as amostras, foi realizado o teste de reciclagem. Após o primeiro ciclo de redução de 4-NP, os catalisadores foram filtrados, lavados três vezes com água destilada, secos e reutilizados no ciclo seguinte. Os resultados mostraram que os valores de (k_{obs}) permaneceram constantes, sem variações significativas, confirmando a alta eficiência e estabilidade dos compostos híbridos no processo de redução fotocatalítica (Apêndice C).

A cinética de degradação foi investigada em um intervalo de níveis de pH (3–12). O tampão fosfato foi usado para medições em pH 3 e 5, enquanto o tampão bicarbonato foi empregado para pH 9 e 12, os ajustes de pH foram feitos usando soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH). A meia-vida da hidrólise espontânea de NaBH_4 pode ser calculada usando a Equação 1, onde $t_{1/2}$ é a meia-vida em minutos e T é a temperatura em Kelvin (Muniz-Miranda, 2014; Richardson et al., 2005).

$$\log_{10} t_{1/2} = pH - (0,034T - 1,92) \quad (1)$$

O efeito da temperatura na fotorredução catalítica foi avaliado em diferentes temperaturas (25°C, 40°C e 55°C). A redução da banda característica 4-NP foi monitorada por

meio de medições de UV-vis realizadas a cada 15 minutos, e os parâmetros cinéticos foram determinados.

A energia de ativação (E_a) para fotocatalise foi determinada usando a equação de Arrhenius (Equações 2 e 3) com base na inclinação do $\ln k$ vs. $(1/T)$ gráfico, onde k é a constante de taxa de fotodegradação, A é o fator de Arrhenius, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases, e T é a temperatura (Kelvin) do processo de fotodegradação. Além disso, K representa a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e ΔH e ΔS são a entalpia e a entropia do sistema, respectivamente, calculadas a partir da inclinação e interceptação dos gráficos $\ln(K/T)$ vs. Tempo (Gkika et al., 2024; Verma; Jaihindh; Fu, 2019). Finalmente, a energia livre de Gibbs foi determinada usando a Equação 4.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{K}{h} \right) - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

A composição elementar dos catalisadores após a fotocatalise foi analisada por FTIR, onde as bandas características dos compostos híbridos permaneceram intactas mesmo após a fotorredução (Apêndice C).

3.4 Resultados e Discussões

As *meso*-porfirinas e seus análogos metalados de zinco e paládio e o nitreto de carbono grafítico foram caracterizados por um conjunto de técnicas experimentais. Os resultados das caracterizações, bem como os resultados de catálise heterogênea obtidos para a redução do composto 4-nitrofenol, um contaminante presente em águas residuais, à 4-aminofenol serão apresentados a seguir.

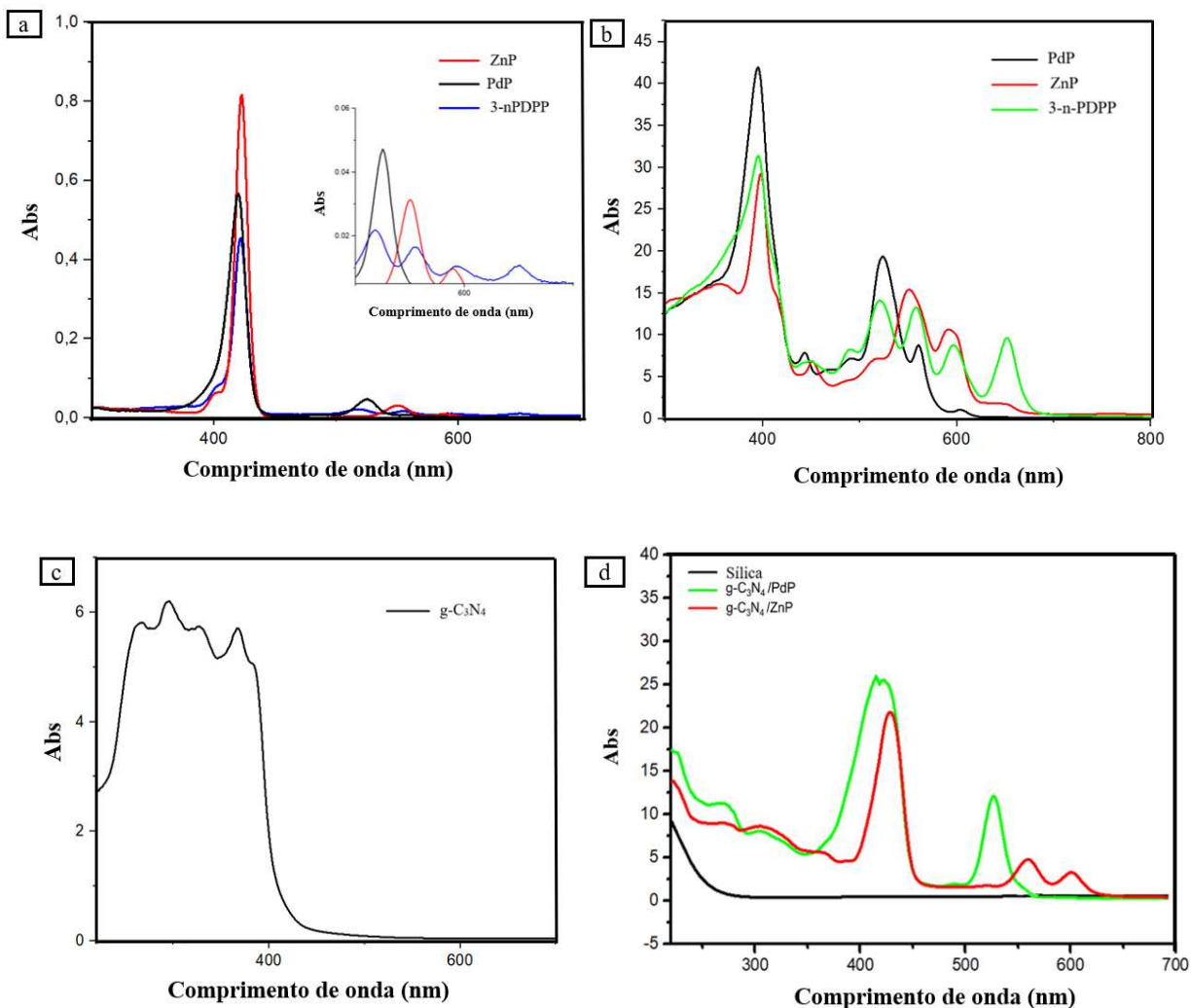
3.4.1 UV-Vis

Os espectros UV-vis da *meso*-porfirina e seus análogos metalados de zinco e paládio foram medidos em clorofórmio e exibem bandas características das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel de porfirina aromática altamente conjugado (Clemente et al., 2013; Ribeiro et al., 2017). Na Figura 26 (a), é evidente que a porfirina de base livre exibe uma banda de Soret em $\lambda = 421$ nm e quatro bandas Q em $\lambda = 515, 556, 592$ e 650 nm. Após a coordenação do átomo de metal dentro da cavidade da porfirina, o número de bandas Q diminui devido a um aumento na simetria. Como resultado, o ZnP exibe duas bandas Q em 550 e 590 nm, enquanto o PdP exibe apenas uma banda Q em 524 nm (Dąbrowski et al., 2016; Lima et al., 2019; Valicsek; Horváth, 2013).

É evidente que, ao comparar a base livre com as metaloporfirinas, estas últimas apresentam desvios hipsocrômicos e batocrômicos em suas bandas de Soret. Esses deslocamentos resultam de interações entre os orbitais atômicos do centro metálico e os orbitais π do macrociclo da porfirina. O ZnP apresenta um desvio para o vermelho porque, tendo orbitais de subnível d totalmente preenchidos ($\text{Zn}^{2+} = d^{10}$), os orbitais atômicos de íons metálicos têm menos interações com os orbitais moleculares de porfirina. Em contraste, o complexo PdP exibe um desvio para o azul em sua banda de Soret devido às interações entre os orbitais atômicos do íon metálico paládio e os orbitais π do macrociclo da porfirina (Valicsek; Horváth, 2013).

Os espectros dos nanocompósitos (Figura 26 (d)) mostram as características combinadas de g-C₃N₄ (200 e 450 nm) e *meso*-porfirinas, nas quais uma banda de maior intensidade (banda B) é observada na região em torno de 420 nm, juntamente com as bandas Q entre 500 e 600 nm associadas às *meso*-porfirinas. Apenas uma banda Q é atribuída ao complexo PdP, enquanto duas são identificadas no complexo ZnP (Lima et al., 2021, 2019).

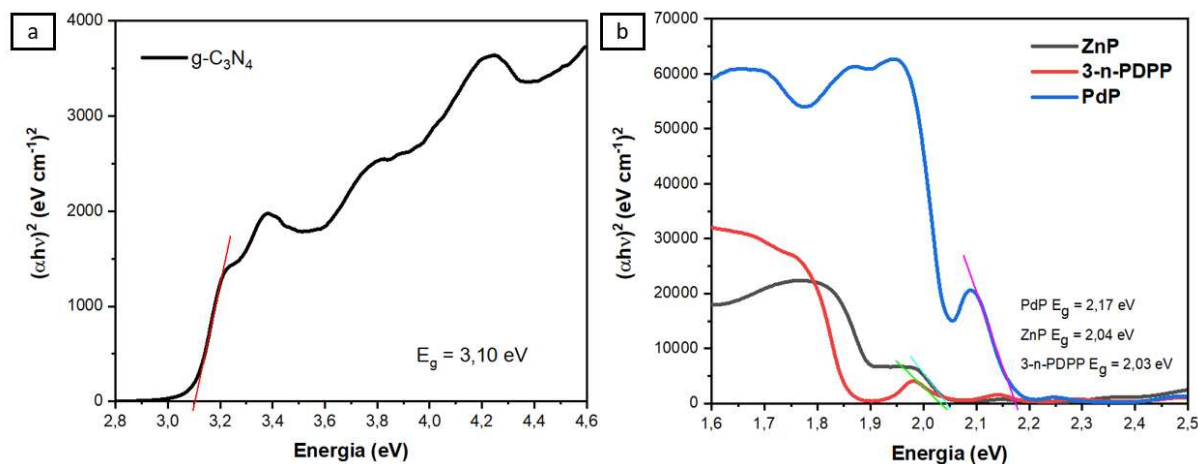
Figura 26: Espectros: (a) UV-vis da *meso*-porfirinas e seus análogos metalizados de Zinco e Paládio, medidos em CHCl_3 na concentração de $2 \times 10^{-6} \text{ M}$; $\log \epsilon_{\text{max}} / \text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; (b) refletância difusa de PdP, ZnP e 3-n-PDPP; (c) refletância difusa do composto $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (d) refletância difusa dos nanocompósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ imobilizados em sílica.



Fonte: Elaborado pela autora.

O valor do bandgap para as estruturas de *meso*-porfirina e seus análogos metalados de zinco e paládio corresponde a 2,17 eV, 2,04 eV e 2,03 eV para PdP, ZnP e 3-n-PDPP, respectivamente (Figura 27 (b)). Em contraste, para o composto $\text{g-C}_3\text{N}_4$, o bandgap é de 3,10 eV (Figura 27 (a)). Esses valores são próximos aos descritos na literatura (Cheng et al., 2023; Freire et al., 2021; Gouterman, 1961; Lima et al., 2019; Parameswaran et al., 2024; Ribeiro et al., 2017; Wang et al., 2024; Xu et al., 2023).

Figura 27 – Gráfico de Tauc e valor de bandgap para (a) g-C₃N₄; (b) estruturas de *meso*-porfirina e seus análogos metalados de zinco e paládio.



Fonte: Elaborado pela autora.

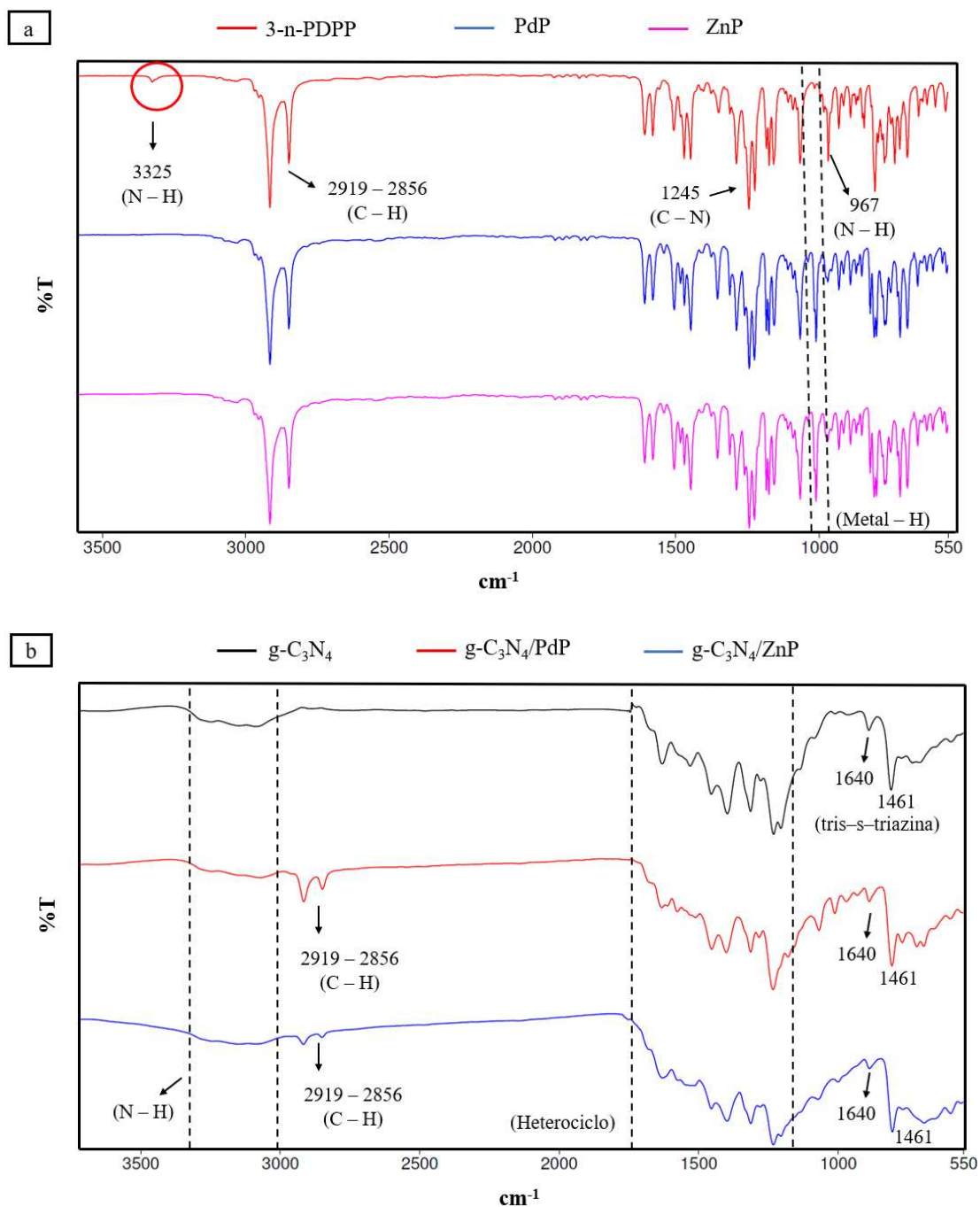
3.4.2 FTIR

O perfil espectral da *meso*-porfirina é mostrado na Figura 28 (a), caracterizando suas principais bandas estruturais. Notavelmente, as bandas de alongamento em 3325 cm⁻¹ e a deformação angular em 967 cm⁻¹ correspondem à ligação N – H do grupo pirrólico no anel do macrociclo. Além disso, as bandas em 2919 – 2856 cm⁻¹ revelam duas deformações axiais da ligação C – H, indicando a presença de cadeias alifáticas de cardanol. As ligações C – C do anel aromático são observadas em 1610 cm⁻¹, juntamente com a faixa de estiramento em 1245 cm⁻¹, que está associada à deformação axial da ligação C – N dentro das subunidades de pirrol (Mota et al., 2017; Ribeiro et al., 2017).

Ao analisar o espectro relacionado às *meso*-metaloportirinas, torna-se evidente que as bandas relacionadas à ligação N – H (3325 e 967 cm⁻¹) estão ausentes. Em seu lugar, surge uma faixa a 995 cm⁻¹, confirmando a metalação da porfirina devido à coordenação do íon metálico.

O espectro FTIR de g-C₃N₄ mostra bandas de absorção em 807 e 891 cm⁻¹, correspondendo aos anéis tris-s-triazina e à deformação reticulada da heptazina. Bandas na faixa de 1237 a 1639 cm⁻¹ são indicativas de trechos C – N heterocíclicos, enquanto aquelas em 1461 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ correspondem a ligações C – N, C=N e melem (tris-s-triazina), respectivamente (Ibrahim et al., 2020; Qamar et al., 2022).

Figura 28: Espectros FTIR: (a) *meso*-porfirina, Pd-Porfirina e Zn-Porfirina; (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Especificamente, as bandas em 1237, 1335 e 1406 cm^{-1} estão associadas a alongamentos vibracionais de unidades conectadas envolvendo ligações C – N(– C) ou C – N(– C) ou C – NH – C, refletindo a formação de dimelem, que resulta da conexão de duas moléculas de melem. As bandas em 3077, 3161 e 3267 cm^{-1} correspondem aos modos de alongamento

vibracional dos grupos aminas não condensadas, e a banda em 2141 cm^{-1} é atribuída à ligação $\text{C} = \text{N}$, indicando a presença de heterociclos em $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Freire et al., 2021).

Nos espectros dos nanocompósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$, bandas proeminentes de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ entre 500 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} ainda são observáveis. Além disso, observa-se a presença de grupos amina ($3077 - 3267\text{ cm}^{-1}$) e cadeias alifáticas de cardanol ($2919 - 2856\text{ cm}^{-1}$) (Figura 28 (b)).

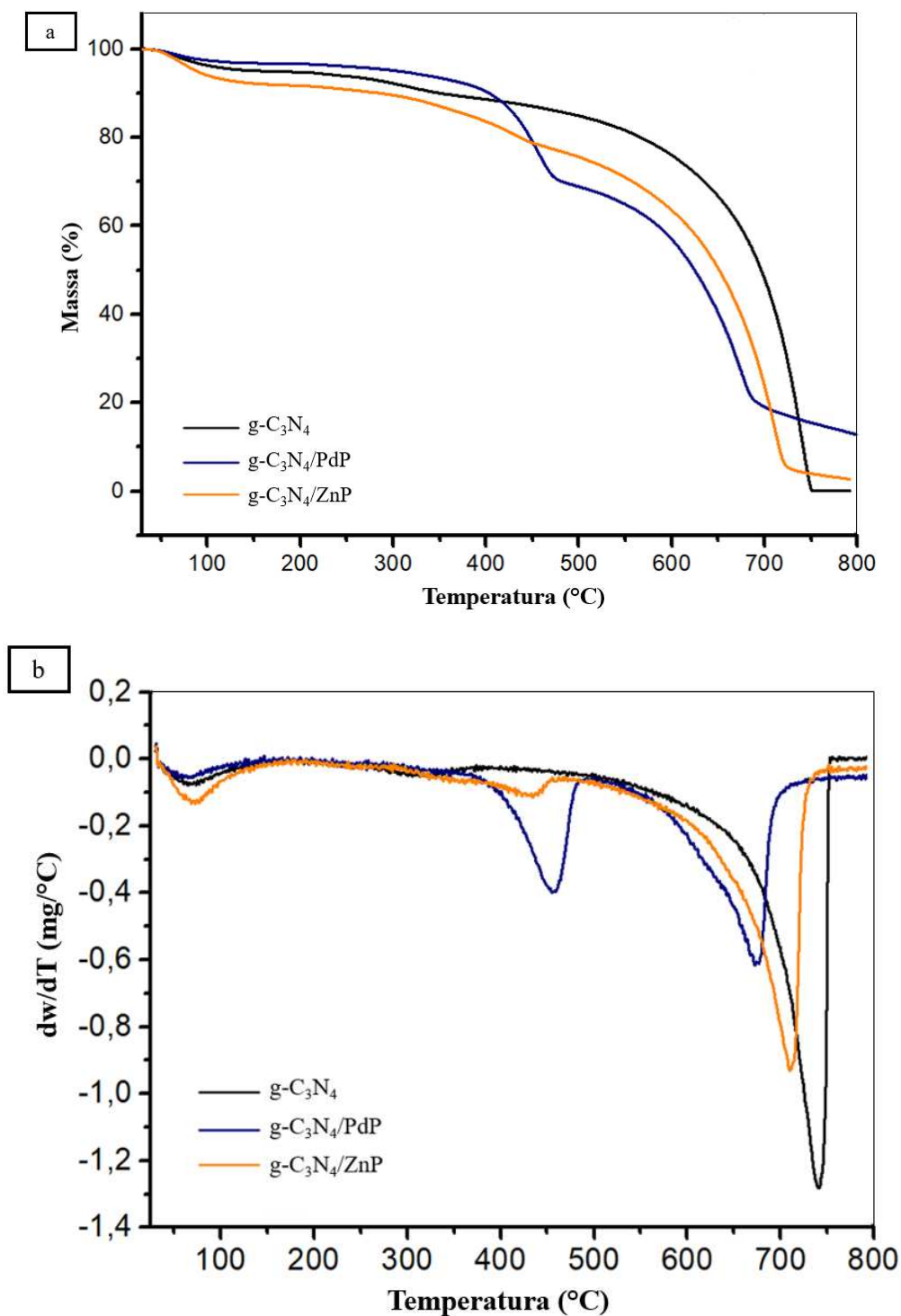
Os resultados de FTIR corroboram os resultados obtidos nos espectros de UV-vis indicando que as *meso*-porfirinas sofreram metalação e que houve a heterojunção com o composto $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

3.4.3 TGA

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para observar a degradação térmica e determinar a perda relativa de massa dos nanocompósitos. A Figura 29 mostra as curvas de degradação de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$, respectivamente. Além disso, a Tabela 6 mostra todos os eventos de degradação da amostra, onde T_R é a faixa de temperatura do evento ($^{\circ}\text{C}$), T_M é a temperatura máxima de perda de massa ($^{\circ}\text{C}$), W_L é a perda de massa (%) e R_W é o peso residual (%) no final da análise de TGA.

Os nanocompósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$ apresentam maiores percentuais de peso residual quando comparados ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$, que perdeu completamente sua massa à temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sistema $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ foi o que apresentou menor perda de massa, sendo menos estável que os demais.

Figura 29: Curvas de (a) TGA e (b) derivadas TGA para g-C₃N₄ e para os híbridos g-C₃N₄/ZnP e g-C₃N₄/PdP.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ao considerar os primeiros eventos, por meio de curvas derivadas da termogravimetria (DTG), todos os compostos apresentaram T_R na faixa de 50 – 125 °C, bem como T_M a 75 °C para todos. Isso pode estar relacionado à perda de umidade, uma vez que também apresenta a menor taxa percentual de perda de massa das amostras (Tabela 6).

Tabela 6: Eventos de degradação para g-C₃N₄, g-C₃N₄/PdP e g-C₃N₄/ZnP.

Amostras	1º Evento			2º Evento			3º Evento			
	T _R	T _M	W _L	T _R	T _M	W _L	T _R	T _M	W _L	R _w
g-C ₃ N ₄	50 – 125	75	5%	275 – 375	325	11%	550 – 750	740	100%	0%
g-C ₃ N ₄ /PdP	50 – 125	75	5%	380 – 490	455	10%	550 – 700	675	80%	13%
g-C ₃ N ₄ /ZnP	50 – 125	75	9%	400 – 455	245	11%	500 – 750	720	95%	3%

Fonte: Elaborada pela autora.

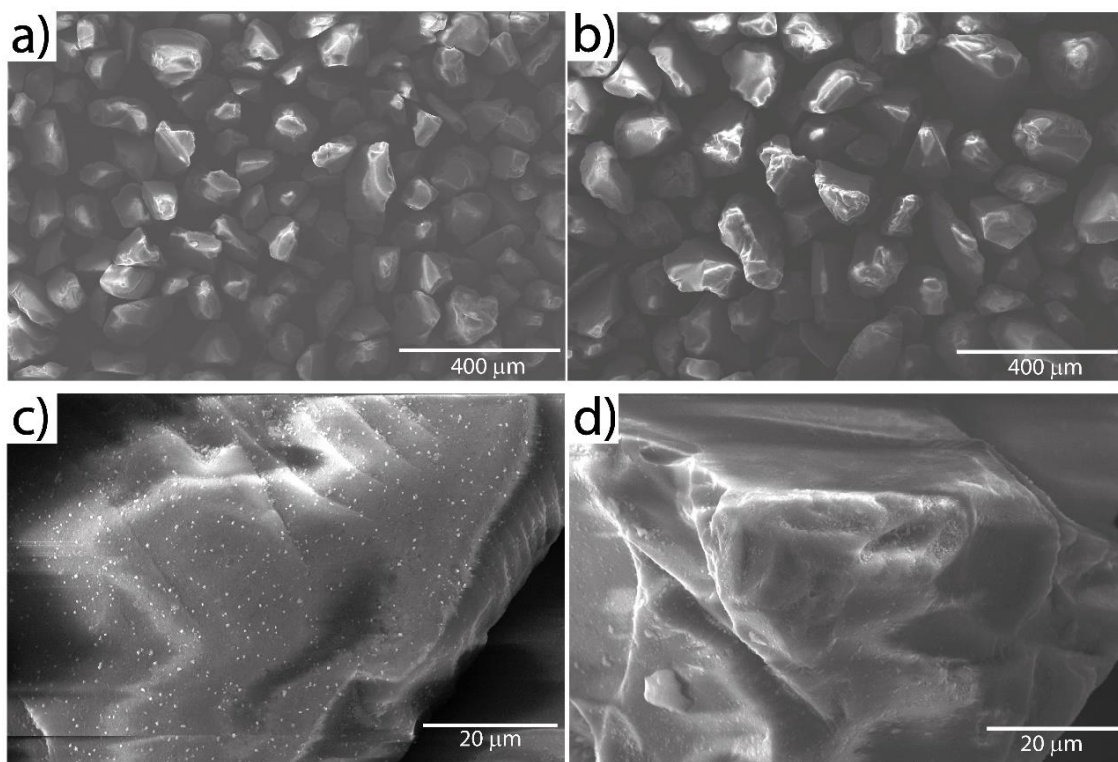
O segundo evento ocorreu entre as faixas de temperatura de 275 – 375 °C para g-C₃N₄, 380 – 490 °C para g-C₃N₄/PdP e 400 – 455 °C para g-C₃N₄/ZnP, e pode-se observar que os nanocompósitos contendo *meso*-metaloporfirina têm T_M de 455 °C (g-C₃N₄/PdP) e 445 °C (g-C₃N₄/ZnP), enquanto apenas o nitreto de carbono grafitico tem T_M = 325 °C. O terceiro evento apresentou valores de T_R para g-C₃N₄ na faixa de 550 – 750 °C, 550 – 700 °C para o composto contendo *meso*-metaloporfirina paládio e 500 – 750 °C para o composto com *meso*-metaloporfirina de zinco. Isso pode estar relacionado à degradação das cadeias compostas, considerando que elas também apresentam valores de T_M mais elevados de 675, 720 e 740 °C para g-C₃N₄/PdP, g-C₃N₄/ZnP e g-C₃N₄, respectivamente.

Esses resultados indicam que a adição de *meso*-metaloporfirinas a g-C₃N₄ conferiu menor estabilidade térmica quando comparada apenas ao g-C₃N₄, porém proporcionou uma menor taxa de perda de massa dos compostos híbridos em relação ao nitreto de carbono grafitico.

3.4.4 MEV

Para avaliar a morfologia dos catalisadores e obter informações sobre a correlação entre as propriedades catalíticas dos nanocompósitos suportados em sílica e suas superfícies, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 30 (a) e (b) mostra as imagens obtidas para as amostras g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ em menor ampliação (visão ampla). Não foram observadas alterações na morfologia do material suportado. Essa observação concorda com os achados da análise XRD (Apêndice C), que demonstrou a preservação das características de suporte em ambos os sistemas.

Figura 30: MEV dos nanocompósitos: (a) e (b) imagens amplas g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e g-C₃N₄/ZnP/SiO₂, respectivamente; (c) e (d) micrografias de maior ampliação, proporcionando uma visão mais detalhada da distribuição dos nanocompósitos g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ respectivamente, nas superfícies.



Fonte: Elaborada pela autora.

A semelhança entre essas duas amostras também pode ser atribuída ao menor tamanho dos nanocompósitos contendo g-C₃N₄ e metaloporfirina em comparação com a sílica (que tinha um tamanho médio de $14 \pm 3 \mu\text{m}$), dificultando o discernimento nesse nível de ampliação (Bilgic et al., 2022; El Abiad et al., 2023b; Piccirillo et al., 2021).

Após um exame mais detalhado em micrografias (Figura 30 (c) e (d)) em maior

ampliação, a presença de pequenos pontos brancos indica a distribuição desses nanocompósitos nas superfícies da microesfera de sílica. No caso do sistema g-C₃N₄/PdP/SiO₂ (Figura 30 (c)), essa distribuição parece mais uniforme, enquanto no sistema g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ (Figura 30 (d)), os nanocompósitos parecem formar aglomerados. A variação na distribuição e morfologia pode influenciar a atividade catalítica, uma vez que uma distribuição mais homogênea do catalisador em SiO₂ aumenta a área de contato com o sistema de reação, acelerando a taxa de reação.

3.4.5 Redução catalítica 4-NP

A síntese de um composto híbrido utilizando g-C₃N₄ e *meso*-metaloporfirinas é inovadora, devido à complementaridade e sinergia das propriedades desses materiais. O g-C₃N₄ é conhecido por sua capacidade de absorver luz visível e gerar pares de elétrons buraco com alta eficiência. Por outro lado, as *meso*-metaloporfirinas, que incorporam metais de transição em sua estrutura de porfirina, têm a capacidade de transferir elétrons com eficiência e fornecer sítios ativos para reações redox. Ao combinar esses dois componentes em um composto híbrido, é possível explorar as vantagens de ambos os materiais, melhorando assim a eficiência da fotocatalise (Iqbal et al., 2023; Yang; Jing; Zhu, 2021; Zhang et al., 2022; Zhu; Zhou, 2021).

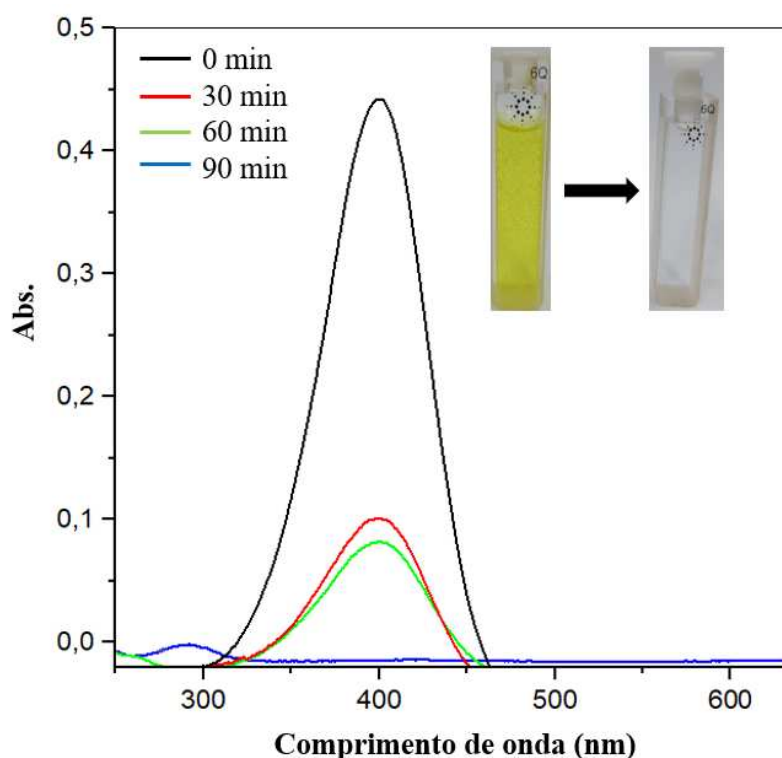
A redução de 4-NP a 4-AP é um processo catalítico que envolve a transferência de elétrons sob a ação da luz e de um agente redutor, usando um fotocatalisador. Esta reação converte o grupo nitro (-NO₂) do 4-NP em um grupo amino (-NH₂), resultando na formação de 4-AP. (Ding et al., 2017; Neal et al., 2019; Xiong et al., 2019).

O processo começa com a excitação das g-C₃N₄/ *meso*-metaloporfirinas que, após a irradiação, geram pares elétron-buraco (e⁻/h⁺) essenciais para a reação redox. O elétron excitado é transferido para o agente redutor (NaBH₄), facilitando a conversão do íon p-nitrofenolato em 4-AP. Após a adsorção de 4-NP na superfície do fotocatalisador, o grupo nitro atua como um acceptor de elétrons, passando por três etapas principais: conversão em nitroso (-NO), formação de hidroxilamina (-NHOH) e, finalmente, geração do grupo amino (-NH₂) (Shanmugam et al., 2023, 2024; Worakitjaroenphon et al., 2023).

O excesso de NaBH₄ garante um suprimento constante de elétrons, permitindo que a reação siga um modelo de primeira ordem, onde a taxa de reação é diretamente proporcional à concentração de 4-NP. A eficiência da reação depende tanto da luz quanto do fotocatalisador, com a luz ativando o catalisador e promovendo a geração contínua de elétrons e buracos. Sem luz, a reação ainda pode ocorrer, mas a uma taxa significativamente menor (Shanmugam et al., 2023, 2024; Worakitjaroenphon et al., 2023).

A estrutura do fotocatalisador também é crucial, as *meso*-porfirinas metálicas combinadas com g-C₃N₄ aumentam a eficiência, facilitando a separação de cargas e evitando a recombinação de cargas geradas. Durante a reação, a fotorredução pode ser monitorada através da banda de absorção em torno de 400 nm do íon p-nitrofenolato, que diminui, enquanto surge uma nova banda a 300 nm, associada ao p-aminofenolato, indicando o progresso da redução. A solução aquosa de 4-NP, inicialmente amarela, torna-se incolor após a redução completa (Figura 31).

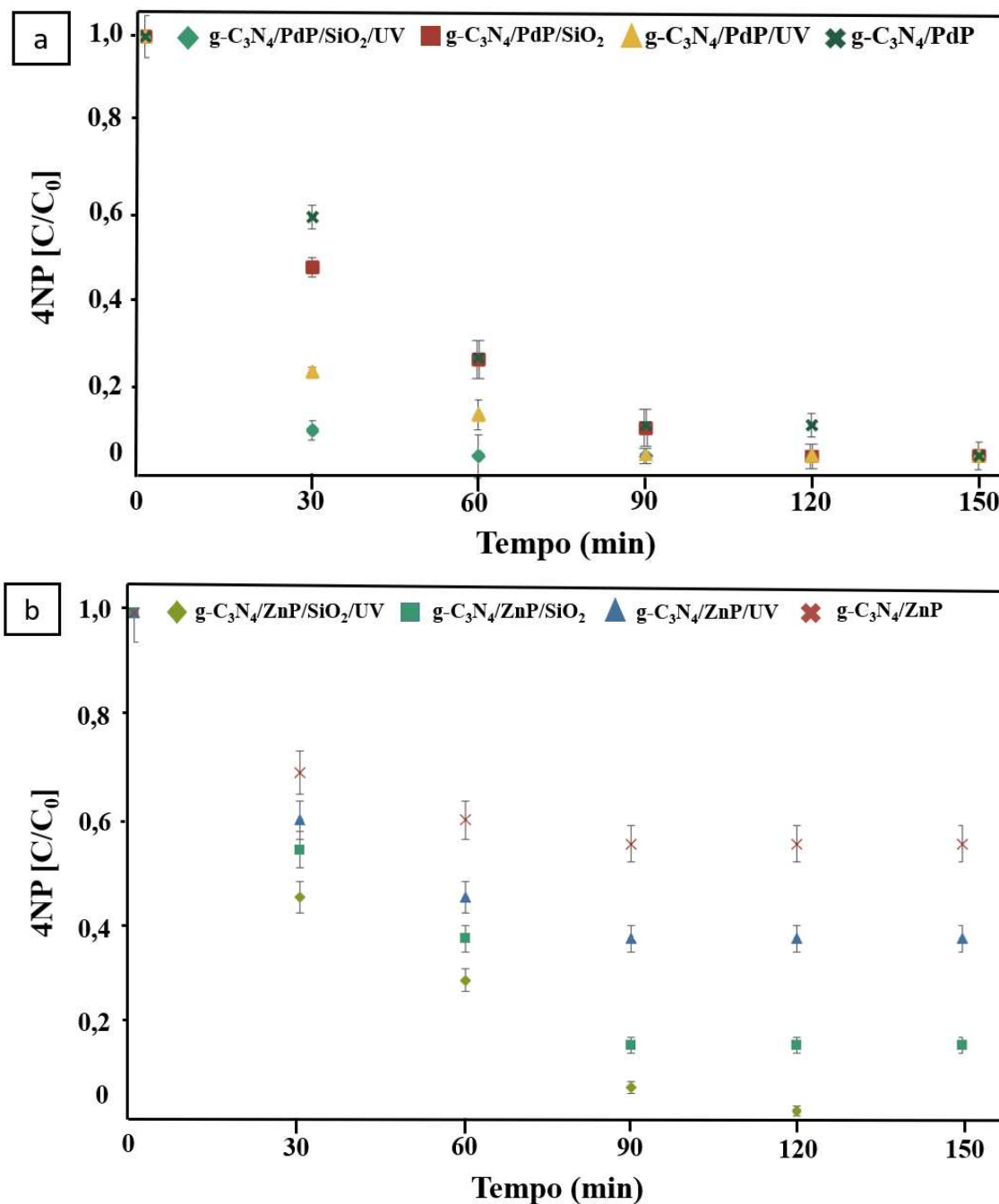
Figura 31: Fotorredução da solução de 4-NP e as transições de coloração amarelada para incolor após redução completa (pH =7,0; T = 35 °C).



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 32 mostra que a adição de g-C₃N₄ à *meso*-porfirina melhorou significativamente o efeito fotocatalítico do material, uma vez que a *meso*-porfirina também possui atividade catalítica. Além disso, a imobilização em sílica melhorou a adsorção do catalisador, o que afeta potencialmente sua eficiência catalítica. Este desempenho superior pode ser atribuído à distribuição mais extensa do catalisador nas superfícies das microesferas de sílica, levando ao aumento da superfície de contato e melhor adsorção durante a catálise, pois evita a formação de agregados (Califano; Costantini, 2020; Ma et al., 2021; Nayl et al., 2022; Sidhpuria et al., 2011; Wei; Yang; Yang, 2022).

Figura 32: Fotorredução de 4-NP utilizando os nanocompósitos (a) g-C₃N₄/PdP e (b) g-C₃N₄/ZnP.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 32 (a) mostra a variação na concentração de 4-NP ao longo do tempo, monitorada pela diminuição da absorbância a 400 nm. O híbrido (g-C₃N₄/PdP) imobilizado em sílica alcançou uma redução de 100 % após 60 e 90 min sob irradiação UV e sem luz UV, respectivamente. Em contraste, catalisadores não suportados, especificamente g-C₃N₄/PdP, exibiram reduções completas de 4-NP em 90 min e 150 min na presença e ausência de luz UV,

respectivamente.

Por outro lado, o híbrido g-C₃N₄/ZnP (Figura 32 (b)), quando imobilizado em sílica, apresentou reduções de 100% em 150 min com irradiação UV e aproximadamente 70% em 150 min sem irradiação UV. Nas mesmas condições de irradiação, g-C₃N₄/ZnP alcançou uma redução de 55% de 4-NP, enquanto sem imobilização e exposição à radiação UV, apenas 15% de redução foi observada para g-C₃N₄/ZnP.

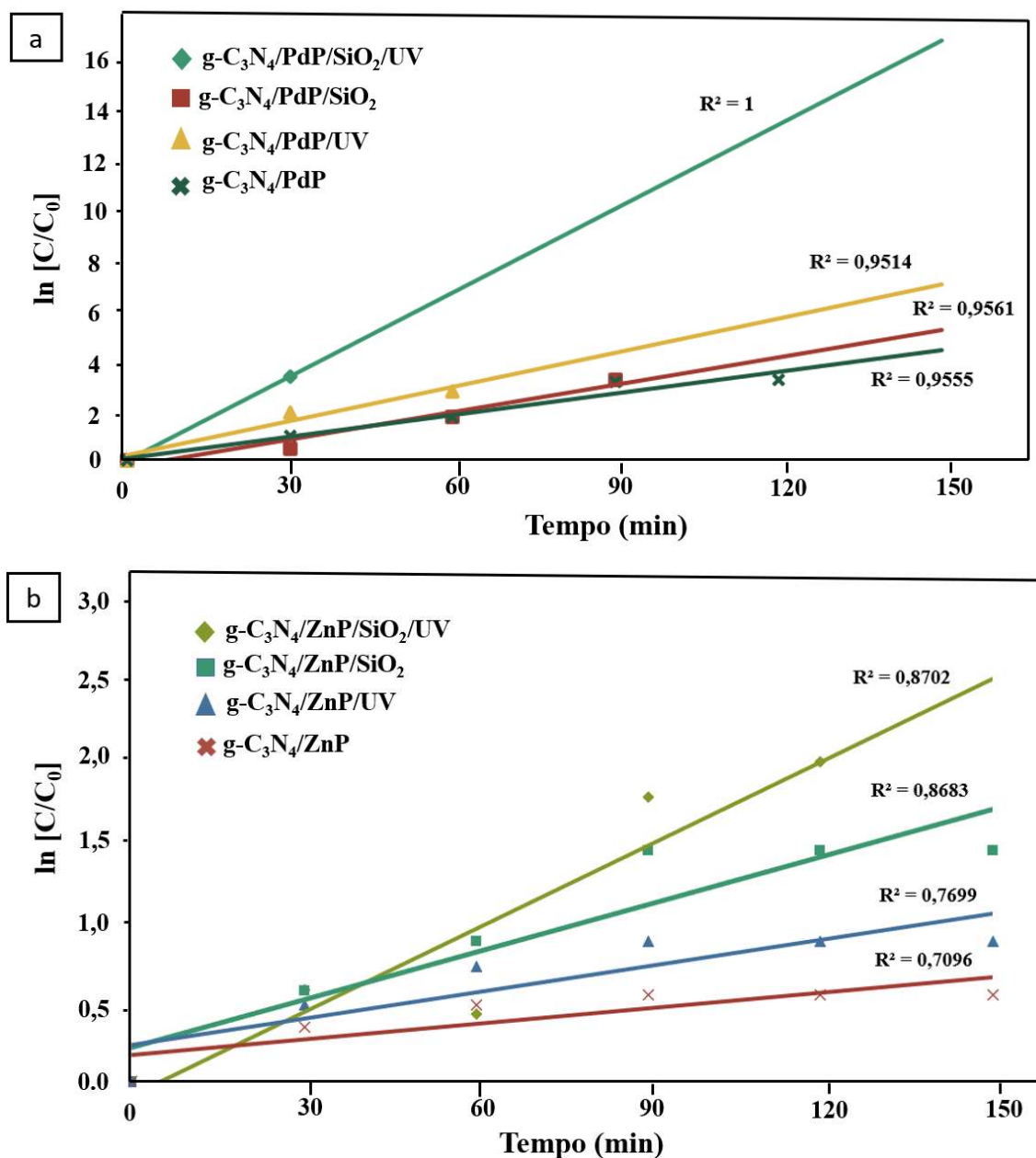
Esses resultados reforçam o impacto positivo do metal Pd na eficiência dos processos fotocatalíticos. De acordo com a literatura, a presença do metal no centro da *meso*-porfirina aumenta a separação das cargas fotogeradas (e^-/h^+) por aprisionamento de elétrons, melhorando o desempenho fotocatalítico do material (Cheng et al., 2023; Fan et al., 2020; Wang et al., 2021, 2023). Além disso, as interações π - π da *meso*-metaloporfirina com g-C₃N₄ aumentam ainda mais a transferência de carga entre os dois compostos, promovendo a separação e transferência de portadores de carga fotogeradas e aumentando a superfície de contato e adsorção (Chen et al., 2023; Tan et al., 2022; Xia et al., 2023; Xu et al., 2021a).

A maioria das reações fotocatalíticas segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 5), que delineia uma correlação linear entre a taxa de reação e a concentração do substrato em solução. A equação para este modelo baseia-se no pressuposto de que o substrato adere ao fotocatalisador em monocamadas, preservando o equilíbrio de adsorção/dessorção ao longo da reação. Consequentemente, sugere que a taxa de adsorção do substrato é significativamente mais rápida do que a taxa de reação com as cargas fotogeradas (e^-/h^+), prevendo assim uma reação de primeira ordem (Diaz-Uribe; Vera; Vega, 2020).

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_{Ap} \times t \quad (5)$$

O excesso de NaBH₄ em relação ao 4-NP garante as condições para uma reação de primeira ordem, dada a suposição de que [NaBH₄] permanece constante durante toda a reação. Os resultados da linearização cinética (Figura 33 (a) e (b)) confirmaram que a reação seguiu o modelo de primeira ordem, no qual uma boa correlação linear entre os dados experimentais pode ser observada, uma vez que R^2 é próximo de 1.

Figura 33: Linearização cinética dos nanomateriais (a) g-C₃N₄/PdP e (b) g-C₃N₄/ZnP.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados cinéticos estão resumidos na Tabela 7, revelando a eficácia fotocatalítica dos nanomateriais sintetizados neste estudo. Nesse sentido, o fotocatalisador mais eficiente nas condições investigadas foi o g-C₃N₄/PdP/SiO₂ na presença de luz UV. A constante cinética deste nanomaterial aumentou aproximadamente 9,5 vezes em relação ao composto g-C₃N₄/ZnP. Esta descoberta destaca a influência do metal, do suporte de SiO₂ e da luz UV no aumento da taxa de fotoredução do poluente.

Tabela 7: Dados do estudo cinético de nanomateriais.

Nanocompósitos	K_{ap} (min^{-1})
g-C ₃ N ₄ / PdP / SiO ₂ / UV	0.095
g-C ₃ N ₄ /PdP/UV	0.052
g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂	0.025
g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ /UV	0.020
g-C ₃ N ₄ /PdP	0.018
g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂	0.018
g-C ₃ N ₄ /ZnP/UV	0.014
g-C ₃ N ₄ /ZnP	0.010

Fonte: Elaborado pela autora.

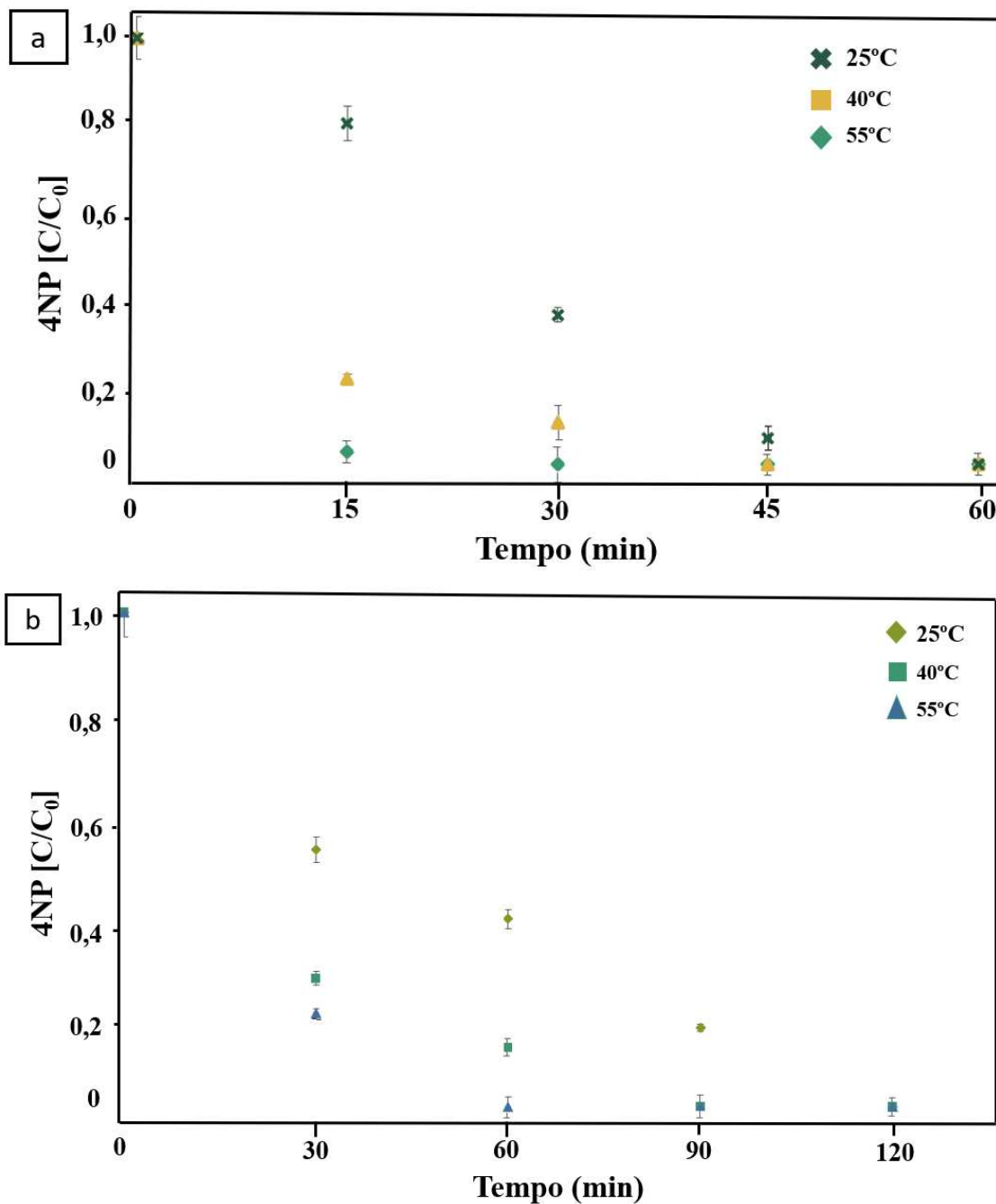
Em resumo, as espécies metálicas utilizadas exercem influência direta no desempenho da atividade catalítica, conforme revelado nesta investigação. Os resultados mostram que o composto g-C₃N₄/ZnP não foi capaz de promover a redução completa de 4-NP, enquanto o composto g-C₃N₄/PdP, sob os mesmos intervalos de tempo e condições, foi mais eficaz nesta tarefa, o suporte de sílica também foi muito eficaz para a promoção da taxa de fotorredução de 4-NP. Os melhores resultados foram obtidos quando os fotocatalisadores foram submetidos à luz UV.

A sílica atua como uma matriz estável que auxilia na dispersão dos catalisadores, aumentando a área de contato e promovendo maior eficiência catalítica. Sua capacidade de preservar as propriedades físicas e químicas do material híbrido ao longo do tempo, principalmente em processos catalíticos como a fotorredução, também evita a aglomeração de partículas de g-C₃N₄/meso-metaloporfirina, garantindo a manutenção da reatividade durante ciclos repetidos de uso (Bogireddy et al., 2020; El Abiad et al., 2023; Nayl et al., 2022; Wei; Yang; Yang, 2022).

3.4.5.1 Efeito da temperatura

Para estudar o efeito da temperatura no processo de degradação, foram realizados ensaios de redução fotocatalítica de 4-NP em temperaturas mais altas (40°C e 55°C). A Figura 34 mostra o comportamento cinético da reação e suas respectivas fotodegradações de g-C₃N₄/meso-metaloporfirina (Pd e Zn) no suporte de sílica.

Figura 34: Fotorredução de 4-NP utilizando os nanocompósitos nas diversas temperaturas: (a) g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e (b) g-C₃N₄/ZnP/SiO₂.



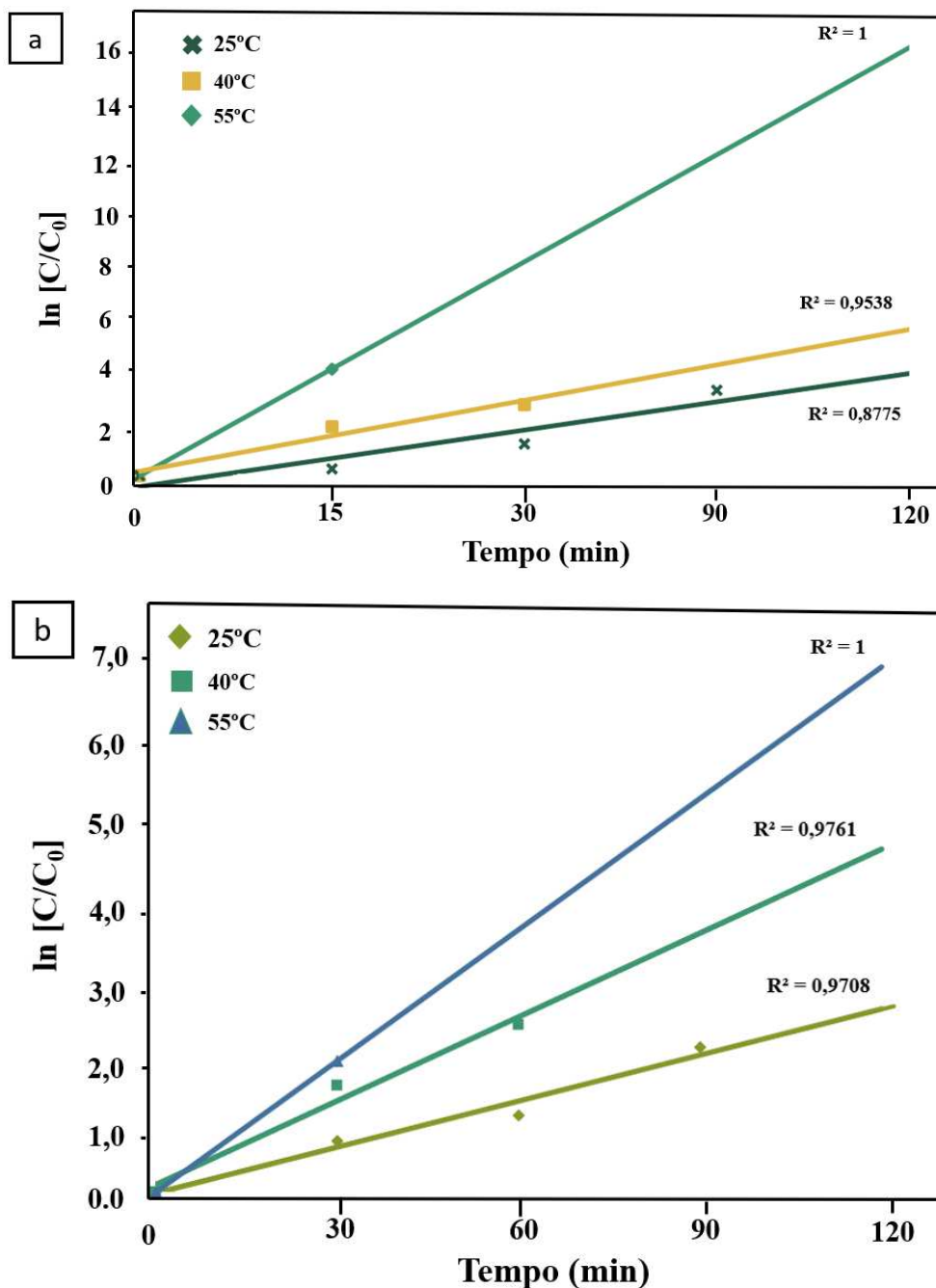
Fonte: Elaborado pela autora.

O processo de fotodegradação é significativamente aprimorado em temperaturas mais altas, alcançando a redução completa de 4-NP em apenas 15 minutos com o compósito g-C₃N₄/PdP/SiO₂ (Figura 34 (a)) e em 30 minutos com o compósito g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ (Figura 34 (b)) a 55°C.

As constantes de velocidade do estudo cinético aumentaram acentuadamente de 25 ° C para 55 ° C (Figuras 35 (a) e (b)). Esse aumento na constante de taxa e a rápida

degradação do 4-NP podem ser atribuídos à energia térmica fornecida ao sistema, que promove uma maior frequência de colisões moleculares.

Figura 35: Estudo cinético da redução de 4-NP utilizando (a) g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e (b) g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ em diferentes temperaturas.

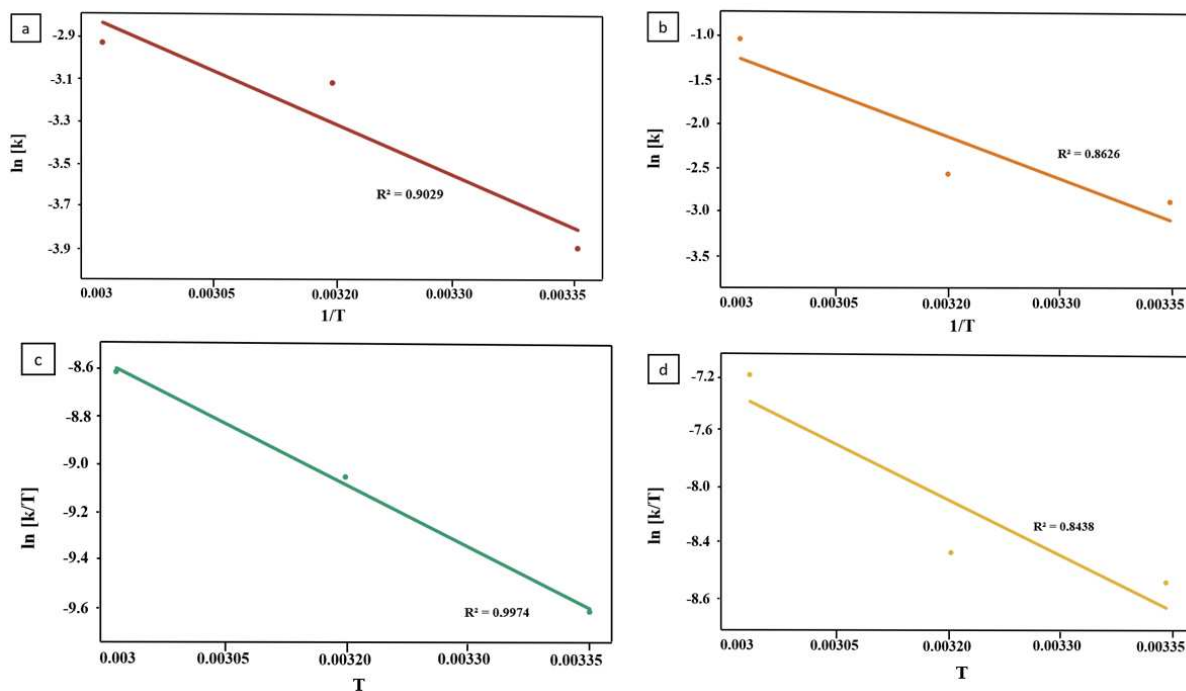


Fonte: Elaborado pela autora.

Além disso, o aumento da temperatura pode aumentar a adsorção de moléculas de 4-NP na superfície do catalisador, melhorando assim sua interação com os sítios ativos e facilitando a degradação (Gkika et al., 2024; Verma; Jaihindh; Fu, 2019). Assim, a

fotodegradação exibe uma tendência linear ascendente com a temperatura (Figura 36).

Figura 36: Redução fotocatalítica de 4-NP $\ln k$ vs. $1/T$: (a) g-C₃N₄/ZnP/SiO₂, (b) g-C₃N₄/PdP/SiO₂; $\ln (k/T)$ vs. T : (c) g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ e (d) g-C₃N₄/PdP/SiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores positivos de ΔH e ΔS , juntamente com o valor negativo de ΔG para 40°C e 55°C, indicam que o processo de redução é endotérmico e espontâneo. O aumento da temperatura não só acelera a fotorredução, mas também contribui para a redução da taxa de recombinação do par elétron-buraco (e^-/h^+) gerada durante a reação, promovendo a degradação de poluentes como o 4-NP (Gkika et al., 2024; Verma; Jaihindh; Fu, 2019). O aumento da temperatura fornece energia adicional ao sistema, favorecendo as reações de redução e diminuindo a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco. Os parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da fotorredução em diferentes temperaturas.

Híbrido	Temperature (°C)	E_a (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)
g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂	25	35.41	33.61	0.109	1.11
	40				-0.52
	55				-2.15
g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂	25	27.25	26.63	0.086	0.99
	40				-0.30
	55				-1.59

Fonte: Elaborado pela autora.

3.4.5.2 Efeito do pH

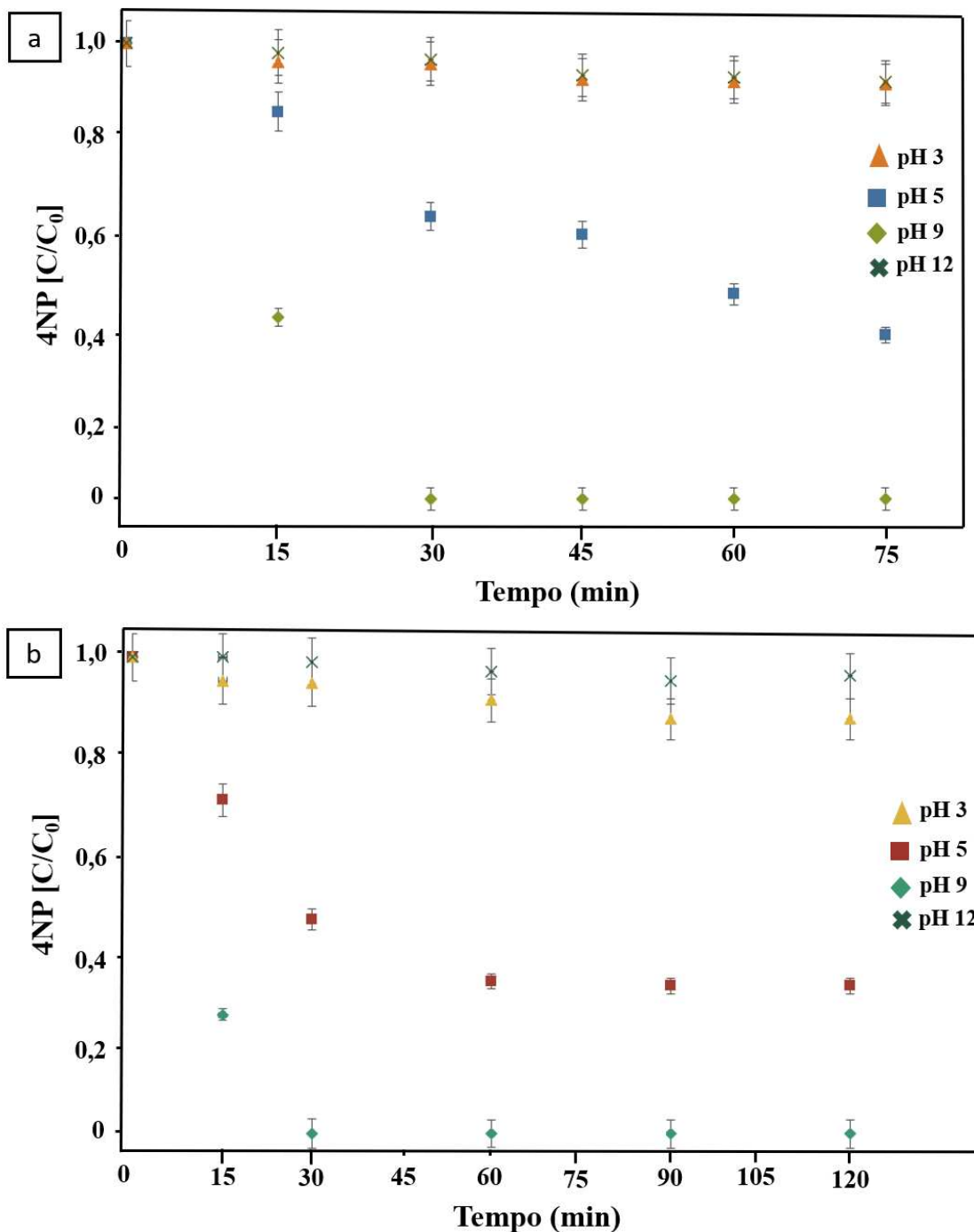
O aumento do pH em meio aquoso altera a distribuição de ressonância das espécies 4-NP. Tanto o 4-nitrofenol quanto seu ânion exibem duas formas de ressonância - benzenóide e quinonóide - onde uma carga negativa está localizada no grupo nitro, promovendo a desprotonação do grupo hidroxila. A forma quinonóide (desprotonada) é responsável por absorver radiação a 400 nm (Gkika et al., 2024; Hou et al., 2019; Verma; Jaihindh; Fu, 2019). Para avaliar a influência da desprotonação de 4-NP, a reação foi monitorada em diferentes níveis de pH de 3, 5, 9 e 12. Os parâmetros cinéticos da reação são mostrados na Figura 37.

Nos estudos cinéticos que examinaram a influência do pH, observou-se que em pH 5,0 (Figura 37 (a) e (b)), houve uma redução na concentração de 4-NP; no entanto, não foi detectada a formação de 4-AP. Isso pode ser atribuído à rápida degradação do agente redutor NaBH₄ em condições mais ácidas. Em pH 5, a meia-vida do composto é da ordem de frações de segundo, aumentando exponencialmente com níveis mais altos de pH.

Observa-se que, tanto em pH 3 quanto em pH 12, a redução de 4-NP não ocorre significativamente (Figura 37 (a) e (b)). Em pH 3, o NaBH₄ se decompõe rapidamente, liberando H₂ e reduzindo a quantidade de íons hidreto disponíveis para a reação de redução. Além disso, as porfirinas tendem a ter uma taxa mais alta de recombinação de elétrons-buracos, o que compromete a eficiência fotocatalítica.

Em condições altamente alcalinas (pH 12), a reatividade pode diminuir devido ao excesso de íons OH⁻, que podem competir com o 4-NP pelos sítios ativos do catalisador. Além disso, há uma tendência crescente para a formação de subprodutos que podem desativar parcialmente o catalisador ao longo do tempo (Gkika et al., 2024; Hou et al., 2019; Muniz-Miranda, 2014; Richardson et al., 2005; Verma; Jaihindh; Fu, 2019).

Figura 37: Efeito do pH na redução do composto 4-NP utilizando: (a) g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e (b) g-C₃N₄/ZnP/SiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em pH 9, os complexos g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ alcançaram redução completa de 4-NP. Isso provavelmente se deve à meia-vida mais longa do NaBH₄ neste ambiente, que se beneficia da contribuição do pH mais alto para a excitação do cromóforo. Nessa faixa, o NaBH₄ permanece suficientemente estável para liberar hidretos (H⁻), que são essenciais para a transferência de elétrons para 4-NP. A carga negativa do íon nitrofenolato neste

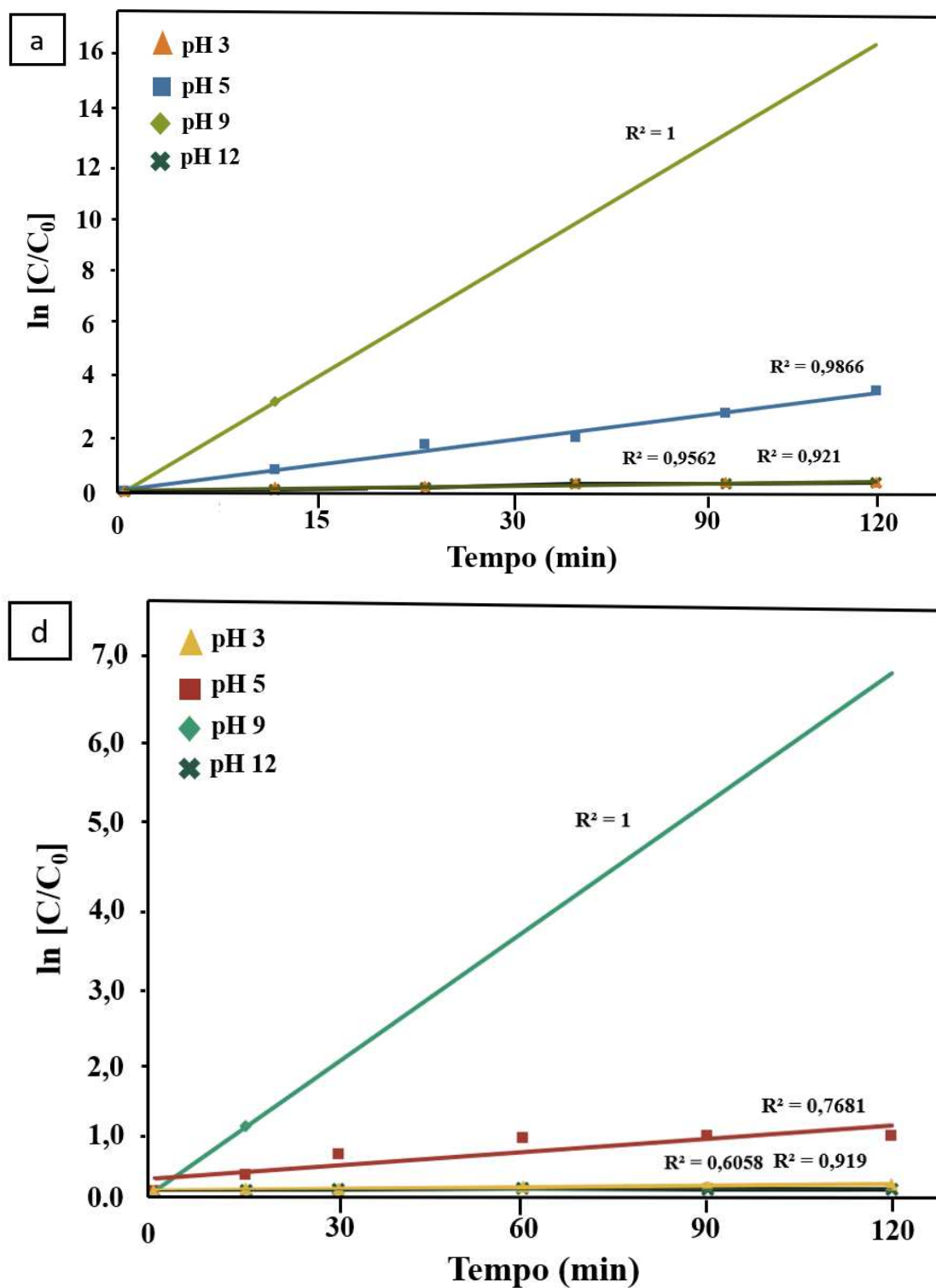
pH também aumenta a aceitação de elétrons, facilitando uma redução mais rápida ao aminofenol. Além disso, as condições alcalinas aumentam a estabilidade e a atividade de g-C₃N₄ e Pd-porfirina, pois esses fotocatalisadores funcionam de maneira ideal em ambientes levemente alcalinos devido à redução da recombinação de pares elétron-buracos (Gkika et al., 2024; Hou et al., 2019; Muniz-Miranda, 2014; Richardson et al., 2005; Verma; Jaihindh; Fu, 2019).

Os resultados obtidos por meio da linearização dos dados cinéticos, apresentados na Figura 38 (a) e (b), para diferentes valores de pH variando de 3 a 12, confirmaram que o processo reacional estudado segue um modelo cinético de primeira ordem. Essa conclusão foi respaldada pela presença de uma forte correlação linear entre os dados experimentais obtidos ao longo do tempo de reação e os valores ajustados pelo modelo. A elevada qualidade do ajuste, evidenciada por coeficientes de determinação (R^2) próximos de 1 em todas as condições de pH avaliadas, reforça a confiabilidade da análise e a adequação do modelo cinético de primeira ordem para descrever o comportamento do sistema em estudo.

Enquanto os parâmetros cinéticos determinados a partir da Equação 1 encontram-se resumidos na Tabela 9, proporcionando uma visão clara e comparativa do comportamento dos nanomateriais sintetizados neste estudo. Esses dados evidenciam o desempenho fotocatalítico dos materiais quando submetidos a diferentes faixas de pH, permitindo avaliar a influência das condições do meio na eficiência do processo.

A análise dos resultados destaca a capacidade dos nanomateriais em promover reações fotoinduzidas de forma eficaz, reforçando seu potencial para aplicações em sistemas de tratamento e degradação de poluentes em ambientes com variações de acidez ou alcalinidade.

Figura 38: Estudo cinético da redução de 4-NP (a) g-C₃N₄/PdP/SiO₂ e (b) g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ em diferentes pH.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9: Dados do estudo cinético de nanomateriais em diferentes pH.

pH	Nanocompósitos	K_{ap} (min ⁻¹)
3	g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ /UV	1,2 x 10 ⁻³
	g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ /UV	1,6 x 10 ⁻²
5	g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ /UV	1,3 x 10 ⁻²
	g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ /UV	9,7 x 10 ⁻²
9	g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ /UV	6,1 x 10 ⁻²
	g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ /UV	4,6 x 10 ⁻²
12	g-C ₃ N ₄ /PdP/SiO ₂ /UV	1,2 x 10 ⁻³
	g-C ₃ N ₄ /ZnP/SiO ₂ /UV	3,4 x 10 ⁻⁴

Fonte: Elaborado pela autora.

Existem três fatores-chave que explicam as constantes de taxa observadas: a meia-vida do NaBH₄, a concentração de 4-NP em sua forma desprotonada (cromóforo) e a repulsão entre os íons fenolato e borohidreto. Em valores de pH muito baixos e muito altos, a meia-vida do íon borohidreto é exponencialmente reduzida, fazendo com que a reação se estabilize devido à decomposição desta espécie, em vez da conclusão da reação com 4-NP. Consequentemente, o pH 9 emergiu como a condição ideal, proporcionando o melhor equilíbrio entre esses três fatores.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos realizados neste estudo mostraram-se compatíveis com aqueles já reportados em publicações científicas anteriores, indicando que os materiais fotocatalíticos avaliados apresentam desempenho comparável ao de sistemas reconhecidos pela literatura. Essa concordância reforça a eficácia dos nanomateriais desenvolvidos, evidenciando sua capacidade de atuação em processos fotocatalíticos sob as condições experimentais utilizadas.

Além disso, a similaridade dos dados com os estudos existentes destaca a consistência metodológica adotada na pesquisa e confere maior confiabilidade aos resultados apresentados, conforme resumido na Tabela 10. No qual foi observado um aumento na atividade catalítica com a adição de *meso*-porfirinas ao g-C₃N₄, sinalizando a viabilidade de um catalisador eficiente empregando uma macromolécula derivada da biomassa regional (Chen et al., 2015a; Lai et al., 2022a; Tan et al., 2022).

Tabela 10: Comparação da fotorredução do 4-NP de acordo com a literatura.

Fotocatalisador	Massa (mg)	Tipo de luz	Degradação (%) & Tempo (min)	Reciclagem	Referência
CuTEPyP/TNTAs	20mg	Xe lâmpada (500 W)	95% in 250min	-	(Zhou et al., 2022)
TiO ₂ -CuPp	20mg	125 W, 24 V <i>Iodine-Tungsten</i> lâmpada	100% in 400min	6	(Wang et al., 2007)
g-C ₃ N ₄	-	300 W Xe lâmpada	96%	-	(Li; Wang; Antonietti, 2012)
CuO/g-C ₃ N ₄	10mg	35 W Xe lâmpada	92.8% in 100min	-	(Verma; Jaihindh; Fu, 2019)
Ag/titânio	-	UV lâmpada (<i>Mineralight, UVS-11</i>)	100%	-	(Muniz-Miranda, 2014)

Fonte: Elaborado pela autora.

3.5 Conclusões

A metodologia proposta para a síntese utilizando g-C₃N₄ e *meso*-metaloporfirina derivada de cardanol metalizado com zinco e paládio mostrou-se eficiente, na qual o composto g-C₃N₄/PdP apresentou rendimentos superiores ao g-C₃N₄/ZnP, as caracterizações apresentaram bandas características (FTIR, UV-vis) que comprovam a eficiência da síntese de novos nanocompósitos.

A análise de MEV permitiu analisar a distribuição de nanocompósitos na superfície da sílica. O g-C₃N₄/PdP apresentou uma distribuição mais uniforme em comparação com o g-C₃N₄/ZnP. Essa morfologia influenciou o aumento da taxa de reação, acelerando a atividade catalítica do material, aumentando a área de superfície de contato.

Notavelmente, esses nanocompósitos demonstraram sucesso na fotocatalise do 4-nitrofenol, com g-C₃N₄/PdP alcançando uma redução completa do composto em minutos. Esses resultados ressaltam a promessa de nanocompósitos que combinam g-C₃N₄ e *meso*-metaloporfirinas como materiais para fotorredução catalítica heterogênea.

Além disso, a capacidade de ajustar a estrutura e composição permite otimizar sua atividade catalítica para diversas aplicações, desde a degradação de poluentes orgânicos até a produção de hidrogênio e a síntese de produtos químicos de alto valor agregado, contribuindo assim para o progresso da ciência e da tecnologia de forma ambientalmente sustentável.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho relatou a síntese e a caracterização de *meso*-porfirinas base livre (PCV e H₂P) utilizando a biomassa regional, o Cardanol constituinte majoritário do LCC e Vanilina derivado da Lignina, agregando valor e reduzindo os custos de produção.

Os derivados metalados das *meso*-porfirinas (PCV e H₂P) foram sintetizados utilizando os íons Zn(II) e Pd(II) através da técnica de aquecimento por irradiação micro-ondas, a qual reduziu significativamente o tempo reacional e melhorando a eficácia da reação, assegurando bons rendimentos.

As análises de absorção e emissão dos compostos (PCV, Zn-PCV, H₂P, ZnP e PdP) indicaram as características e propriedades espectroscópicas desses compostos concluindo a eficácia na síntese e na metalação.

Para aplicação em anticorrosivos foram adicionadas as porfirinas derivadas do cardanol e da vanilina em virtude de sua característica mais polar em relação a porfirina derivada apenas do cardanol, o que facilitou a sua incorporação em resinas alquídicas para revestimentos em placas de aço-carbono. Os testes de Impedância Eletroquímica mostraram que a Zn-PCV possui uma maior capacidade de resistir à corrosão quando comparadas a resina alquídica comercial (AK) e a porfirina base livre (PCV). Também foi possível observar que a Zn-PCV demonstrou melhores resultados nos ensaios acelerados de Névoa salina, uma vez que os outros revestimentos (AK e PCV) apresentaram delaminação.

No aspecto da aplicação fotocatalítica, a heterojunção com nitreto de carbono grafitico foram utilizadas as *meso*-metaloporfirinas derivadas do cardanol, visto que sua característica apolar seria mais eficiente na catálise heterogênea. Os resultados mostraram que o híbrido g-C₃N₄/PdP adsorvido em sílica reduziu completamente o composto 4-nitrofenol a 4-aminofenol na presença de luz UV, em comparação com o composto g-C₃N₄/ZnP/SiO₂ nos mesmos métodos e intervalos de tempo analisados.

Diante disso, os resultados obtidos na produção de revestimentos anticorrosivos, quanto na fotocatalise heterogênea contribuem para a sustentabilidade, uma vez que as macromoléculas são oriundas de fontes naturais, e sua adição em resinas alquídicas permitem o aumento da vida útil de metais protegendo-os contra os desgastes ambientais, enquanto no campo da fotocatalise as metaloporfirinas hibridizadas com g-C₃N₄ demonstraram que podem atuar como catalisadores na redução de poluentes em corpos hídricos.

5. PERSPECTIVAS

Os novos materiais obtidos neste trabalho proporcionam alternativas de uso do LCC e da Vanilina através da Química fina, visto que demonstraram uma boa efetividade fotocatalítica na redução de poluentes ambientais e uma eficácia na proteção de metais através de revestimentos anticorrosivos.

Nesse sentido como sugestões para futuros trabalhos, propõem-se a investigação da aplicação dos híbridos g-C₃N₄/PdP e g-C₃N₄/ZnP na degradação de outros tipos de poluentes tóxicos, tais como pesticidas, corantes e outros contaminantes de efluentes. Bem como o efeito de outros metais incorporados ao centro das *meso*-porfirinas. Assim como investigar a influência de outros metais no âmbito da proteção de estruturas metálicas como aditivos anticorrosivos utilizando as *meso*-porfirinas derivadas do cardanol e da vanilina.

Destarte que o desenvolvimento de novos trabalhos utilizando outros tipos de biomassa na produção de novas macromoléculas do tipo porfirinas é de extrema importância para o desenvolvimento sustentável da sociedade.

REFERÊNCIAS

- ABD RAZAK, N. F.; SHAMSUDDIN, M. Catalytic reduction of 4-nitrophenol over biostabilized gold nanoparticles supported onto thioctic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles and optimization using response surface methodology. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 489–500, 2020.
- ABDO, H. S. et al. Controlling atmospheric corrosion of weathering steel using anodic polarization protection technique. **Processes**, v. 9, n. 8, 2021.
- ADLER, A. D. et al. A Mechanistic Study of the Synthesis of meso-Tetraphenylporphin. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 669–678, 1968.
- ADLER, A. D. et al. A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin. **J. Org. Chem.**, v. 32, n. 2, p. 476, 1967.
- AFROZ, S. et al. Self-cleaning textiles: structure, fabrication and applications. **Fundamentals of Natural Fibres and Textiles**, p. 557–597, 2021.
- AHMED, M. A.; AMIN, S.; MOHAMED, A. A. Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors. **RSC Advances Royal Society of Chemistry**, 2024.
- AL MOGREN, M. M.; AHMED, N. M.; HASANEIN, A. A. Molecular modeling and photovoltaic applications of porphyrin-based dyes: A review. **Journal of Saudi Chemical Society Elsevier B.V.**, 2020.
- ALAGHMANDFARD, A.; GHANDI, K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. **Nanomaterials MDPI**, 2022.
- ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; SHERGALIS, W. Mechanistic Investigations of Porphyrin Syntheses. I. Preliminary Studies on meso-Tetraphenylporphin. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, n. 15, p. 3145–3149, 1964.
- ALANAZI, K. D. et al. Green Synthesis of a Novel Cationic Surfactant Based on an Azo Schiff Compound for Use as a Carbon Steel Anticorrosion Agent. **ACS Omega**, v. 8, n. 51, p. 49009–49016, 2023.
- ALANAZI, K. D. et al. Thermodynamic, chemical, and electrochemical studies of Aloe ferox Mill extract as a naturally developing copper corrosion inhibitor in HCl solution. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, 2024.
- ALANGARI, A. M.; AL JUHAIMAN, L. A.; MEKHAMER, W. K. Enhanced Coating Protection of C-Steel Using Polystyrene Clay Nanocomposite Impregnated with Inhibitors. **Polymers**, v. 15, n. 2, 2023.
- AMMAR, S. et al. Development of fully organic coating system modified with epoxidized soybean oil with superior corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**,

v. 140, 2020.

ANAND, A. et al. Vanillin: A comprehensive review of pharmacological activities. **Plant Archives**, v. 19, n. 2, p. 1000–1004, 2019.

ANTONOPOULOU, M. et al. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of the Total Environment Elsevier B.V.**, 2021.

ARMINGER, B. et al. On the drying behavior of natural oils used for solid wood finishing. **Progress in Organic Coatings**, v. 148, 2020.

ARYA, S. S. et al. Vanillin: a review on the therapeutic prospects of a popular flavouring molecule. **Advances in Traditional Medicine Springer**, 2021.

ASHMAWY, A. M. et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by pyrazolone-sulfonamide hybrids: synthesis, characterization, and evaluation. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

ATHAWALE, V. D.; NIMBALKAR, R. V. Waterborne coatings based on renewable oil resources: An overview. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2011.

ATTANASI, O. A. et al. Synthesis of novel lipophilic porphyrin-cardanol derivatives. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 8, p. 1276–1284, 2004.

MAINIER, B. et al. Corrosion Caused by Sulfur Dioxide in Reinforced Concrete. **Open Journal of Civil Engineering**, v. 05, n. 04, p. 379–389, 2015.

BALU, K. et al. Porphyrins and ZnO hybrid semiconductor materials: A review. **Inorganic Chemistry Communications Elsevier B.V.**, 2023.

BARBOSA, R. S. et al. Effect of Glycerol Addition on Copper Electrodeposition on Steel Substrate. **Materials Research**, v. 25, 2022.

BENDER, R. et al. Corrosion challenges towards a sustainable society. **Materials and Corrosion**, v. 73, n. 11, p. 1730–1751, 2022.

BIANCHIN, A. C. V. et al. Influence of the Anodization Process on Zamak 5 Corrosion Resistance. **Materials Research**, v. 23, n. 4, 2020.

BILGIC, A. et al. Synthesis, characterization, and application of functionalized pillar[5]arene silica gel (Si-APTMS-pillar[5]arene) adsorbent for selectivity and effective removal of Cu(II) ion. **Journal of Materials Research**, v. 37, n. 21, p. 3587–3598, 2022.

BOGIREDDY, N. K. R. et al. Platinum nanoparticle-assembled porous biogenic silica 3D hybrid structures with outstanding 4-nitrophenol degradation performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, 2020.

BRAINER, M. S. DE C. P. Cajucultura. **Caderno Setorial ETENE**, v. 230, 2022.

BRASIL. **Resolução conama nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em: 18 abr. 2024.

BÜCHNER, R. et al. The porphyrin center as a regulator for metal-ligand covalency and π hybridization in the entire molecule. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 43, p. 24765–24772, 2021.

BYSTRZANOWSKA, M.; PETKOV, P.; TOBISZEWSKI, M. Ranking of Heterogeneous Catalysts Metals by Their Greenness. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 22, p. 18434–18443, 2019.

CALIFANO, V.; COSTANTINI, A. Immobilization of cellulolytic enzymes in mesostructured silica materials. **Catalysts MDPI**, 2020.

CAPRILI, S. et al. Evaluation of mechanical characteristics of steel bars by nondestructive Vickers micro-hardness tests. **Procedia Structural Integrity. Elsevier B.V.**, 2022.

CASIDAY, R.; FREY, R. Hemoglobin and the Heme Group: Metal Complexes in the Blood for Oxygen Transport. **Inorganic Synthesis Experiment**, 2000.

CHARBE, N. B. et al. A new era in oxygen therapeutics? From perfluorocarbon systems to hemoglobin-based oxygen carriers. **Blood Reviews Churchill Livingstone**, 2022.

CHARDON, F. et al. Hybrid Alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties? **Progress in Organic Coatings**, v. 151, 2021.

CHEN, D. et al. Visible light photoactivity enhancement via CuTCPP hybridized g-C₃N₄ nanocomposite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 366–373, 2015.

CHEN, S. et al. Recent Progress in Porphyrin/g-C₃N₄ Composite Photocatalysts for Solar Energy Utilization and Conversion. **Molecules MDPI**, 2023.

CHEN, Y. et al. Synthesis of Rose-Like Sheet Zinc Phosphate by the Induction-Calcination Method and Its Application as a Corrosion Inhibitor in Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, p. 1–17, 2021.

CHEN, Z. et al. Porphyrin-Based Conjugated Polymers as Intrinsic Semiconducting Photocatalysts for Robust H₂ Generation under Visible Light. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 8, p. 5665–5676, 2019.

CHENG, H. et al. The enhanced visible light driven photocatalytic activity of zinc porphyrin/g-C₃N₄ nanosheet for efficient bacterial infected wound healing. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 643, p. 183–195, 2023.

CHENG, L. et al. A mussel-inspired delivery system for enhancing self-healing property of epoxy coatings. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 80, p. 36–49, 2021.

CHOUDHURY, S. et al. S Doped rGO-Enwrapped Magnetically Porous NiFe₂O₄/CuS Heterojunction: An Efficient Z Scheme Nano-Photocatalyst for Visible-Light-Driven Tetracycline Degradation and 4 Nitrophenol Reduction. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 21, p. 8191–8209, 2023.

CLEMENTE, C. S. et al. Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, 2013.

CUI, X. et al. Nanosilver deposited on a porphyrin-benzothiadiazole functionalized nitrogen and sulfur rich porous organic polymer for reduction of 4-nitrophenol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 328, 2021.

CUNHA, F. A. et al. Ceftazidime and 4-nitrophenol inactivation using alginate-based spheres inlaid with mycogenic silver nanoparticles. **Materials Today Sustainability**, v. 18, 2022.

D'SILVA, R. J. G. S. A Case Study of Cashew Industry in Karnataka. **International Journal of Case Studies in Business, IT, and Education (IJCSBE)**, v. 5, n. 2, p. 2581–6942, 2021.

DA SILVA, E. S. et al. Novel hybrids of graphitic carbon nitride sensitized with free-base meso-tetrakis(carboxyphenyl) porphyrins for efficient visible light photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 56–69, 2018.

DA SILVA, K. T. et al. Bio-based novolac resins from cashew nut processing waste: Alternative resource for the development of high-value sustainable products. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 13, 2023.

DA SILVA, L. R. R. et al. Bio-based one-component epoxy resin: Novel high-performance anticorrosive coating from agro-industrial byproduct. **Progress in Organic Coatings**, v. 167, 2022.

DĄBROWSKI, J. M. et al. Engineering of relevant photodynamic processes through structural modifications of metallotetrapyrrolic photosensitizers. **Coordination Chemistry Reviews Elsevier B.V.**, 2016.

DE MACEDO, O. B.; DE OLIVEIRA, A. L. M.; DOS SANTOS, I. M. G. Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst. **Ceramica**, v. 68, n. 387, p. 294–315, 2022.

DE MENEZES, F. L. et al. From magneto-dielectric biocomposite films to microstrip antenna devices. **Journal of Composites Science**, v. 4, n. 4, 2020.

DE OLIVEIRA, D. R. et al. Microwave-assisted selective acetylation of Kraft lignin: Acetic acid as a sustainable reactant for lignin valorization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1536–1544, 2020.

DEDA, D. K. et al. Porphyrin derivative nanoformulations for therapy and antiparasitic agents. **Molecules MDPI AG**, 2020.

DENG, S. et al. Carbon nitride nanosheet-supported porphyrin: A new biomimetic catalyst for

highly efficient bioanalysis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 543–552, 2015.

DEYAB, M. A. et al. Exploring corrosion protection properties of alkyd@lanthanide bis-phthalocyanine nanocomposite coatings. **RSC Advances**, v. 8, n. 4, p. 1909–1916, 2018.

DEYAB, M. A. et al. Synthesis and characteristics of alkyd resin/M-Porphyrins nanocomposite for corrosion protection application. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 286–290, 2017.

DEYAB, M. A.; MELE, G. Stainless steel bipolar plate coated with polyaniline/Zn-Porphyrin composites coatings for proton exchange membrane fuel cell. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 2020.

DI NATALE, C.; PAOLESSE, R.; D'AMICO, A. Metalloporphyrins based artificial olfactory receptors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 121, n. 1, p. 238–246, 2007.

DIAZ-URIBE, C.; VERA, K.; VEGA, D. Fotodecoloración de rojo de alizarina con películas delgadas de tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio. **ITECKNE**, v. 17, n. 1, 2020.

DING, Z. D. et al. Reduction of 4-Nitrophenol with Porphyrin Polymer Supported Gold. **Synfacts**, v. 13, n. 02, 2017.

DIÓGENES, O. B. F. et al. Development of coal tar-free coatings: Acetylated lignin as a bio-additive for anticorrosive and UV-blocking epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 161, 2021.

DIZMAN, C.; CERRAHOĞLU KAÇAKGIL, E. Alkyd resins produced from bio-based resources for more sustainable and environmentally friendly coating applications. **Turkish Journal of Chemistry TUBITAK**, 2023.

DONG, G. et al. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Elsevier**, 2014.

DONG, J. et al. G-c₃ n₄: Properties, pore modifications, and photocatalytic applications. **Nanomaterials MDPI**, 2022.

EL ABIAD, C. et al. Porphyrin-silica gel hybrids as effective and selective copper(II) adsorbents from industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, 2023.

ELFADEL, R. G. et al. Preparation of new surface coating based on modified oil-based polymers blended with ZnO and CuZnO NPs for steel protection. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

EPA. **Nitrophenols ambient water quality criteria**. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 18 abr. 2024.

ERMAKOVA, E. V et al. Ultra-thin film sensors based on porphyrin-5-ylphosphonate diesters for selective and sensitive dual-channel optical detection of mercury (II) ions. **Dyes and Pigments**, v. 186, 2021.

ERSOY, O. et al. Effect of calcium carbonate particle size on the scratch resistance of rapid alkyd-based wood coatings. **Coatings**, v. 11, n. 3, 2021.

FAN, J. et al. Recent Progress on Rational Design of Bimetallic Pd Based Catalysts and Their Advanced Catalysis. **ACS Catalysis American Chemical Society**, 2020.

FARH, H. M. H.; BEN SEGHER, M. E. A.; ZAYED, T. A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines. **Engineering Failure Analysis**, v. 143, 2023.

FLORIANI, C. The porphyrinogen-porphyrin relationship: the discovery of artificial porphyrins. **Chem. Commun**, p. 1257–1263, 1996.

FRAGATA, F.; AMORIM, C. C.; ORDINE, A. P. Ensaios de aderência em tintas e esquemas de pintura-análise de resultados obtidos por diferentes métodos. **Abraco**, 2012.

FREIRE, T. M. et al. Biomedical application of graphitic carbon nitrides: Tissue deposition in vivo, induction of reactive oxygen species (ROS) and cell viability in tumor cells. **Nanotechnology**, v. 32, n. 43, 2021.

FREITAS, L. C. et al. From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products? **Resources, Conservation and Recycling Elsevier B.V.**, 2021.

FUKUZUMI, S.; NAM, W. Thermal and photoinduced electron-transfer catalysis of high-valent metal-oxo porphyrins in oxidation of substrates. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 20, n. 1–4, p. 35–44, 2016.

FUQUA, C.; GREENBERG, E. P. Listening in on bacteria: Acyl-homoserine lactone signalling. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, 2002.

GAHLOT, S. et al. High surface area g-C₃N₄ and g-C₃N₄-TiO₂ photocatalytic activity under UV and Visible light: Impact of individual component. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

GALLARDO-VILLAGRÁN, M. et al. Combination of tetrapyrrolylporphyrins and arene ruthenium (II) complexes to treat synovial sarcoma by photodynamic therapy. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 26, n. 8, p. 533–541, 2022.

GENDRON, D. Vanillin: A Promising Biosourced Building Block for the Preparation of Various Heterocycles. **Frontiers in Chemistry Frontiers Media S.A.**, 2022.

GKIKI, D. A. et al. Adsorption and photocatalytic applications of porphyrin-based materials for environmental separation processes: A review. **Science of the Total Environment Elsevier B.V.**, 2024.

GOUTERMAN, M. Spectra of Porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, p. 138–163, 1961.

GRAFOV, O. Y.; KAZANSKY, L. P. Review on porphyrins, phthalocyanines and their derivatives as corrosion inhibitors. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, v. 9, n. 3, p. 812–829, 2020.

GRAHAM, K. R. et al. Extended conjugation platinum (II) porphyrins for use in near-infrared emitting organic light emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 24, p. 5305–5312, 2011.

GUERGUEB, M. et al. Spectroscopic characterization, X-ray molecular structures and cyclic voltammetry study of two (piperazine) cobalt (II) meso-arylporphyrin complexes. Application as a catalyst for the degradation of 4-nitrophenol. **Polyhedron**, v. 209, 2021.

HALMA, M. et al. Synthesis, characterization and catalytic behavior of iron porphyrins immobilized in layered double hydroxides. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 6, p. 502–513, 2002.

HARRISON, M. A. J. et al. Nitrated phenols in the atmosphere: A review. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 2, p. 231–248, 2005.

HASHEMI, M.; JAMSHIDI, M. Synthesis of polyaniline/titanium dioxide nanocomposite (PANI/TiO₂) and its application as photocatalyst in acrylic pseudo paint for benzene removal under UV/VIS lights. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, 2019.

HENRIQUES, C. A. et al. Unsymmetrical porphyrins: the role of meso-substituents on their physical properties. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 16, n. 3, p. 290–296, 2012.

HEZAM, A. et al. Strategies to Enhance ZnO Photocatalyst's Performance for Water Treatment: A Comprehensive Review. **Chemical Record John Wiley and Sons Inc**, 2022.

HOFLAND, A. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 4, p. 274–282, 2012.

HOU, Y. et al. A hybrid of g-C₃N₄ and porphyrin-based covalent organic frameworks: Via liquid-assisted grinding for enhanced visible-light-driven photoactivity. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 40, p. 14989–14995, 2019.

HUSSAIN, A. K. et al. Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review. **Progress in Organic Coatings Elsevier B.V.**, 2021.

IBRAHIM, A. et al. Nano-structured palladium impregnate graphitic carbon nitride composite for efficient hydrogen gas sensing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 17, p. 10623–10636, 2020.

IFIJEN, I. H. et al. Review on Solvents Based Alkyd Resins and Water Borne Alkyd Resins: Impacts of Modification on Their Coating Properties. **Chemistry AfricaSpringer Science**

and Business Media Deutschland GmbH, 2022.

IMRAN, M. et al. Emerging applications of porphyrins and metalloporphyrins in biomedicine and diagnostic magnetic resonance imaging. **Biosensors MDPI**, 2018.

IQBAL, O. et al. A review on the synthesis, properties, and characterizations of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for energy conversion and storage applications. **Materials Today Physics Elsevier Ltd**, 2023.

IRSHAD, M. et al. Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future. **RSC Advances Royal Society of Chemistry**, 2022.

ISLAM, M. T. et al. Green synthesis of gold, silver, platinum, and palladium nanoparticles reduced and stabilized by sodium rhodizionate and their catalytic reduction of 4-nitrophenol and methyl orange. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 6472–6478, 2018.

JACOB Karl. Porphyrins. **Journal of Chromatograph Library**. v. 51p. B335–B362. 1992.

MAZUMDER, J. Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. **Global Journal of Engineering Sciences**, v. 5, n. 4, 2020.

JAGADEESWARI, S.; PARAMAGURU, G.; RENGANATHAN, R. Synthesis and characterization of free base and metal porphyrins and their interaction with CdTe QDs. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 104–112, 2014.

JESIONOWSKI, T. et al. Marine spongin: Naturally prefabricated 3D scaffold-based biomaterial. **Marine Drugs MDPI AG**, 2018.

KADISH, K. M. et al. Electron Transfer Reactions of Complexes in Solution. **J. Inorg. Nucl. Chem. Academic Press**, 1970.

KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B.; KLEIN, A. Bioinorganic chemistry: inorganic elements in the chemistry of life. **An introduction and guide**. second ed. 2013

KARATHANOS, V. T. et al. Study of the solubility, antioxidant activity and structure of inclusion complex of vanillin with β -cyclodextrin. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 652–658, 2007.

KASAEIAN, M. et al. Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM). **Corrosion Science**, v. 145, p. 119–134, 2018.

KEUM, H.; YOO, D.; JON, S. Photomedicine based on heme-derived compounds. **Advanced Drug Delivery Reviews Elsevier B.V.**, 2022.

KHAN, M. et al. Microorganisms Involved in the Biodegradation and Microbiological Corrosion of Structural Materials. **Coatings**, v. 13, n. 10, p. 1683, 2023.

KHAN, M. et al. Synthesis of au, ag, and au–ag bimetallic nanoparticles using pulicaria undulata extract and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol. **Nanomaterials**,

v. 10, n. 9, p. 1–14, 2020.

KHANLARKHANI, S.; AKBARZADEH, A. R.; RAHIMI, R. A retrospective-prospective survey of porphyrinoid fluorophores: towards new architectures as an electron transfer systems promoter. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry Springer Science and Business Media B.V.**, 2022.

KIELMANN, M.; PRIOR, C.; SENGE, M. O. Porphyrins in troubled times: A spotlight on porphyrins and their metal complexes for explosives testing and CBRN defense. **New Journal of Chemistry Royal Society of Chemistry**, 2018.

KIM, S. et al. Heme auxotrophy in abundant aquatic microbial lineages. **Microbiology**, v. 118, n. 47, 2021.

KOBAISY, A. M. et al. Surface-decorated porphyrinic zirconium-based metal-organic frameworks (MOFs) using post-synthetic self-assembly for photodegradation of methyl orange dye. **RSC Advances**, v. 13, n. 33, p. 23050–23060, 2023.

KOTZEBUE, L. R. V. et al. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 92, p. 189–200, 2016.

KOTZIAS, D.; BINAS, V.; KIRIAKIDIS, G. Smart Surfaces: Photocatalytic Degradation of Priority Pollutants on TiO₂-Based Coatings in Indoor and Outdoor Environments—Principles and Mechanisms. **Materials**, v. 15, n. 2, 2022.

KOUSHIK, B. G. et al. Review on modelling of corrosion under droplet electrolyte for predicting atmospheric corrosion rate. **Journal of Materials Science and Technology Chinese Society of Metals**, 2021.

KUMAR, A.; DAW, P.; MILSTEIN, D. Homogeneous Catalysis for Sustainable Energy: Hydrogen and Methanol Economies, Fuels from Biomass, and Related Topics. **Chemical Reviews American Chemical Society**, 2022.

LAI, H. T. et al. Assembled Porphyrin Nanofiber on the Surface of g-C₃N₄ Nanomaterials for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. **Catalysts**, v. 12, n. 12, 2022.

LARMAGNAT, S.; NEUWEILER, F. Exploring a link between Atlantic coral mounds and Phanerozoic carbonate mudmounds: Insights from pore water fluorescent dissolved organic matter (FDOM), Pen Duick mounds, offshore Morocco. **Marine Geology**, v. 282, n. 1–2, p. 149–159, 2011.

LAUT, G. et al. Conversion Layers Substituted to Hexavalent Chrome in the Anti-corrosion Protection of Galvanized Steel. **International Journal of Development Research**, v. 12, n. 11, 2022.

LAYER, G. Heme biosynthesis in prokaryotes. **Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research Elsevier B.V.**, 2021.

LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A.; NAZDRACHEVA, T. Anti-corrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review.

Construction and Building Materials Elsevier Ltd, 2021.

LEE, S. J. et al. Efficient recovery of palladium nanoparticles from industrial wastewater and their catalytic activity toward reduction of 4-nitrophenol. **Chemosphere**, v. 262, 2021.

LI, J. et al. High-temperature corrosion behavior of C276 alloy, 1.4529 steel and laser-cladding 1.4529 coating under the synergistic action of deposited chloride salt and HCl-containing atmosphere. **Corrosion Science**, v. 222, 2023.

LI, K. et al. Synthesis of g-C₃N₄ Derived from Different Precursors for Photodegradation of Sulfamethazine under Visible Light. **Processes**, v. 11, n. 2, 2023.

LI, M. et al. Recent advances on photocatalytic fuel cell for environmental applications—The marriage of photocatalysis and fuel cells. **Science of the Total Environment Elsevier B.V.**, 2019.

LI, X. H.; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Mesoporous g-C₃N₄ nanorods as multifunctional supports of ultrafine metal nanoparticles: Hydrogen generation from water and reduction of nitrophenol with tandem catalysis in one step. **Chemical Science**, v. 3, n. 6, p. 2170–2174, 2012.

LIDUINO, V. et al. SRB-mediated corrosion of marine submerged AISI 1020 steel under impressed current cathodic protection. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 202, 2021.

LIMA, N. M. A. et al. Photodynamic effect of palladium porphyrin derived from cashew nut shell liquid against promastigote forms of *Leishmania braziliensis*. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 33, 2021.

LIMA, N. M. DE A. et al. Light-emitting porphyrin derivative obtained from a subproduct of the cashew nut shell liquid: A promising material for OLED applications. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019.

LIND, S. J. **Spectroscopic and Computational Studies of Porphyrins Utilised in Photovoltaic Devices**. Dunedin, New Zealand: University of Otago, 2012.

LING, G. Z. S. et al. g-C₃N₄ Photocatalysts: Utilizing Electron–Hole Pairs for Boosted Redox Capability in Water Splitting. **Energy Material Advances American Association for the Advancement of Science**, 2023.

LIU, J. et al. Porphyrin-based covalent triazine framework and its carbonized derivative as catalyst scaffold of Au and Ag nanoparticles for 4-nitrophenol reduction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 330, 2022.

LOKESH, K. S.; DE KEERSMAECKER, M.; ADRIAENS, A. Self assembled films of porphyrins with amine groups at different positions: Influence of their orientation on the corrosion inhibition and the electrocatalytic activity. **Molecules**, v. 17, n. 7, p. 7824–7842, 2012.

LOMONACO, D. et al. Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 31–33, 2009.

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew nutshell liquid (CNSL): From an agro-industrial waste to a sustainable alternative to petrochemical resources. Em: Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials. **Springer International Publishing**, v. 1, p. 19–38, 2017.

LU, S. et al. Advances in the photocatalytic reduction functions of graphitic carbon nitride-based photocatalysts in environmental applications: A review. **Journal of Cleaner Production Elsevier Ltd**, 2022.

MA, M. et al. Rational design, synthesis, and application of silica/graphene-based nanocomposite: A review. **Materials and Design**, v. 198, 2021.

MA, Z. et al. A high-performance photocatalyst of ZnTCPP sensitized porous graphitic carbon nitride for antibiotic degradation under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 489–500, 2019.

MAGNUSSEN, O. M. Electrochemistry at the Nanoscale. SPM Techniques. **New York, NY: Springer New York**, 2009.

MAIA, F. J. N. et al. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 281–286, 2015.

MAIOROV, V. A. Self-Cleaning Glass. **Glass Physics and Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 161–174, 2019.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental Elsevier B.V.**, 2016.

MANOLI, Z. et al. Transport of Electrolyte in Organic Coatings on Metal. **Paint and Coatings Industry. Intech Open**, 2019.

MIROSLAV, M. Metal Corrosion. Em: Biomedical Materials: Second Edition. **Springer International Publishing**, v. 2, p. 1–728, 2020.

MARTÍN, A. J. et al. Catalytic processing of plastic waste on the rise. **Chem**, v. 7, n. 6, p. 1487–1533, 2021.

MAXIMO, Y. I. et al. Forest Bioeconomy in Brazil: Potential Innovative Products from the Forest Sector. **Land**, v. 11, n. 8, 2022.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.

MEDA, U. S. et al. Titanium dioxide based heterogeneous and heterojunction photocatalysts for pollution control applications in the construction industry. **Process Safety and Environmental Protection Institution of Chemical Engineers**, 2022.

- MELE, G. et al. Polycrystalline TiO₂ impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. **Green Chemistry**, v. 6, n. 12, p. 604–608, 2004.
- MELE, G. et al. TRMC, XPS, and EPR characterizations of polycrystalline TiO₂ porphyrin impregnated powders and their catalytic activity for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous suspension. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 25, p. 12347–12352, 2005.
- MELE, G.; LI, J.; MAZZETTO, S. E. Cardanol: from waste of the cashew agro-industry to bio-based catalysts used for the photodegradation of 4-nitrophenol in water. **Journal of Biotechnology**, v. 150, p. 271–272, 2010.
- MELE, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Cardanol-based heterocycles: Synthesis and applications. Em: Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials. **Springer International Publishing**, p. 39–56, 2017.
- MENEZES, R. A. et al. Lignina: caracterização, efeito e manipulação na nutrição de ruminantes. **Nutri Time**, v. 18, n. 4, 2021.
- MICELI, M. et al. Recovery/reuse of heterogeneous supported spent catalysts. **Catalysts MDPI**, 2021.
- MOMBLONA, C. et al. Exploring π -extended subporphyrinoids as electron transporting materials in perovskite solar cells. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 26, n. 12, p. 783–789, 2022.
- MOTA, J. P. F. et al. Synthesis, characterization and dielectric properties of new 5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecylphenoxy)ethoxy]phenyl porphyrin and their Ni, Co and Cu complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 6, p. 1063–1073, 2017.
- MUNIZ-MIRANDA, M. SERS monitoring of the catalytic reduction of 4-nitrophenol on Ag-doped titania nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 147–150, 2014.
- NADAFAN, M.; SABBAGHAN, M.; SOFALGAR, P. Third-order nonlinear responses of symmetrical meso-substituted porphyrin derivatives. **Optik**, v. 265, 2022.
- NAIR, K. P. Tree Crops: Harvesting Cash from the World's Important Cash Crops. **Springer International Publishing**, 2020.
- NAKAGAKI, S. et al. The research on porphyrins and analogues in Brazil: A small review covering catalytic and other applications since the beginning at Universidade de São Paulo in Ribeirão Preto until the joint venture between Brazilian researchers and colleagues from Universidade de Aveiro, Portugal. **Journal of the Brazilian Chemical Society Sociedade Brasileira de Química**, 2019.
- NAYL, A. A. et al. Recent progress in the applications of silica-based nanoparticles. **RSC Advances Royal Society of Chemistry**, 2022.
- NEAL, R. D. et al. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Catalysts: The Influence of

Borohydride Concentration on the Induction Time. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 20, p. 12894–12901, 2019.

NIKOLAOU, V. et al. A “click-chemistry” approach for the synthesis of porphyrin dyads as sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 4, p. 1734–1747, 2015.

NIKOLOUDAKIS, E. et al. Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cells for Benzyl Alcohol Oxidation Using a Zinc Porphyrin Sensitizer and TEMPO Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 19, p. 12075–12086, 2021.

ODAI, S.; ITO, H.; KAMACHI, T. Dendrimer porphyrins as the oxygen sensor for intracellular imaging to suppress interaction towards biological molecules. *J. Clin. Biochem. Nutr.*, v. 65, n. 3, p. 178–184, 2019.

OLATUNDE, A. et al. Vanillin: A food additive with multiple biological activities. **European Journal of Medicinal Chemistry Reports**, v. 5, 2022.

OLIVEIRA, J. R. et al. Microwave-assisted solvent-free synthesis of novel benzoxazines: A faster and environmentally friendly route to the development of bio-based thermosetting resins. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 21, p. 3534–3544, 2017.

OLIVEIRA, N. N. et al. Cashew nut and cashew apple: a scientific and technological monitoring worldwide review. **Journal of Food Science and Technology Springer**, 2020.

ORLANDI, V. T. et al. Bacterial pigments: A colorful palette reservoir for biotechnological applications. **Biotechnology and Applied Biochemistry John Wiley and Sons Inc**, 2022.

PAN, D. et al. Meso-substituted porphyrin photosensitizers with enhanced near-infrared absorption: Synthesis, characterization and biological evaluation for photodynamic therapy. **Tetrahedron**, v. 74, n. 21, p. 2677–2683, 2018.

PARAMESWARAN, S. et al. Investigation of biological efficacy assessment of cobalt-doped cerium oxide nanocomposites against pathogenic bacteria, fungi, and lung cancer cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 321, 2024.

PARASURAMAN, B. et al. Photocatalytic degradation of tetracycline contaminated wastewater over Bi₂S₃/BiWO₆/rGO ternary nanocomposite under visible light irradiation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2023.

PARK, J. M. et al. Bioinspired Applications of Porphyrin Derivatives. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 9, p. 2249–2260, 2021.

PAUL-ROTH, C. O. et al. Synthesis of platinum complexes of fluorenyl-substituted porphyrins used as phosphorescent dyes for solution-processed organic light-emitting devices. **Tetrahedron**, v. 69, n. 46, p. 9625–9632, 2013.

PAWAR, R. C. et al. Gold nanoparticle modified graphitic carbon nitride/multi-walled carbon nanotube (g-C₃N₄/CNTs/Au) hybrid photocatalysts for effective water splitting and

degradation. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24281–24292, 2015.

PEREIRA, R. C. S. et al. From biomass to eco-friendly composites: polyurethanes based on cashew nutshell liquid reinforced with coconut husk fiber. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.

PERUTZ, M. F. Hemoglobin Structure and Respiratory Transport. **Scientific American**, v. 239, n. 6, p. 92–125, 1978.

PICCIRILLO, G. et al. Supported metalloporphyrins as reusable catalysts for the degradation of antibiotics: Synthesis, characterization, activity and ecotoxicity studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119556, 2021.

POLYAKOV, N. A. et al. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, 2021.

PORCU, S. et al. 4-nitrophenol efficient photoreduction from exfoliated and protonated phenyl-doped graphitic carbon nitride nanosheets. **Polymers**, v. 13, n. 21, 2021.

PRABHAKAR, U. P. S. et al. Non-covalent functionalization of surfactant-assisted graphene oxide with silver nanocomposites for highly efficient photocatalysis and anti-biofilm applications. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 7, p. 205–215, 2024.

QAMAR, M. A. et al. Fabrication of g-C₃N₄/transition metal (Fe, Co, Ni, Mn and Cr)-doped ZnO ternary composites: Excellent visible light active photocatalysts for the degradation of organic pollutants from wastewater. **Materials Research Bulletin**, v. 147, 2022.

RAMALINGAM, M.; PONNUSAMY, V. K.; SANGILIMUTHU, S. N. Electrochemical determination of 4-nitrophenol in environmental water samples using porous graphitic carbon nitride-coated screen-printed electrode. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 15, p. 17481–17491, 2020.

RAWAT, S.; KUMAR, A.; BHASKAR, T. Ionic liquids for separation of lignin and transformation into value-added chemicals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry Elsevier B.V.**, 2022.

REN, G. et al. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. **Nanomaterials MDPI AG**, 2021.

RIBEIRO, V. G. P. et al. Magnetic nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid. **Journal of Materials Science**, 2013.

RIBEIRO, V. G. P. et al. New ZnO@Cardanol porphyrin composite nanomaterials with enhanced photocatalytic capability under solar light irradiation. **Materials**, v. 10, n. 10, 2017.

RICHARDSON, B. S. et al. Sodium borohydride based hybrid power system. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 1, p. 21–29, 2005.

RODRÍGUEZ-PADRÓN, D.; LUQUE, R.; MUÑOZ-BATISTA, M. J. Waste-derived Materials: Opportunities in Photocatalysis. **Topics in Current Chemistry Springer**, 2020.

RODRÍGUEZ-TOBÍAS, H. et al. Further investigation on fatty acids-based methacrylate monomers: High temperature radical polymerization for obtaining copolymers and their blends with medium-oil alkyd resin for coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 186, 2024.

RODUNER, E. Understanding catalysis. **Chemical Society Reviews Royal Society of Chemistry**, 2014.

SAJI, V. S. Sulfide Scavengers and Their Interference in Corrosion Inhibition. **Corrosions Inhibitors in the Oil and Gas Industry**. First ed. p. 421–432, 2020.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology and Innovation Elsevier B.V.**, 2020.

SANDRINO, B. et al. Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir-Blodgett films applied for sensing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 425, p. 68–75, 2013.

SASADARA, M. M. V. et al. Optimization of chlorophyll extraction solvent of bulung sangu (Gracilaria sp.) seaweed. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science IOP Publishing Ltd**, 2021.

SAYED, A. G. et al. Synthesis, description, and application of novel corrosion inhibitors for CS AISI1095 in 1.0 M HCl based on benzoquinoline derivatives. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

SEGNEANU, A.-E. et al. Comparative Study of Porphyrin Systems Used as Corrosion Inhibitors. **Corrosion Resistance**, 2012.

SEGUNDO, I. R. et al. Smart, photocatalytic and self-cleaning asphalt mixtures: A literature review. **Coatings MDPI AG**, 2019.

SELIM, Y. A. et al. An electrochemical, and surface studies of synthesized Gemini ionic liquid as corrosion inhibitor for carbon steel in petroleum field. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, 2024a.

SELIM, Y. A. et al. Novel ionic liquid corrosion inhibition on carbon steel in 1 M hydrochloric acid: Preparation, characterization linked to application. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 33, n. 2, p. 269–281, 2024b.

SELVARAJ, C. et al. Macromolecular chemistry: An introduction. **In-Silico Approaches to Macromolecular Chemistry**, p. 71–128, 2023.

SENGE, M. O. et al. Chlorophylls, symmetry, chirality, and photosynthesis. **Symmetry MDPI AG**, 2014.

SHAHROOSVAND, H. et al. Unusual near-white electroluminescence of light emitting diodes based on saddle-shaped porphyrins. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 18, p. 8364–8368,

2015.

SHANG, B. et al. Corrosion Degradation of Two Coating Systems Exposed for Three Years in a Tropical Oceanic Atmospheric Environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, n. 1, p. 1–15, 2021.

SHANMUGAM, P. et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic application of ZnS-Ag composites based on biomass-derived carbon aerogel for the visible light degradation of methylene blue. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 46, n. 3, 2024.

SHANMUGAM, P. *et al.* Visible-light induced photocatalytic removal of methylene blue dye by copper oxide decorated zinc oxide nanorods. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 6, p. 359–367, 2023.

SHANU, M. et al. Enhanced Femtosecond Nonlinearities and Multiphoton Absorptions in Discrete Bands of Porphyrins. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 32, p. 12895–12904, 2023.

SHEN, W. et al. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticles biosynthesized by cell-free extracts of *Aspergillus* sp. WL-Au. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 299–306, 2017.

SHOKOOHI, S.; RAYATI, S. Surface decorated magnetic nanoparticles with Mn-porphyrin as an effective catalyst for oxidation of sulfides. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 26, n. 1, p. 8–18, 2022.

SHOKRI, A.; SANAVI FARD, M. Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies. **Chemosphere Elsevier Ltd**, 2022.

SIDHPURIA, K. B. et al. Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Green Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 340–349, 2011.

SILVESTRI, S.; FAJARDO, A. R.; IGLESIAS, B. A. Supported porphyrins for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water: a review. **Environmental Chemistry Letters Springer Science and Business Media Deutschland GmbH**, 2022.

SONG, T. et al. N-doped carbon layer promoted charge separation/transfer in WP/g-C₃N₄ heterostructures for efficient H₂ evolution and 4-nitrophenol removal. **Carbon**, v. 202, p. 378–388, 2023.

SOUZA, T. H. S. et al. Advances on antimicrobial photodynamic inactivation mediated by Zn (II) porphyrins. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Elsevier B.V.**, 2021.

SUN, S. et al. Stabilizing plasma-induced highly nitrogen-deficient g-C₃N₄ by heteroatom-refilling for excellent lithium-ion battery anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, 2022.

SUN, W. et al. Anti-corrosion of amphoteric metal enhanced by MAO/corrosion inhibitor composite in acid, alkaline and salt solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.

554, p. 488–499, 2019.

TAHOUN, M. et al. Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals. **RSC Advances Royal Society of Chemistry**, 2021.

TAN, X. Q. et al. Point-to-face contact heterojunctions: Interfacial design of 0D nanomaterials on 2D g-C₃N₄ towards photocatalytic energy applications. **Carbon Energy John Wiley and Sons Inc**, 2022.

THAKURTA, S. Revisiting Aspirin, Paracetamol and Ibuprofen: Discovery of Synthetic Procedures and Mode of Actions. **Trends in Technical & Scientific Research**, v. 04, n. 3, 2020.

ULLAH, H. First-Principles Density Functional Theory Study of Novel Materials for Solar Energy Conversion and Environment Applications. **University of Exeter**, 2018.

VAIDA, M. et al. Anticorrosive coating of steel with hybrid oxide/porphyrin sandwich layers deposited by drop casting method. *In* Conference Nanocom. **Anais**, 2017.

VALICSEK, Z.; HORVÁTH, O. Application of the electronic spectra of porphyrins for analytical purposes: The effects of metal ions and structural distortions. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 47–62, 2013.

VASQUES, R. B. et al. A theoretical and experimental study of phosphate ester inhibitors for AISI 1018 in carbon dioxide-saturated 3.5 wt% NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v. 72, n. 8, p. 1417–1432, 2021.

VERMA, A.; JAIHINDH, D. P.; FU, Y. P. Photocatalytic 4-nitrophenol degradation and oxygen evolution reaction in CuO/g-C₃N₄ composites prepared by deep eutectic solvent-assisted chlorine doping. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 24, p. 8594–8610, 2019.

VOLP, A. C. P.; STRINGHETA, P.; RENHE, I. R. Pigmentos naturais bioativos. **Alim. Nutr.**, v. 20, n. 1, p. 157–166, 2009.

WANG, C. et al. Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO₂ photocatalysts under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, n. 3–4, p. 218–226, 2007.

WANG, D. et al. Enhanced photocatalytic degradation of toluene on surface C- and CN-modified TiO₂ microspheres. **Applied Surface Science**, v. 673, 2024.

WANG, H. GUO et al. Porphyrin- and phthalocyanine-based systems for rechargeable batteries. **Energy Storage MaterialsElsevier B.V.**, 2022.

WANG, J. et al. Asymmetric Zinc Porphyrin Derivative-Sensitized Graphitic Carbon Nitride for Efficient Visible-Light-Driven H₂ Production. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 9, p. 7549–7556, 2017.

WANG, J. et al. Effects of the central metal ions on the photosensitization of metalloporphyrins over carbon nitride for visible-light-responsive H₂ production. **Applied**

Surface Science, v. 464, p. 255–261, 2019.

WANG, J. et al. Porphyrin Conjugated Polymer with Periodic Type II-Like Heterojunctions and Single-Atom Catalytic Sites for Broadband-Responsive Hydrogen Evolution. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 16, 2021.

WANG, S. et al. Visible-Light-Driven Porphyrin-Based Bimetallic Metal-Organic Frameworks for Selective Photoreduction of Nitro Compounds under Mild Conditions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 3, p. 4845–4856, 2023.

WEI, Y.; YANG, W.; YANG, Z. An excellent universal catalyst support-mesoporous silica: Preparation, modification and applications in energy-related reactions. **International Journal of Hydrogen Energy Elsevier Ltd**, 2022.

WOODLAND, J. GEOFFREY. **Insights into the mechanism of action of quinoline antimalarials against Plasmodium falciparum revealed by novel fluorescent analogues and chemical proteomics**. University of Cape Town., 2016.

WORAKITJAROENPHON, S. et al. Green synthesis of silver and gold nanoparticles using Oroxyllum indicum plant extract for catalytic and antimicrobial activity. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2023.

WU, G. et al. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. **Nano Energy Elsevier Ltd**, 2016.

XIA, Y. et al. Zinc porphyrin/g-C₃N₄ S-scheme photocatalyst for efficient H₂O₂ production. **Chemical Engineering Journal**, v. 467, 2023.

XIONG, Z. et al. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. **Chemical Engineering Journal Elsevier B.V.**, 2019.

XU, J. et al. An all-organic 0D/2D supramolecular porphyrin/g-C₃N₄ heterojunction assembled via π - π interaction for efficient visible photocatalytic oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, 2021.

XU, X. et al. Construction of II-type and Z-scheme binding structure in P-doped graphitic carbon nitride loaded with ZnO and ZnTCPP boosting photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 651, p. 669–677, 2023.

XU, Y. et al. Signal enhancement in electrochemiluminescence systems based on porphyrins. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry Elsevier B.V.**, 2023.

YADAV, G.; AHMARUZZAMAN, M. Recent development of novel nanocomposites for photocatalysis mediated remediation of phenolic derivatives: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry Korean Society of Industrial Engineering Chemistry**, 2023.

YADAV, S. et al. Green nanoparticles for advanced corrosion protection: Current perspectives and future prospects. **Applied Surface Science Advances**, v. 21, 2024.

YANG, J.; JING, J.; ZHU, Y. A Full-Spectrum Porphyrin–Fullerene D–A Supramolecular Photocatalyst with Giant Built-In Electric Field for Efficient Hydrogen Production. **Advanced Materials**, v. 33, n. 31, 2021.

YANG, M. S. et al. A Comparative Study on the Anti-Corrosive Performance of Zinc Phosphate in Powder Coatings. **Coatings**, v. 12, n. 2, 2022.

YANG, W. et al. Synthesis of vanillin-based porphyrin for remarkably enhancing the toughness, UV-resistance and self-extinguishing properties of polylactic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 469, 2023.

YAO, B. et al. Recent Advances in Porphyrin-Based Systems for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. **International Journal of Molecular Sciences MDPI**, 2022.

YU, Y.; HUANG, H. Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications. **Chemical Engineering Journal Elsevier B.V.**, 2023.

ZADEH, M. K. et al. Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: A review of perspectives and recent advances. **Synthetic Metals Elsevier Ltd**, 2021.

ZHANG, Q. et al. Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by a novel donor–acceptor g-C₃N₄: π - π interactions boosting the adsorption and electron transfer behaviors. **Separation and Purification Technology**, v. 300, 2022.

ZHANG, X. MAN et al. Corrosion resistances of metallic materials in environments containing chloride ions: A review. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 32, n. 2, p. 377–410, 2022.

ZHENG, Y. et al. Graphitic carbon nitride materials: Controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. **Energy and Environmental Science**, 2012.

ZHOU, X. T. et al. TiO₂ nanotube arrays sensitized by copper (II) porphyrins with efficient interfacial charge transfer for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, 2022a.

ZHOU, Z. et al. Synthesis, redox properties, and catalytic hydrogen gas generation of porphycene cobalt complexes. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 26, n. 3, p. 263–272, 2022b.

ZHU, D.; ZHOU, Q. Nitrogen doped g-C₃N₄ with the extremely narrow band gap for excellent photocatalytic activities under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, 2021.

ZHU, W. et al. Metal Ni nanoparticles in-situ anchored on CdS nanowires as effective cocatalyst for boosting the photocatalytic H₂ production and degradation activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 973, 2024.

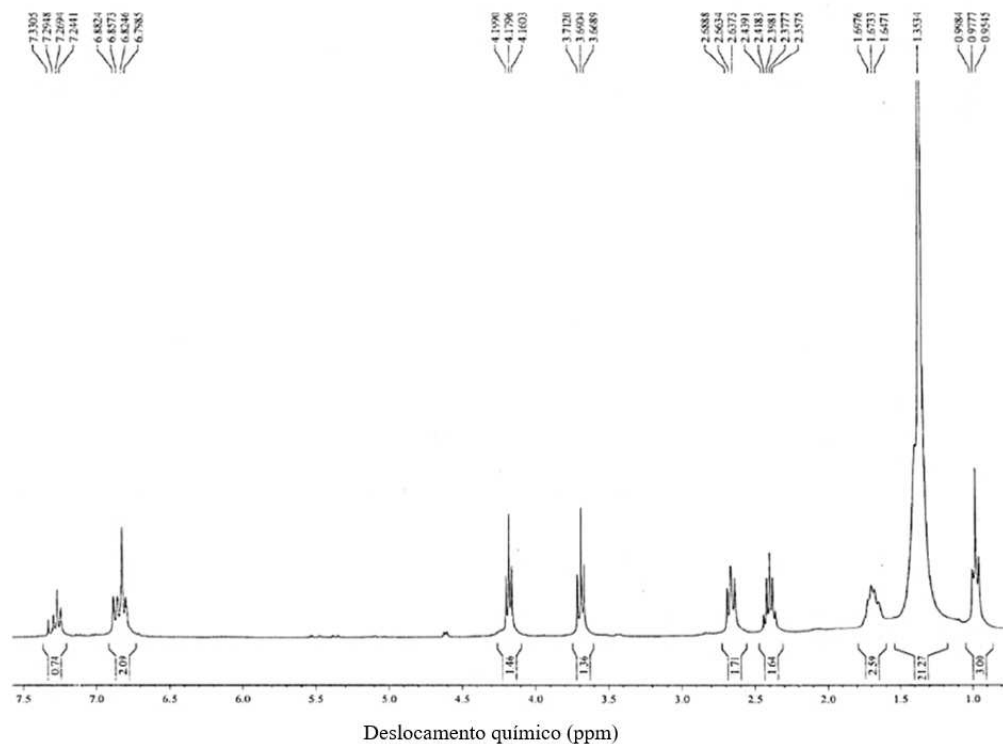
ZIĘBA-PALUS, J. Examination of the variation of chemical composition and structure of paint within a car body by FT-IR and Raman spectroscopies. **Journal of Molecular**

Structure, v. 1219, 2020.

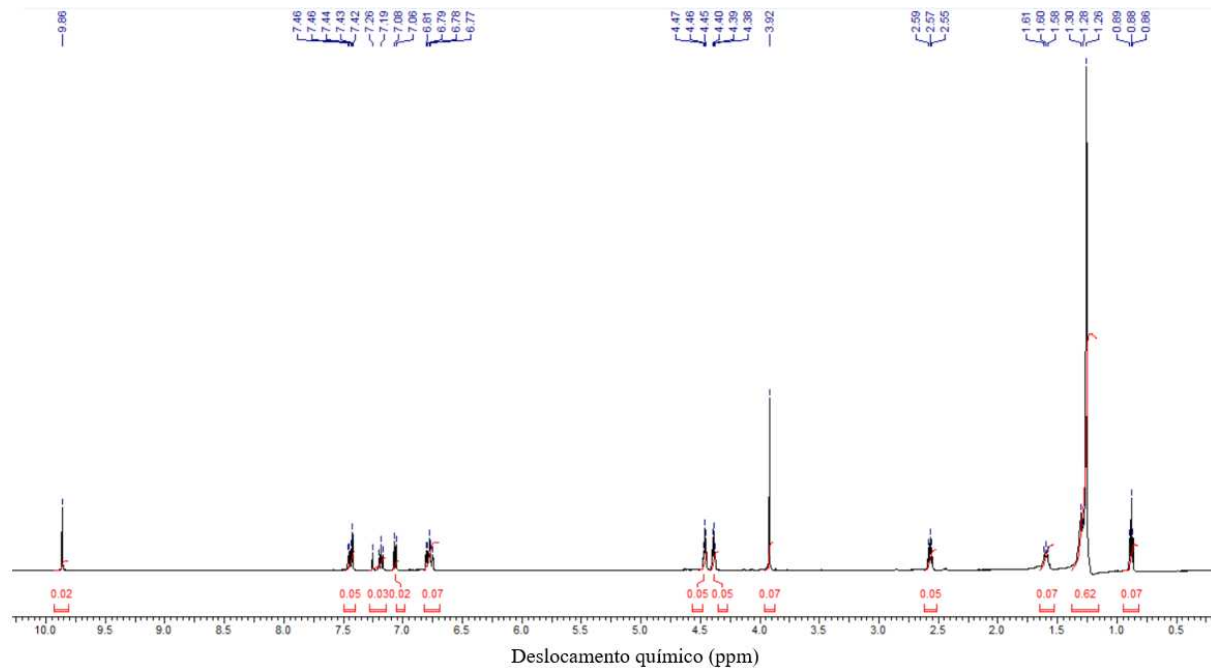
ZIOLLI, L.; JARDIM, W. F. Mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

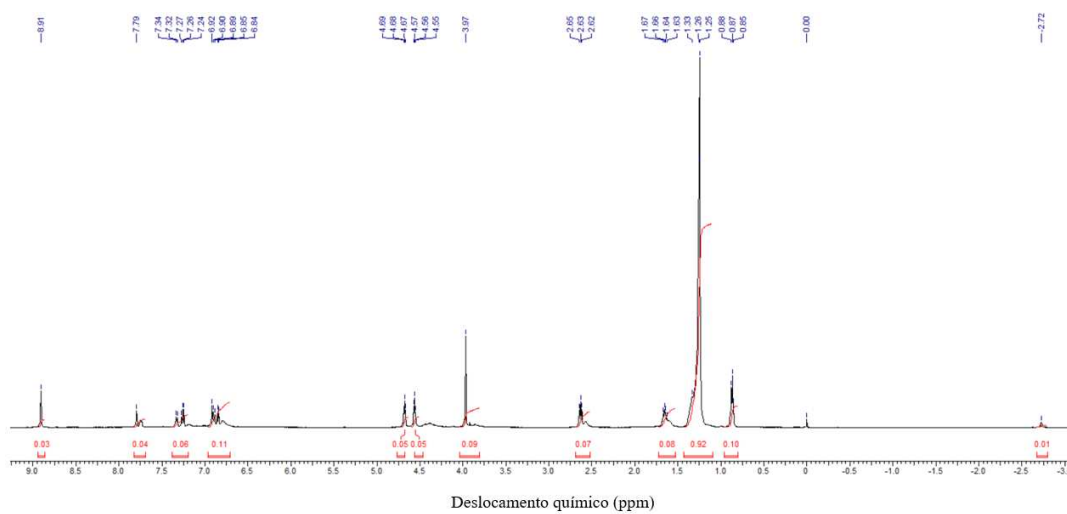
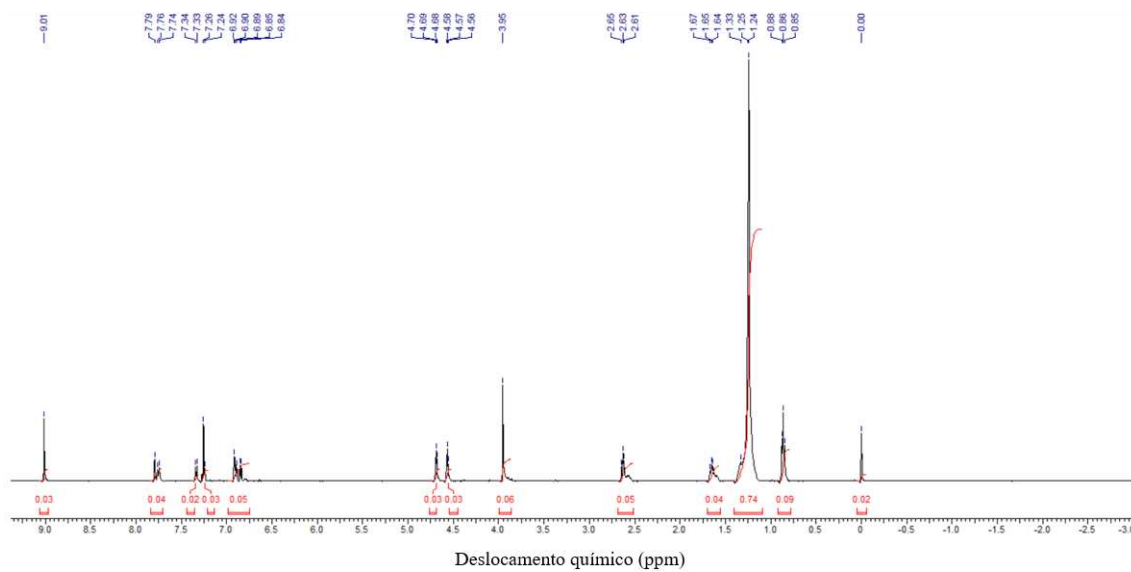
APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN ^1H DOS COMPOSTOS: 3-n-PDPBr (A); 3-n-PDPV (B); PCV (C); Zn-PCV (D); 3-n-PDPP (E); ZnP (F); PdP (G).

A

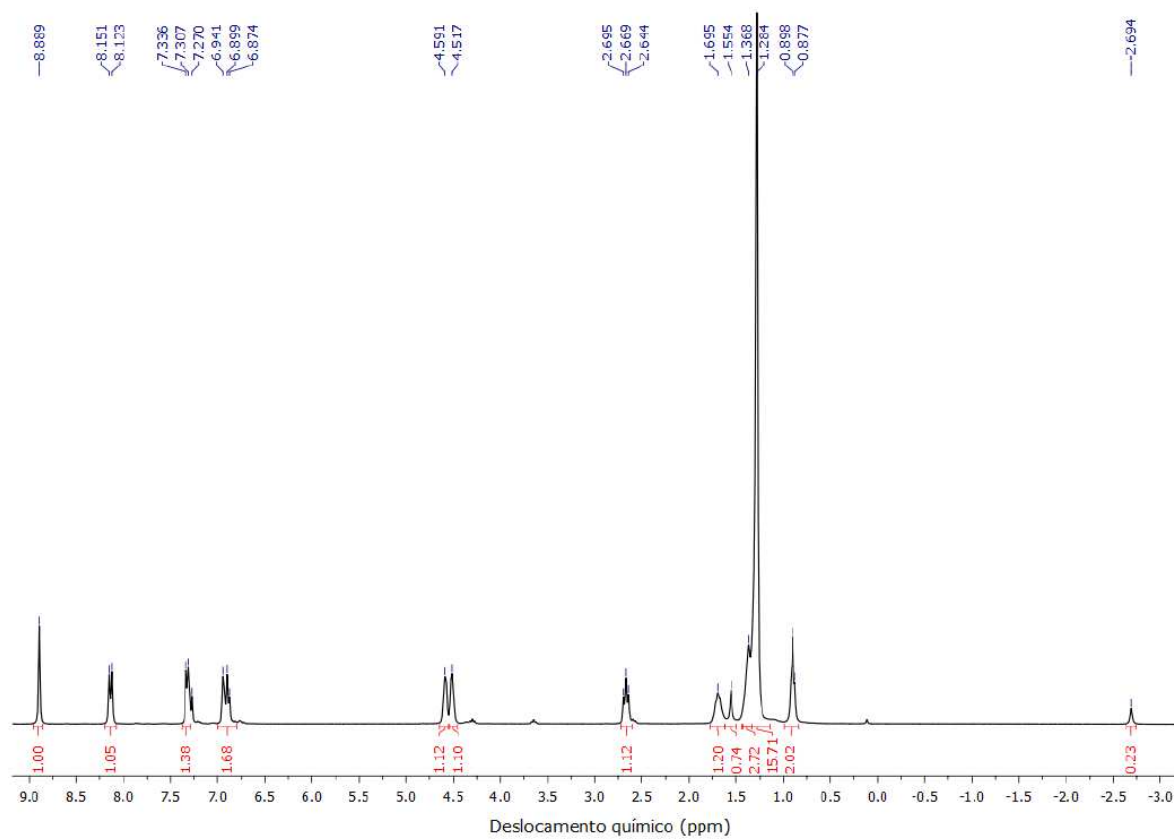


B

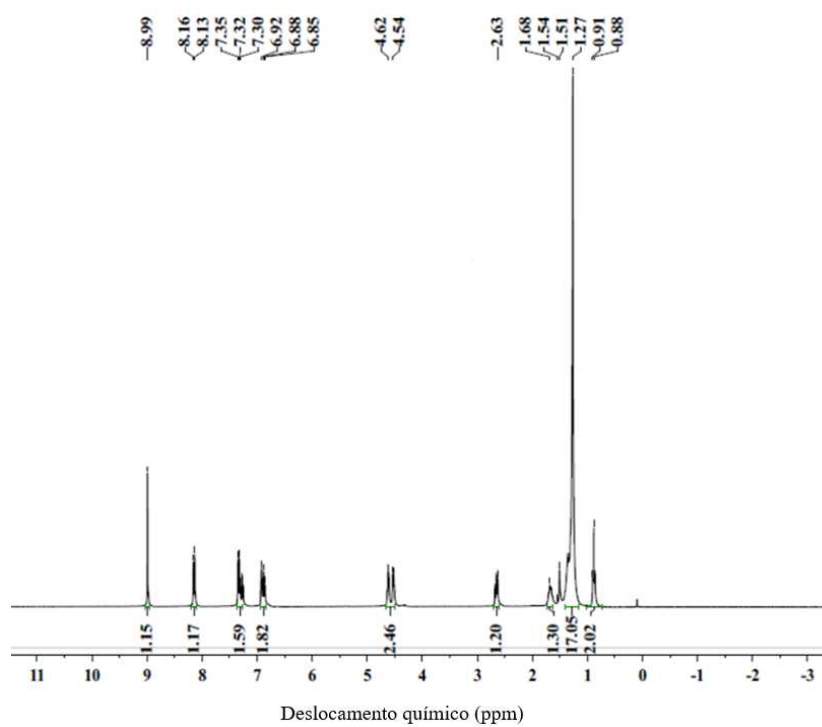


C**D**

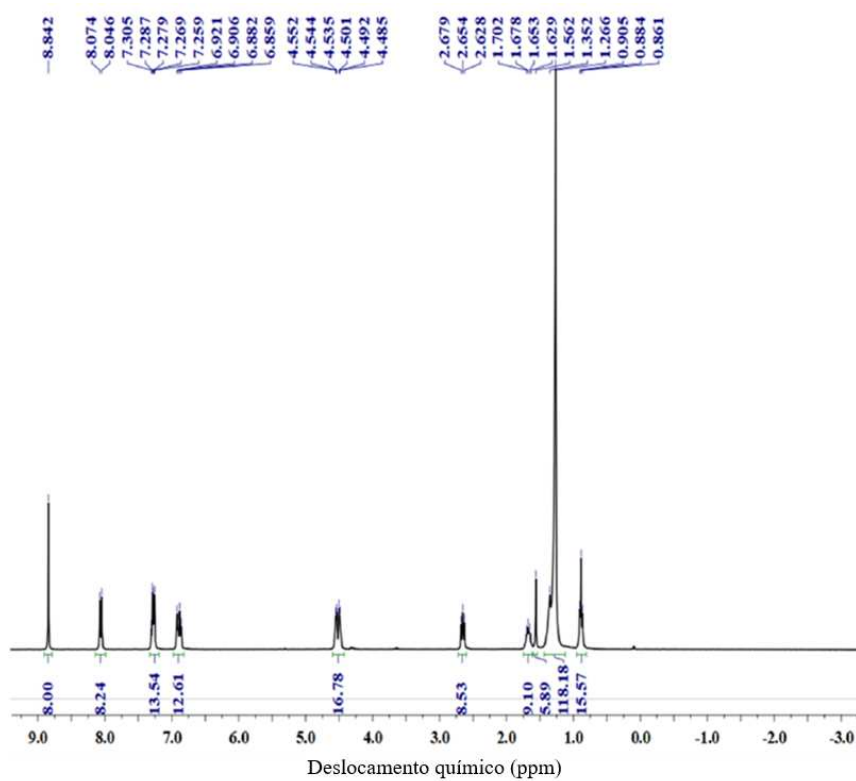
E



F

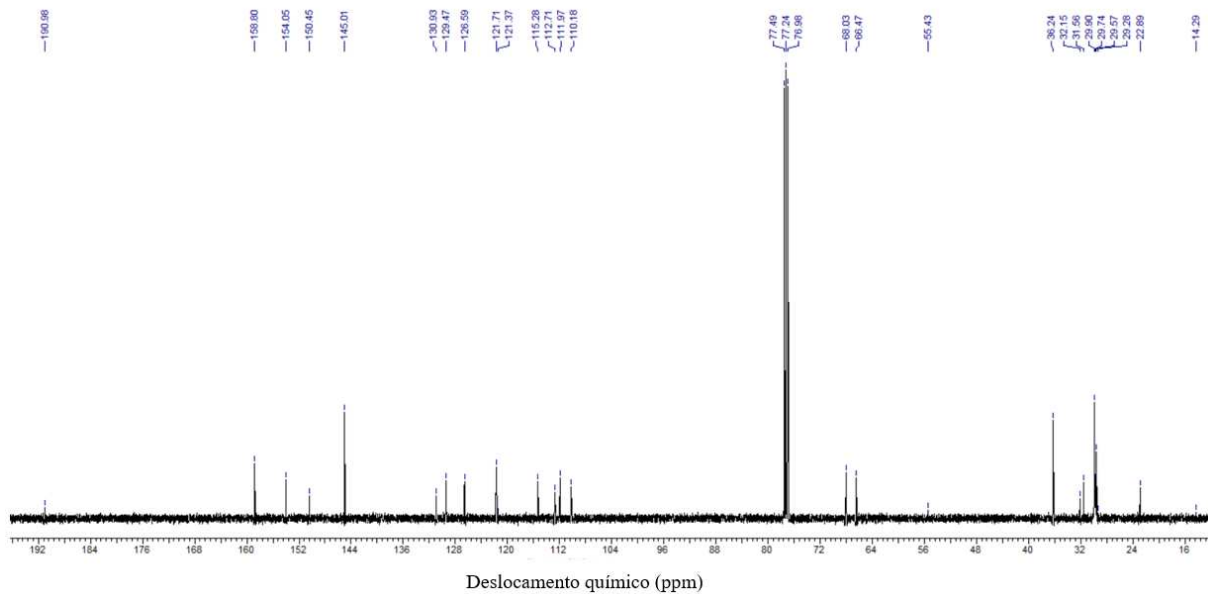


G

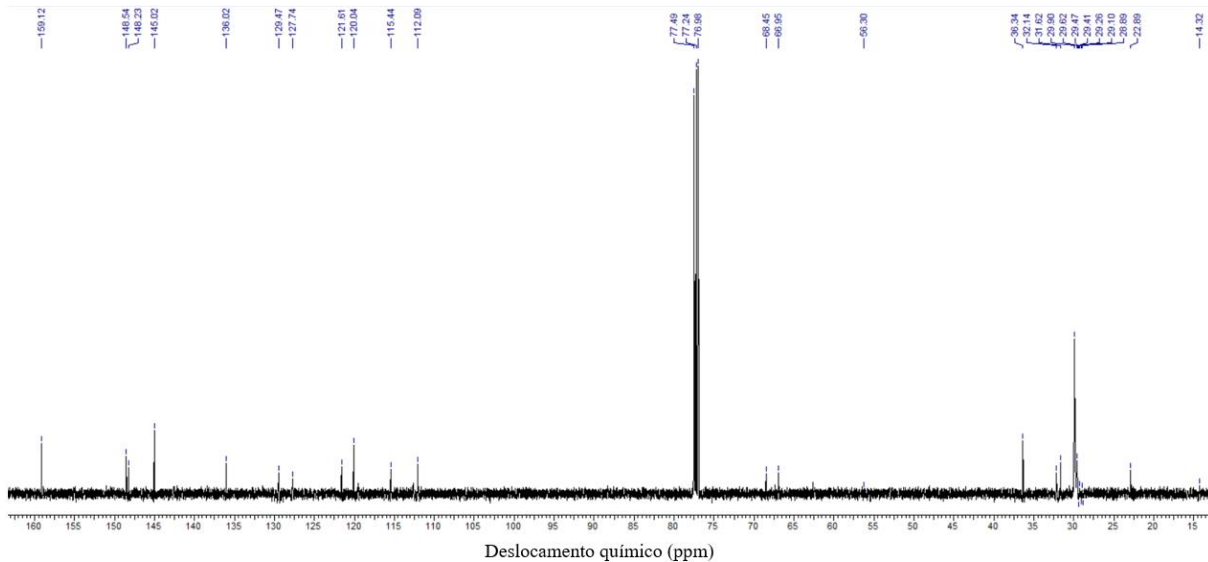


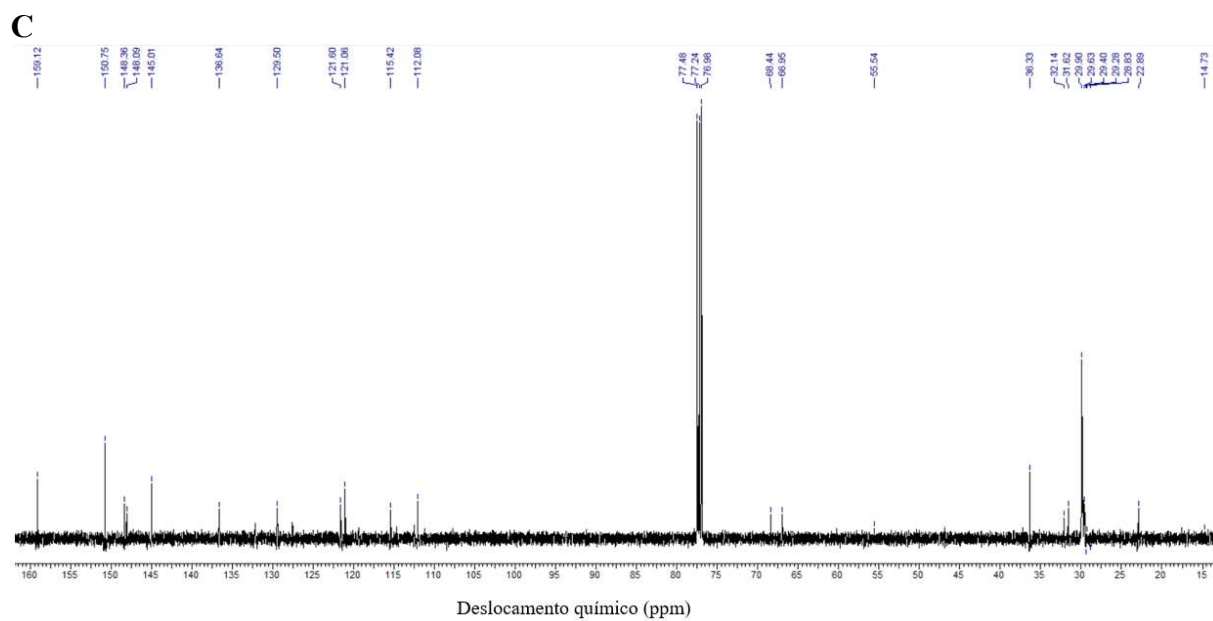
**APÊNDICE B – ESPECTROS DE RMN ^{13}C PARA OS COMPOSTOS: 3-nPDPV (A);
PCV (B); Zn-PCV (C).**

A



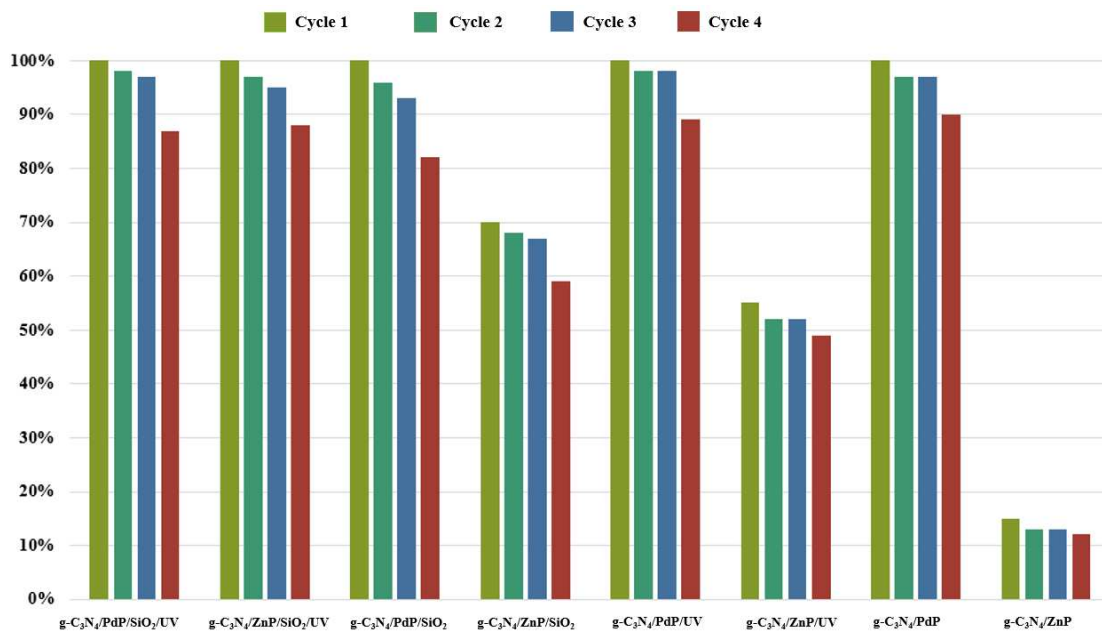
B



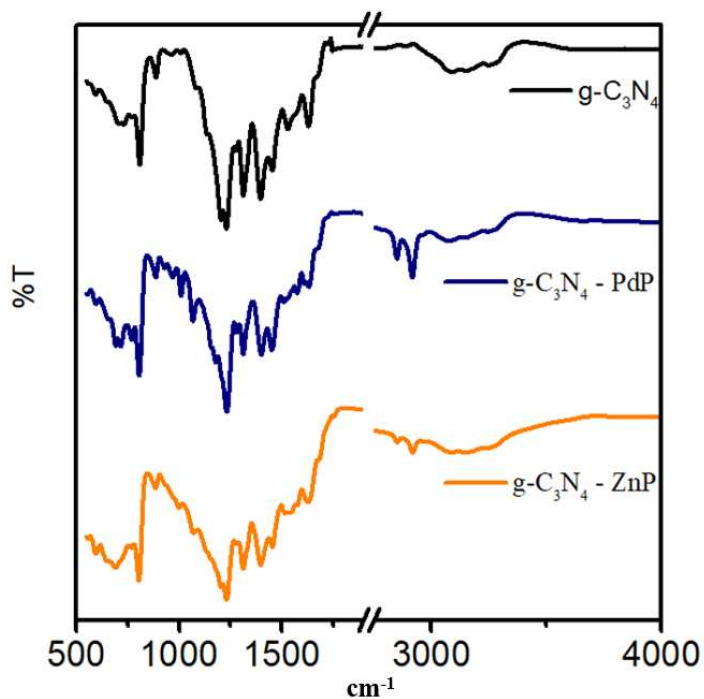


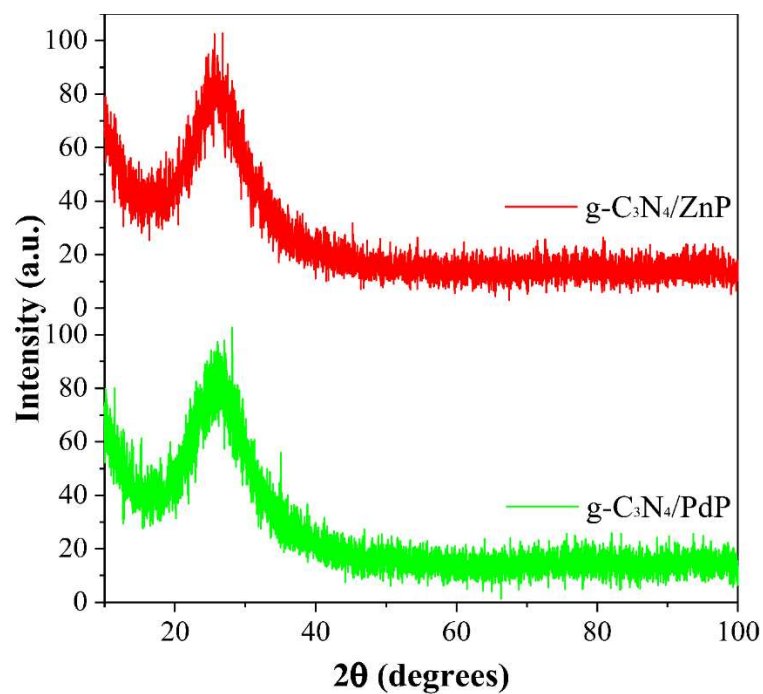
APÊNDICE C – TESTE DE REDUÇÃO DO 4-NP: Reciclagem (A); FTIR após reciclagem (B).

A



B



APÊNDICE D – RAO X DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS EM SÍLICA (A).**A**

APÊNDICE E – PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO

Catalysis Letters (2025) 155:81
<https://doi.org/10.1007/s10562-024-04916-3>



Photocatalytic Applications of Cardanol-Derived *meso*-Metalloporphyrins Based $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposites

Malena Gomes Martins¹ · Fernando Lima de Menezes² · Tiago Melo Freire² · Rafaelly Nascimento Araújo¹ · Vitória de Paula Santos¹ · Vivian Stephanie Ferrelra Rodrigues² · Leonardo Mapurunga de Menezes¹ · Claudenilson da Silva Clemente¹ · Giuseppe Mele³ · Diego Lomonaco¹ · Pierre Basílio Almelda Fecine² · Selma Elaine Mazzetto¹

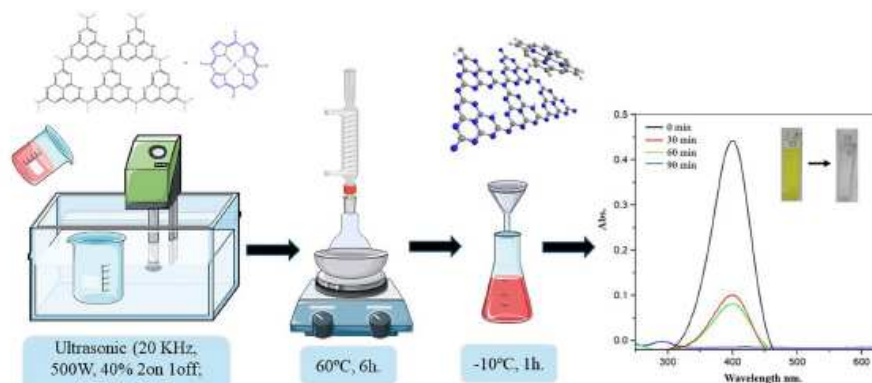
Received: 17 September 2024 / Accepted: 16 December 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2024

Abstract

Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is a polymer conjugated composed of carbon and nitrogen atoms in a graphite-like structure. Despite its structure, its catalytic potential is limited due to its small surface area, abundance of electron pairs, and low UV absorption. Recent research has focused on synthesizing nanocomposites from $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and *meso*-metalloporphyrins, which exhibit synergistic properties for photocatalysis through $\pi\text{-}\pi$ interactions. This study aims to synthesize zinc (ZnP) and palladium (PdP) *meso*-metalloporphyrins from cardanol, a major constituent of cashew nut shell liquid (CNSL), to create $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites. These systems were characterized using UV-vis, FT-IR, NMR, TGA, and SEM, and applied to reduce 4-nitrophenol (4-NP) in wastewater to the less toxic 4-aminophenol (4-AP). The synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with PdP and ZnP produced new nanocomposites, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PdP}$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnP}$, with yields of 43% and 16%, respectively. These materials demonstrated significant success in the photocatalytic reduction of 4-NP, highlighting the potential of renewable catalysts and promoting cleaner chemical processes, thereby reducing environmental impact.

Graphical abstract



Keywords Graphitic Carbon Nitride · *meso*-metalloporphyrins · Heterojunction · Heterogeneous Catalysis · 4-nitrophenol

Extended author information available on the last page of the article.



Innovative approach to corrosion protection using cardanol and vanillin porphyrins in alkyd resins

Malena Gomes Martins¹ · Lucas Renan Rocha da Silva² · Paulo Vitor Macedo da Silva¹ · Rafaelly Nascimento Araújo¹ · Vitória de Paula Santos¹ · Leonardo Mapurunga de Menezes¹ · Otílio B. F. Diógenes² · Walney S. Araújo² · Claudenilson da Silva Clemente² · Giuseppe Mele³ · Diego Lomonaco¹ · Selma E. Mazzetto¹

Received: 12 December 2024 / Accepted: 3 February 2025
 © The Polymer Society, Taipei 2025

Abstract

Porphyrins added to alkyd resins can be a way to enhance these organic coatings through a physical barrier, in order to reduce permeability, decrease porosity, and improve film adhesion. This helps prevent oxygen and ions from acting on metal structures, thereby extending their lifespan. This work aimed at the synthesis and characterization (UV-vis, FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, TGA) of a *meso*-porphyrin and its zinc metalated analogue derived from cardanol, the main constituent of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), and Vanillin, a molecule obtained from lignin. The goal was to incorporate these products into alkyd resins for use as anticorrosive agents, evaluating them through electrochemical studies, adhesion, gloss, hardness, and solvent resistance. The results of electrochemical impedance spectroscopy showed that the alkyd resin containing the zinc-metalated *meso*-porphyrin (Zn-PCV/Ak) exhibited higher impedance modulus values ($|Z_{0.06\text{ Hz}}|$ greater than $10^9 \Omega\text{-cm}^2$), as well as increased solvent resistance, compared to pure alkyd resin (blank) ($|Z_{0.06\text{ Hz}}|$ close to $10^9 \Omega\text{-cm}^2$) or alkyd resin with metal-free *meso*-porphyrin added (PCV/Ak) ($|Z_{0.06\text{ Hz}}|$ value lower than $10^8 \Omega\text{-cm}^2$). This latter may compromise protection due to strong coordination with transition metals, such as iron present in the metal plates. This indicates the potential use of *meso*-metalloporphyrin (Zn-PCV) as an additive for anticorrosive protection.

Keywords Porphyrins · Alkyd resins · Corrosion · Coatings

Introduction

Steel is widely recognized for its versatile structural and mechanical properties, which make it a crucial material in engineering applications. However, its exposure to environmental factors renders it vulnerable to corrosion, which compromises its structural integrity. Corrosion poses a

major challenge for both industries and the general public, as it shortens the lifespan of equipment, threatens user safety, and results in significant economic costs. According to the National Association of Corrosion Engineers (NACE International Impact), approximately 3.5% of the global Gross Domestic Product is allocated to the repair and maintenance of corroded components [1–4].

To mitigate corrosion caused by environmental factors, various protective strategies have been developed. These methods include electroplating, chromate conversion coatings, anodization, corrosion inhibitors, and organic coatings [5–13]. Organic coatings, in particular, have long been used to isolate and protect metallic materials from corrosive agents, thereby extending the lifespan of structures by forming a physical barrier against oxygen and ions [11, 14–18].

Organic coatings typically consist of a pigment and a binder, or resin. The resin plays a vital role, providing uniform transport properties, ensuring coating adhesion, and serving

✉ Diego Lomonaco
 lomonaco@ufc.br

✉ Selma E. Mazzetto
 selma@ufc.br

¹ Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza-CE 60440-900, Brazil

² Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza-CE 60440-900, Brazil

³ Dipartimento Di Ingegneria Dell'Innovazione, Università del Salento, Building A6 – Via Monteroni, 73100 Lecce, Italia