

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

**Viviane Gomes Pereira Ribeiro**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOSISTEMAS**  
**MAGNÉTICOS DERIVADOS DO LCC**

**Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine**

**FORTALEZA**  
**2013**

VIVIANE GOMES PEREIRA RIBEIRO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOSISTEMAS MAGNÉTICOS  
DERIVADOS DO LCC

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

FORTALEZA  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- R372s      Ribeiro, Viviane Gomes Pereira.  
            Obtenção e caracterização de nanosistemas magnéticos derivados do LCC / Viviane Gomes Pereira  
Ribeiro. – 2013.  
            63 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de  
Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.  
            Área de Concentração: Química Inorgânica  
            Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Mesoporfirinas. 4. Catalisadores. 5. Catálise heterogênea.  
            I. Título.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

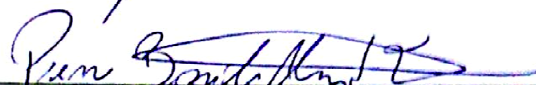
  
Viviane Gomes Pereira Ribeiro

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/07/2013.

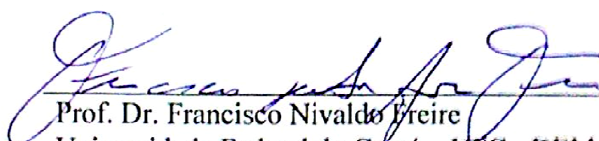
EXAMINADORES:



Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto  
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine  
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Francisco Nivaldo Freire  
Universidade Federal do Ceará – UFC - DEM

A meus pais, por tudo!

## AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte de toda vida e sabedoria, que me deu a vida e por estar sempre a frente do caminho que eu escolhi percorrer, me guiando e sustentado nos momentos difíceis. Teu é o poder e a glória para sempre.

Aos meus pais, Lucieudo e Vilande, pelo imenso amor, pelo apoio de todas as horas e por todo sacrifício que fizeram para que eu chegasse até aqui. Vocês são minha fortaleza.

À minha irmã, Luciane, pelo carinho e amor, e por trazer alegria pros meus dias com o seu bom humor contagiante. Obrigado por me fazer sorrir.

Ao meu marido, Elias, meu grande amor, pelo respeito, dedicação e companheirismo de todos os dias, pelo incentivo e vibração em todas as minhas conquistas. Te amo.

À minha orientadora, Profa. Selma Elaine Mazzetto, por ter me dado uma chance de mostrar o meu trabalho desde a iniciação científica, pela orientação e confiança. Obrigado por me ajudar a crescer.

Ao Prof. Pierre Fachine, pelas sugestões, assistência e disposição em ajudar.

Ao amigo Jonas Maia, por ter me ensinado a trabalhar no laboratório, pela paciência (pouca, mas teve), incentivo e parceria.

Ao amigo Claudenilson Clemente, por me ajudar em todas as etapas do trabalho de mestrado, pelos conselhos e apoio valiosos, e por tudo que me ensinou sobre as porfirinas.

Ao amigo João Paulo, por estudar junto comigo e me ajudar a entrar no mestrado.

À Joyce, por me ajudar muito com os experimentos, e com o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Erandir Brasil, pela indispensável contribuição, gentileza e incentivo sempre demonstrados nas sugestões que muito me ajudaram para conclusão deste trabalho.

Ao Eufrázio Junior, pelo apoio, incentivo e por sempre me ajudar nos momentos mais difíceis deste trabalho.

A César Barreto, a Nádia Ferreira e ao Rafael Freire pela boa vontade e auxílio nas análises instrumentais.

Aos técnicos do LPT Mayara e Luan, pela amizade e companhia de todos os dias.

A todos os integrantes do LPT, pela convivência amistosa e pelos momentos de descontração.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que torceram e torcem pelo meu sucesso, o meu sincero...Muito Obrigada!

“Nunca abandones a trilha da fé, nem te apartes dos deveres sacrificiais, porque sofres ou defrontas dificuldades. Facilidades, improvisação e sorte são expressões que não existem no dicionário dos códigos divinos. Tudo são conquistas arduamente conseguidas. Fiel ao ideal que abraças e à vida que te exorna a marcha, não temas, não recues e não te desesperes nunca. A felicidade virá e permanecerá contigo a partir do momento próprio.” Joanna de Angelis.

## RESUMO

A nanotecnologia vem recebendo grande destaque nos últimos anos graças à versatilidade dos novos materiais gerados e suas aplicações nos diversos setores da sociedade. As nanopartículas magnéticas funcionalizadas têm sido foco de intensas pesquisas devido à capacidade de utilização em diferentes sistemas, com destaque para os processos catalíticos de descontaminação ambiental. Em especial, tem-se observado uma crescente demanda por catalisadores híbridos capazes de utilizar a luz solar, construídos a partir de partículas de  $\text{TiO}_2$  fotossensibilizadas por corantes. Assim, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver um novo nanosistema magnético, baseado no emprego de *meso*-porfirinas derivadas do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), recobertas com  $\text{TiO}_2$ , com potencial aplicação em fotocatalise heterogênea. Além disso, produzir um novo ferrofluido derivado da biomassa, a partir do ácido anacárdico (AA-MAG). Para isso, foram sintetizadas nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com tamanho médio de 11nm, revestidas por uma 1ª camada de ácido oleico e uma 2ª camada da *meso*-porfirina (3-n-PDPP). Esse nanosistema também foi recoberto por uma camada de  $\text{TiO}_2$ . Este procedimento produziu um segundo novo nanosistema magnético de porfirina (NMP). O novo ferrofluido AA-MAG e os nanosistemas magnéticos foram caracterizados por Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho, Análise térmica (TG) e curvas de magnetização. Os resultados mostraram que o NMP apresentou uma boa estabilidade térmica, comportamento superparamagnético e dimensões nanométricas ( $\approx$  14nm). As propriedades fluorescentes foram pouco afetadas, o que possibilita sua aplicação em sistemas fotocatalíticos.

Palavras-chave: LCC;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; Nanosistemas magnéticos; Fotocatalise.



## ABSTRACT

Nanotechnology has received great prominence in recent years due to the versatility of new materials and its applications at the various sectors of society. The functionalized magnetic nanoparticles have been the focus of intense research because of the ability to use on different systems, with emphasis on the catalytic processes of environmental decontamination. In particular, we have seen a growing demand for hybrid catalysts capable of utilizing sunlight, constructed from TiO<sub>2</sub> particles by photosensitized dyes. Thus, this study aimed to develop a new magnetic nanosystem, based on use of meso-porphyrins derived from Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), coated with TiO<sub>2</sub>, with potential application in heterogeneous photocatalysis. Moreover, produce a new ferrofluid derived biomass from the anacardic acid (AA MAG). To this end, were synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with an average size of 11nm, coated with a 1st layer of oleic acid and a 2nd layer of *meso*-porphyrin (3-n-PDPP). This nanosystem also was covered with a layer of TiO<sub>2</sub>. This procedure produced a new magnetic nanosystem of porphyrin (NMP). The new ferrofluid AA-MAG and magnetic nanosystems were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), infrared spectroscopy, Thermal analysis (TG) and magnetization curves. The results showed that NMP showed good thermal stability, superparamagnetic behavior and dimension nanometric ( $\approx$  14nm). The fluorescent properties were little affected, which enables its application in photocatalytic systems.

Keywords: CNSL; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Magnetic nanosystems; Photocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Relação entre Coercividade e tamanho da partícula. ....	<b>13</b>
<b>Figura 2</b> - Ciclo de Histerese de um material magnético .....	<b>14</b>
<b>Figura 3</b> - Representação da partícula do semiconductor fotoexcitado. ....	<b>16</b>
<b>Figura 4</b> - Estrutura base da porfirina com destaque para as posições <i>meso</i> (5, 10, 15, 20)...	<b>19</b>
<b>Figura 5</b> - LCC e seus constituintes.....	<b>21</b>
<b>Figura 6</b> – Esquema de obtenção da <i>meso</i> -porfirina 3-n-PDPP. ....	<b>22</b>
<b>Figura 7</b> - Esquema reacional do nanosistema magnético. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ácido oleico, (c) ferrofluido, (d) <i>meso</i> -porfirina 3-n-PDPP, (e) NMP, (f) NMP sob influência de campo magnético e luz UV. ....	<b>26</b>
<b>Figura 8</b> - Revestimento das ferritas com ácido anacárdico.....	<b>28</b>
<b>Figura 9</b> - Perfil típico de perda de massa em um experimento de decomposição térmica. ...	<b>30</b>
<b>Figura 10</b> - Difratoograma de raios-X da ferrita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). ....	<b>33</b>
<b>Figura 11</b> - Espectro Mossbauer da Ferrita. ....	<b>34</b>
<b>Figura 12</b> - Análise de Infravermelho do nanosistema magnético. (a) Ferrita, (b) Ferrita/ácido oleico, (c) <i>meso</i> -porfirina 3-n-PDPP, (d) NMP.....	<b>36</b>
<b>Figura 13</b> – Curva termogravimétrica dos nanosistemas magnéticos. ....	<b>38</b>
<b>Figura 14</b> - Microscopia eletrônica de Transmissão dos nanosistemas magnéticos. (a) Ferrita, (b) NMP, (c) NMPCu .....	<b>39</b>
<b>Figura 15</b> - Curvas de magnetização dos nanosistemas magnéticos. ....	<b>41</b>
<b>Figura 16</b> – Propriedades ópticas dos nanosistemas no estado sólido. (a) Mapa de Emissão da porfirina, (b) Mapa de Emissão do NMP, (c) Espectros de Absorção NMP e Porfirina, (d) Espectros de emissão em 467nm NMP e Porfirina . (e) Espectro de Absorção do NMPCu. ..	<b>43</b>
<b>Figura 17</b> - Análise de Infravermelho do nanosistema magnético com TiO <sub>2</sub> . (a) TiO <sub>2</sub> , (b) NMPT, (c) NMPCuT.....	<b>45</b>
<b>Figura 18</b> – Curva Termogravimétrica dos nanosistemas magnéticos com TiO <sub>2</sub> . ....	<b>46</b>
<b>Figura 19</b> - Microscopia Eletrônica de Transmissão dos nanosistemas magnéticos revestidos com TiO <sub>2</sub> . (a) TiO <sub>2</sub> , (b) NMPT, (c) NMPCuT. ....	<b>47</b>
<b>Figura 20</b> - Curvas de magnetização dos nanosistemas magnéticos revestidos com TiO <sub>2</sub> . ....	<b>48</b>
<b>Figura 21</b> - Análise de Infravermelho do ferrofluido AA-MAG. (a) Ferrita, (b) Ácido Anacárdico, (c) AA-MAG.....	<b>49</b>
<b>Figura 22</b> - Curva Termogravimétrica do ferrofluido AA-MAG. (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Acido Anacárdico/AA-MAG, (b) Ampliação de AA-MAG.....	<b>50</b>

<b>Figura 23</b> - Microscopia Eletrônica de Transmissão do ferrofluido AA-MAG. (a) Ferrita, (b) AA-MAG.....	<b>51</b>
<b>Figura 24</b> - Curva de magnetização do ferrofluido AA-MAG.....	<b>52</b>

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

**H<sub>c</sub>**, Coercividade;

**M<sub>R</sub>**, Magnetização Remanescente;

**M<sub>S</sub>**, Magnetização de Saturação;

**POA's**, Processos Oxidativos Avançados;

**BV**, Banda de Valência;

**BC**, Banda de Condução;

**h<sup>+</sup>**, lacunas;

**HOMO**, Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia);

**LUMO**, Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia);

**a<sub>1u</sub>(π)**, orbital molecular PI ligante não-degenerado de simetria A<sub>1u</sub>;

**a<sub>2u</sub>(π)**, orbital molecular PI ligante não-degenerado de simetria A<sub>2u</sub>;

**e<sub>g</sub><sup>\*</sup>(π<sup>\*</sup>)**, orbital molecular PI antiligante duplamente degenerado de simetria E<sub>g</sub>;

**LCC**, Líquido da Casca da Castanha de Caju;

**3-n-PDPP**, 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina;

**DRX**, Difração de Raios-X;

**TG**, Análise Termogravimétrica;

**FT-IR**, Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier);

**UV-Vis**; Espectroscopia no ultravioleta visível;

**VSM**, Magnetometria de amostra vibrante;

**NMP**, Nanosistema magnético de porfirina;

**NMPCu**, Nanosistema magnético de porfirina metalada com cobre;

**NMPT**, Nanosistema magnético de porfirina revestido com TiO<sub>2</sub>;

**NMPCuT**, Nanosistema magnético de porfirina metalada com cobre revestido com TiO<sub>2</sub>;

**Tonset**, Temperatura inicial de degradação de um composto;

**Tendset**, Temperatura final de degradação de um composto;

**Tmax**, Temperatura máxima de degradação de um composto;

**AA-MAG**, Ferrofluido de ácido anacárdico (Ferrita revestida com ácido anacárdico).

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1 NANOTECNOLOGIA .....	11
1.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	12
1.3 FOTOCATÁLISE .....	15
1.3.1 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	17
1.4 PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS.....	18
1.5 LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU (LCC).....	20
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
2.1 GERAL.....	23
2.2 ESPECÍFICOS.....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
3.1 REAGENTES .....	24
3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO .....	24
3.2.1 Síntese das nanopartículas magnéticas (Ferritas).....	24
3.2.2 Preparação do nanosistema magnético (Ferrita / ácido oleico / meso-porfirina) .....	25
3.2.3 Revestimento dos nanosistemas magnéticos com TiO <sub>2</sub> .....	27
3.2.4 Preparação do ferrofluido com Ácido Anacárdico (AA-MAG).....	27
3.3 MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE.....	29
3.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	29
3.3.2 Espectroscopia Mossbauer.....	29
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho .....	30
3.3.4 Análise Térmica.....	30
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
3.3.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	31
3.3.7 Propriedades ópticas .....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	32
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOSISTEMAS MAGNÉTICOS DE PORFIRINAS (NMP E NMPCu). ....	35
4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOSISTEMAS MAGNÉTICOS DE PORFIRINAS REVESTIDOS COM TiO <sub>2</sub> (NMPT E NMPCuT).....	44
4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FERROFLUIDO COM ÁCIDO ANACÁRDICO. ....	48
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>53</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>
<b>PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO .....</b>	<b>60</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>61</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Nanotecnologia

Desde a antiguidade o homem se preocupa em entender o comportamento da matéria. A descoberta do átomo, do núcleo atômico e das partículas elementares veio, ao longo dos anos, modificando a concepção a respeito da constituição da matéria e o modo de compreender e controlar seu comportamento macroscópico. Em 1959, o físico Richard Feynman sugeriu que os átomos poderiam ser organizados conforme a necessidade, sem violar as leis da natureza; fazendo isso, novos materiais de propriedades diversas poderiam ser criados. Ele propôs que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos úteis a qualquer área do conhecimento por meio da manipulação dos átomos individuais. Assim surgiu o primeiro conceito de nanotecnologia.<sup>1-3</sup>

O termo nanotecnologia surgiu em 1974, com o pesquisador Norio Taniguchi, da Universidade de Tóquio, que atribuiu o nome ao campo da Engenharia em escala submicrométrica. Em 1986, foi inventado o primeiro microscópio de força atômica pelos pesquisadores da IBM e, em 1991, Sumio Iijima descobriu os nanotubos de carbono que revolucionaram a nanotecnologia ao serem utilizados como nanopinças no posicionamento de átomos e moléculas.<sup>3</sup>

A nanotecnologia domina as dimensões atômicas entre 0,1 e 100 nm. Um nanômetro (nm) nada mais é do que um bilionésimo de um metro, região onde as propriedades podem ser controladas e modificadas de forma diferente da escala macroscópica. O grande interesse surge pela possibilidade de compreender e manipular a matéria em seus níveis mais fundamentais: o átomo e as moléculas. É uma ciência multidisciplinar que serve de ferramenta para diferentes áreas de pesquisa e na produção de diversos tipos de materiais nanoestruturados, que vão desde polímeros, nanopartículas, nanotubos a nanofibras.

Na nanoescala os fenômenos a serem estudados são diferentes dos ocorridos em macroescala. À medida que as dimensões diminuem as forças gravitacional e de atrito perdem a importância, pois em escala subatômica a força eletrostática entre dois prótons é cerca de  $10^{36}$  vezes mais forte que a gravitacional. As interações eletrostáticas predominantes em nanotecnologia são as forças de Van der Waals e o movimento browniano.<sup>3</sup> Os efeitos quânticos no tamanho onde a estrutura eletrônica normal é substituída por níveis eletrônicos discretos dão origem a fenômenos como superparamagnetismo e mudança nas propriedades

ópticas. O aumento na área superficial de nanomateriais provoca um aumento significativo na reatividade, tornando-os potenciais agentes em processos de fotocatalise heterogênea e sensores.

As aplicações da nanotecnologia permitem solucionar problemas sociais relacionados com os recursos naturais, água potável e geração de energia, além de aplicações em Engenharia, Biotecnologia e Biomedicina. Entender como esses sistemas funcionam e ser capaz de manipular os eventos de forma confiável abre uma gama de possibilidades de inovações tecnológicas a serem utilizadas desde a Ciência dos Materiais à Medicina Molecular.<sup>4-6</sup>

## 1.2 Nanopartículas magnéticas

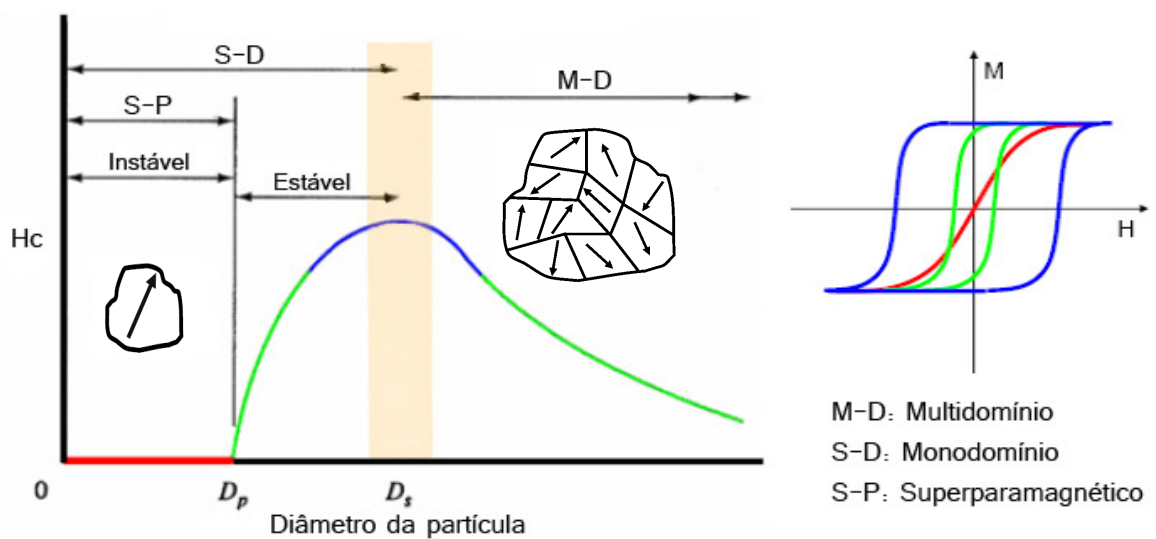
Materiais magnéticos nanoestruturados são sistemas formados por grãos nanométricos que apresentam propriedades químicas e físicas distintas das observadas macroscopicamente. Os efeitos quânticos de tamanho e a grande área superficial tornam estes materiais superparamagnéticos.<sup>3</sup>

Existem três tipos mais comuns de magnetismo que podem ocorrer em um material macroscópico: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo. No diamagnetismo, com aplicação de um campo magnético externo, a magnitude do momento magnético induzido é pequena e contrária ao sentido do campo. No paramagnetismo, a magnitude do campo magnético induzido é maior e no mesmo sentido do campo externo aplicado, e no ferromagnetismo, o momento magnético é intenso e permanente, mesmo com ausência de campo externo.<sup>7</sup>

Nos materiais ferromagnéticos existem regiões em que os momentos magnéticos dos átomos estão alinhados de forma diferente, denominadas de domínios. Esses domínios são separados por interfaces nas quais os momentos magnéticos vão mudando gradualmente. Ao se aplicar um campo magnético externo, ocorre uma orientação dos domínios a favor do campo até que o material atinja uma saturação em sua magnetização ( $M_s$ ). Com a retirada do campo ocorre uma histerese na curva de magnetização devido ao forte acoplamento dos domínios magnéticos no mesmo sentido, que gera uma magnetização residual ( $M_r$ ) chamada de remanência.<sup>7</sup> A Coercividade ( $H_c$ ), é a capacidade que um material tem de resistir à desmagnetização, em outras palavras, é o valor do campo externo necessário para reduzir a magnetização de volta a zero. A coercividade de um material é dependente do seu tamanho,

conforme demonstrado na Figura 1, que ilustra a variação da coercividade ( $H_c$ ) em função do diâmetro da partícula ( $D$ ). À medida que o tamanho da partícula diminui, na região de multidomínios, a coercividade aumenta. Quando uma partícula atinge o diâmetro crítico  $D_s$  característico da composição do material, ela passa a se comportar como um monodomínio, necessitando da rotação dos spins magnéticos para se desmagnetizar, resultando numa coercividade alta. Se o tamanho da partícula for ainda mais reduzido, alcançando o diâmetro crítico  $D_p$ , a energia térmica do sistema desalinha os spins magnéticos da partícula, resultando numa magnetização residual igual a zero e, então, a coercividade atinge um valor nulo. Desta forma, o limite superparamagnético é atingido, geralmente, por partículas em escala nanométrica.<sup>7-9</sup> Alguns estudos descrevem a obtenção de nanopartículas com dimensões bastante reduzidas:  $\text{CoPt}_3$  (1,5 a 7,2 nm) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (3 a 50 nm).<sup>9</sup>

Figura 1 – Relação entre Coercividade e tamanho da partícula.



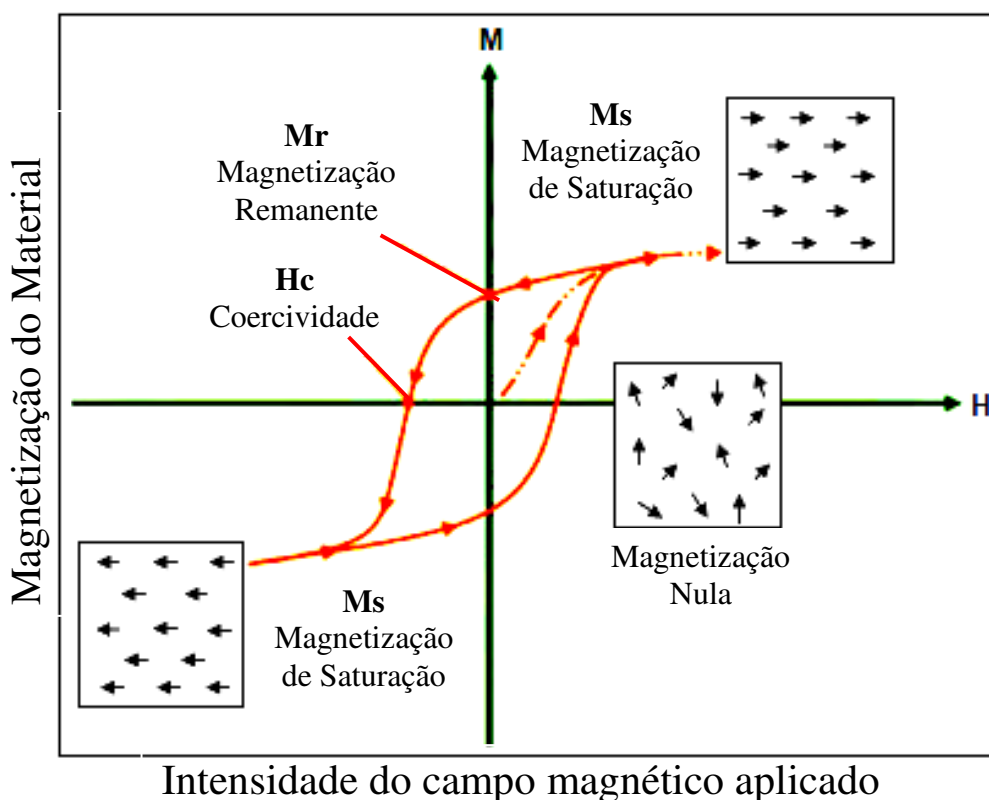
Fonte: Souza, C. G. S.; Dissertação de mestrado; USP; 2011. (Adaptado).<sup>7</sup>

As nanopartículas magnéticas organizam-se como monodomínios magnéticos, que pelo tamanho apresentam caráter superparamagnético. A principal característica desse tipo de magnetismo é que estas partículas não mostram qualquer magnetização na ausência de um campo magnético externo.<sup>7-9</sup> A caracterização dos materiais magnéticos é feita através de curvas de magnetização, que apresentam um ciclo de histerese que indicará a capacidade do material de permanecer magnetizado e o grau de dificuldade de desmagnetização.<sup>10</sup> A medida



experimental deste ciclo é ilustrada na Figura 2. Da análise da curva de magnetização é possível obter o valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ) nos dois sentidos do campo aplicado, a magnetização remanescente ou residual ( $M_r$ ) e a coercividade ( $H_c$ ).

Figura 2 - Ciclo de Histerese de um material magnético



Fonte: Knobel, M., Aplicação do Magnetismo, Ciência Hoje vol. 36 n° 215. (Adaptado).<sup>10</sup>

Atualmente, a utilização de nanopartículas magnéticas como óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ ) com novas propriedades e funções, vem sendo estudada, sendo consideradas nanomateriais versáteis por apresentarem métodos de síntese fáceis e possibilidades de modificação química através do revestimento da sua superfície.<sup>11</sup> Dependendo do revestimento ou da funcionalização das ferritas, como são comumente conhecidas, estas podem encontrar diversas aplicações em processos catalíticos e de descontaminação ambiental,<sup>11</sup> fluidos magnéticos,<sup>12</sup> ressonância magnética,<sup>13</sup> biotecnologia,<sup>14</sup> tratamento de tumores por hipertermia,<sup>15</sup> liberação controlada de fármacos,<sup>16</sup> dentre outros.

A funcionalização das nanopartículas magnéticas serve para prevenir a tendência de agregação espontânea das partículas, devido as fortes atrações magnéticas dipolo-dipolo e

a grande energia livre de superfície. Ela também previne a oxidação pelo oxigênio do ar devido a sua área superficial altamente reativa, o que se configuraria numa perda de magnetismo e dispersibilidade. Deste modo, é indispensável à estabilização através do revestimento. Os grupos hidroxila presentes na superfície das nanopartículas podem funcionar como pontos de ancoragem para diversos tipos de moléculas, como o ácido oleico que é considerado um agente tensoativo comumente utilizado na síntese de ferrofluidos magnéticos.<sup>16,17</sup>

As nanopartículas funcionalizadas podem ser consideradas como materiais híbridos ou ainda nanosistemas, uma vez que permitem a engenharia de dispositivos multifuncionais específicos para inúmeras aplicações, com propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais.

### 1.3 Fotocatálise

Ao longo dos anos, com o crescimento da população mundial e a necessidade de se produzir alimentos em larga escala, ocorreu uma difusão de contaminantes em águas superficiais que se tornou uma questão crítica em todo o mundo. Esses contaminantes persistem no meio ambiente e a presença de compostos orgânicos tóxicos, tais como fenóis, pesticidas e corantes, podem impactar diretamente a saúde dos seres humanos através da contaminação dos reservatórios de água potável.<sup>18</sup> Por conseguinte, a necessidade de remoção destes contaminantes tornou-se uma medida emergencial para sobrevivência da nossa espécie.

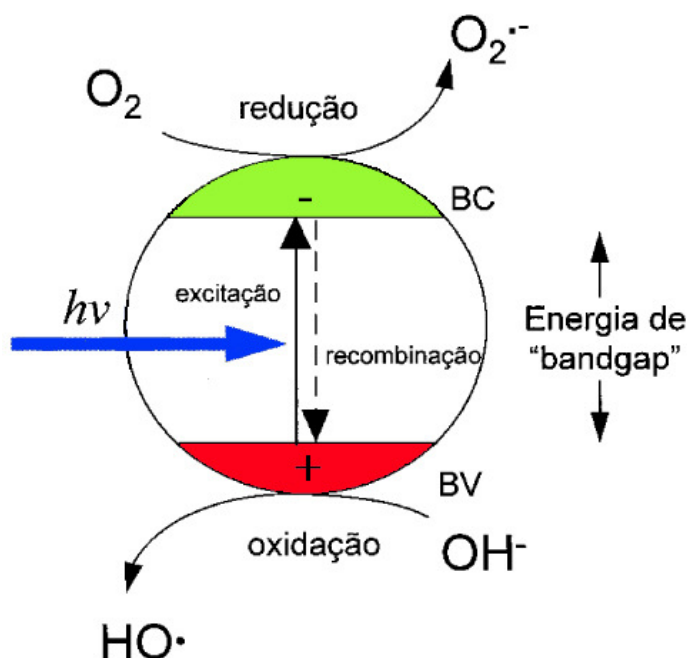
Os processos convencionais de tratamento realizados pelas indústrias não removem os resíduos tóxicos, apenas diminuem a quantidade de poluentes liberados no meio ambiente. Essa questão tem levado pesquisadores a buscarem novas técnicas mais eficientes na eliminação da toxicidade destes efluentes. Entre os novos processos que vem sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA’s) tem atraindo grande interesse por serem sustentáveis a longo prazo.<sup>19</sup>

São processos que envolvem a geração de espécies oxidantes altamente reativas capazes de degradar moléculas orgânicas. Em diferentes sistemas, é o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que participa como principal agente oxidante, por se tratar de uma espécie altamente reativa, que pode reagir com uma ampla variedade de compostos promovendo a mineralização dos poluentes, ou seja, convertendo-os em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais. Os radicais livres nos POA’s podem ser produzidos por procedimentos fotoquímicos ou não-fotoquímicos.<sup>20</sup>

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação de luz. Dentre estes podemos citar os processos que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e sólidos semicondutores.<sup>19-21</sup> Atualmente, a fotocatalise heterogênea é um dos processos mais empregados em descontaminação ambiental. Quando se utiliza fotocatalisadores nanoparticulados em suspensão, a efetividade do processo dependerá essencialmente da área superficial da partícula utilizada. Deste modo, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes nesta aplicação.<sup>22</sup>

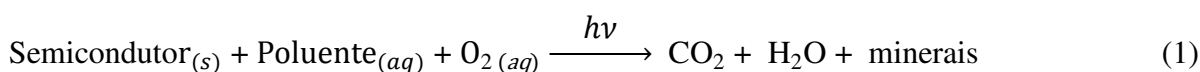
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a combinação de fotoquímica com catálise, onde luz e o catalisador são necessários para acelerar a reação química. Assim, o mecanismo da fotoreação ocorre com a ativação de um catalisador semiconductor por luz solar ou artificial. Materiais semicondutores são caracterizados por possuírem em sua estrutura eletrônica uma banda de valência preenchida (BV) e uma banda de condução vazia (BC), e a região entre elas, conhecida como “bandgap”. Quando um fóton incide sobre a superfície do semiconductor com energia igual ou superior à energia da bandgap, um elétron é promovido da BV para a BC, gerando uma lacuna na BV. Desta forma, tem-se a formação de elétron-lacunas ( $e^-/h^+$ ) no material.<sup>22,23</sup> A Figura 3 mostra o esquema representativo da partícula de um semiconductor fotoexcitado.

Figura 3 - Representação da partícula do semiconductor fotoexcitado.



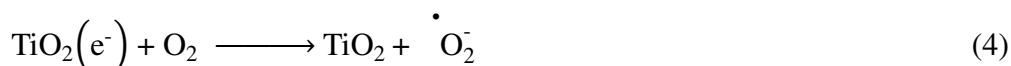
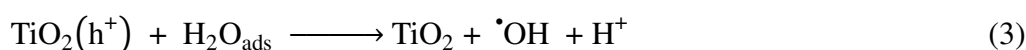
Fonte: Nogueira, R. F. P.; Quim. Nova; v. 21; p. 69-72; 1998. (Adaptado).<sup>19</sup>

A formação das lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência induz a captura de elétrons das moléculas de  $H_2O$  adsorvidas na superfície do catalisador para gerar radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) aptos a promoverem as reações de oxidação. Os elétrons promovidos para a banda de condução são transferidos para um aceptor de elétrons presente na solução, geralmente o oxigênio molecular dissolvido, induzindo a formação de radicais superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ). Sem a presença de  $H_2O$  e  $O_2$  no meio, as elétron-lacunas podem recombinar-se, liberando em poucos nanossegundos a energia sob a forma de calor, o que prejudica a eficiência do processo fotocatalítico. O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando um semicondutor pode ser representado pela equação 1.<sup>22,23</sup>



### 1.3.1 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

Atualmente, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos heterogêneos, por ser estável quimicamente, insolúvel em água, não tóxico, de baixo custo, possui pequena taxa de recombinação e pode ser ativado por luz solar.<sup>22,24</sup> A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $TiO_2$  são influenciados pela estrutura, morfologia, área da superfície, dentre outros, possuindo 3 formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite, esta última menos comum. A fase anatase mostrou-se a mais eficiente para utilização em fotocatalise devido a sua pequena taxa de recombinação.<sup>22</sup> No entanto, o  $TiO_2$  somente é ativado sob luz ultravioleta (UV), mais especificamente em torno do comprimento de onda de 387 nm, devido a sua bandgap de 3,2 eV. Como resultado, apenas 3-5% da energia solar incidente pode ser aproveitada no processo fotocatalítico.<sup>25</sup> As equações de 2 a 4 descrevem o processo de fotocatalise:



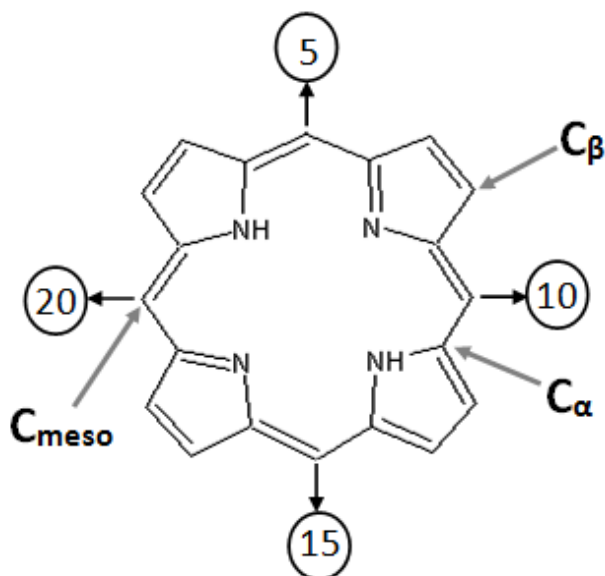
Sistemas que possam deslocar a banda de absorção do  $\text{TiO}_2$  para a região do visível tornam-se ferramentas fundamentais para o aumento da eficiência fotocatalítica sob a irradiação solar. Para este fim, faz-se necessário a modificação da superfície do  $\text{TiO}_2$  com substâncias dopantes que permitam sensibilizá-lo à luz visível. Esses dopantes podem ser íons metálicos, elementos inorgânicos (C, N, S e P) e corantes.<sup>26</sup> Dentre os corantes utilizados, as porfirinas tem sido propostas para sensibilização do  $\text{TiO}_2$ , não só pela sua boa estabilidade química e coeficiente de absorção dentro do espectro solar, mas por serem capazes de transferir elétrons fotoexcitados para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , acarretando num maior rendimento na fotólise.<sup>27-29</sup>

#### 1.4 Porfirinas e metaloporfirinas

Porfirinas e seus derivados metalados constituem uma classe de compostos importantes devido as suas propriedades ópticas, físico-químicas e redox. Suas estruturas são encontradas na natureza, desempenhando papéis essenciais na fotossíntese e na respiração, contribuindo para a manutenção da vida humana no planeta.<sup>30</sup> As mesmas estão presentes em todo o reino vegetal através da clorofila, responsável pelo processo de fotossíntese; e na hemoglobina sanguínea através das Fe-porfirinas, responsáveis pelo transporte de oxigênio.

As porfirinas são consideradas pigmentos orgânicos que tanto podem ser de origem natural quanto sintética. A estrutura básica característica destas moléculas é composta por quatro anéis pirrólicos ligados entre si por átomos de carbono de forma coplanar, formando um anel aromático macrocíclico, com um sistema de elétrons  $\pi$  deslocalizados. Os nitrogênios centrais da cavidade interna são capazes de se coordenarem com diversos tipos de metais, permitindo a formação de metaloporfirinas. Vários tipos de porfirinas podem ser sintetizadas, bastando apenas modificar os substituintes nas posições periféricas do anel macrocíclico, possibilitando diferentes tipos de interações com outras moléculas.<sup>31-33</sup> Dependendo da natureza e da posição dos substituintes, o sistema  $\pi$  conjugado sofre perturbações que afetam as propriedades espectroscópicas e a simetria da molécula. Os átomos nas posições 5, 10, 15 e 20 do macrociclo correspondem aos carbonos nas posições meso; já as posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18, correspondem aos carbonos nas posições  $\beta$ -pirrólicos. A Figura 4 mostra a estrutura base da porfirina.

Figura 4 - Estrutura base da porfirina com destaque para as posições *meso* (5, 10, 15, 20).



Fonte: O Autor.

Todas as porfirinas com hidrogênios no centro do anel são denominadas base livre; quando ocorre à inserção de um íon metálico no anel porfirínico passam a ser denominadas de porfirinas metaladas ou metaloporfirinas. A coordenação do metal ao macrociclo provoca alterações espectrais e na simetria molecular, pois afeta diretamente as transições eletrônicas e a conformação planar do anel porfirínico. As transições eletrônicas ocorrem entre os orbitais HOMO ( $\pi$ ) e LUMO ( $\pi^*$ ) e a inserção do íon metálico provoca uma reorientação dos orbitais moleculares da porfirina, devido a interação com os orbitais  $d$  do metal.

Assim, a estrutura eletrônica das metaloporfirinas pode ser controlada pela configuração eletrônica do metal, pelo número e a natureza dos ligantes axiais, e pelos substituintes periféricos do macrociclo.<sup>33</sup> O íon metálico coordenado ao centro porfirínico é responsável por diferentes funções que as porfirinas exercem nas suas mais diversas atividades, como por exemplo, processos de transferência de carga e catálise.<sup>34</sup>

O estudo do comportamento fotofísico e/ou fotoquímico das porfirinas despertam grande interesse devido as suas propriedades ópticas nos estados excitados, e à absorção de luz na região do visível. Os derivados porfirínicos apresentam coloração intensa que varia de acordo com suas características espectrais. O espectro eletrônico das *meso*-porfirinas base livre apresentam usualmente cinco bandas características: uma mais intensa com absorção nos

comprimentos de onda entre 410 e 450 nm denominada de banda Soret e as demais bandas de menor intensidade, com absorção entre 500 e 650 nm denominadas de bandas Q.

As porfirinas base livre apresentam simetria  $D_{2h}$  e a banda Soret pode ser atribuída à transição do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO),  $a_{1u}$ , para o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO),  $e_g$ . As bandas Q são menos intensas devido às transições proibidas associadas à estrutura vibracional. Já as porfirinas metaladas apresentam simetria  $D_{4h}$  e, comumente, três bandas características: Uma banda Soret e duas bandas Q ( $\alpha$  e  $\beta$ ). Essa redução do número de bandas é resultante do aumento de simetria da molécula. As bandas Q são atribuídas às transições do orbital  $a_{2u}$  para os níveis vibracionais 0 e 1 do orbital excitado  $e_g$ .<sup>35</sup>

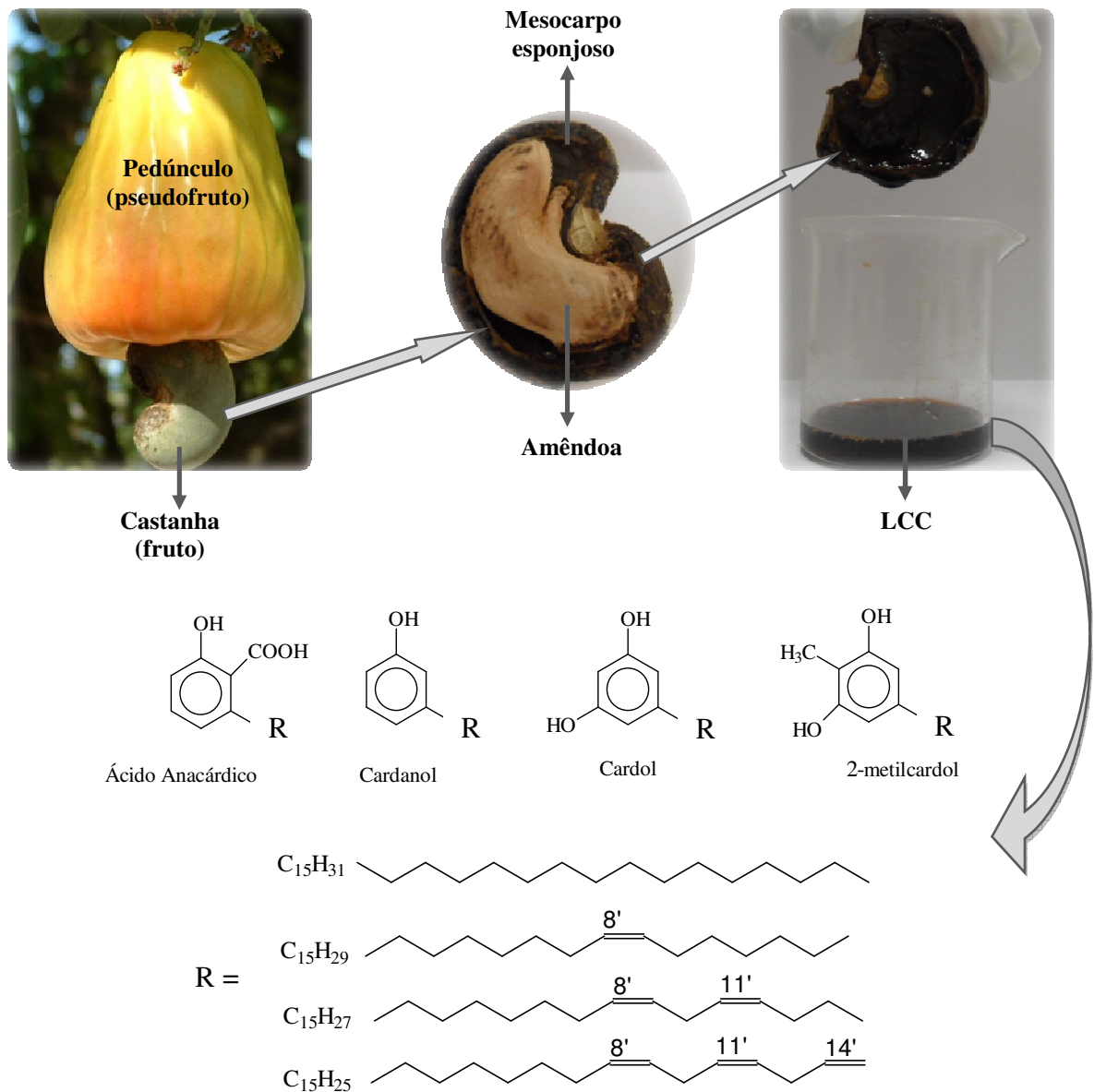
Estudos teóricos predizem que os orbitais d do metal interagem com o sistema  $\pi$  conjugado da porfirina por possuírem energia e simetria favoráveis a essa interação, principalmente com os metais da primeira série de transição. Os orbitais  $e_g^*$  do metal sofrem o efeito “ $\pi$ -back-bonding” doando carga para os orbitais  $e_g^*$  da porfirina, que perturbam o sistema  $\pi$  porfirínico, provocando alterações nas transições eletrônicas.<sup>36</sup>

## 1.5 Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)

O agronegócio do caju movimenta milhares de pessoas no processamento de quase 360 mil toneladas por ano de amêndoas industrializadas, tendo o Nordeste brasileiro como a região mais apropriada para o cultivo e adaptação do cajueiro. Neste sentido, o Ceará ocupa posição de destaque como maior produtor e exportador nacional, seguido pelo Piauí e o Rio Grande do Norte. As possibilidades de exploração desta matéria-prima são as mais variadas, porém, a produção industrial no Brasil gera cerca de 45 mil toneladas por ano de LCC, subproduto da industrialização desse agronegócio, de baixíssimo valor agregado.<sup>37</sup>

O LCC é um líquido preto viscoso, cáustico e inflamável, encontrado no mesocarpo esponjoso que reveste o fruto do cajueiro, a castanha. Representa cerca de 25% do peso da castanha e é uma das fontes mais ricas em compostos fenólicos. No estado natural, sua composição química é constituída de uma mistura de ácido anacárdico, cardanol, cardol, 2-metilcardol e material polimérico, em diferentes proporções. Após o processo de industrialização, tem-se o cardanol como produto majoritário. O LCC e seus constituintes estão representados na Figura 5.

Figura 5 - LCC e seus constituintes.



Fonte: O Autor.

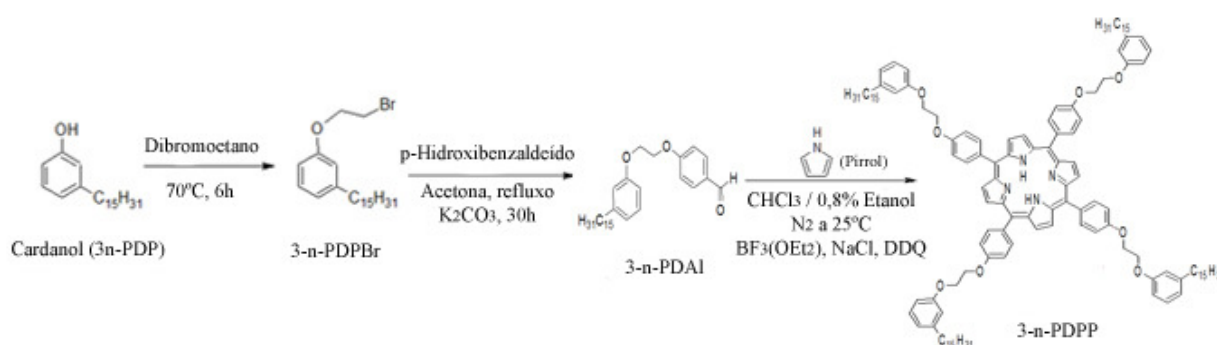
Existem dois tipos de LCC: o natural e o técnico. O natural geralmente é obtido por prensagem a frio ou extração por solvente, sendo constituído por aproximadamente 76% de ácido anacárdico, 2% de 2-metilcardol, 9% de cardanol e 13% de cardol, enquanto que o LCC técnico contém cerca de 79% de cardanol, 18% de cardol, 2% de 2-metilcardol e 1% de ácido anacárdico. Essa diferença deve-se ao processo de extração do LCC técnico sob altas temperaturas durante o processamento industrial. Acima de 180°C o ácido anacárdico sofre uma reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol.<sup>37</sup>



Na crescente busca por matérias-primas de fontes renováveis e biodegradáveis na indústria química, a utilização dos constituintes do LCC pode representar uma estratégia de produto renovável para o desenvolvimento de diferentes formulações.<sup>38</sup> O cardanol, por ser o principal constituinte do LCC técnico, é o mais estudado e empregado em vários setores da indústria, como por exemplo na produção de polímeros,<sup>39</sup> aditivos antioxidantes,<sup>40</sup> síntese de macromoléculas.<sup>41</sup>

Trabalhos recentes<sup>33</sup> relatam a síntese e a caracterização da *meso*-porfirina derivada do LCC, 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecil-fenoxi)-etoxi)-fenil]-porfirina (3-*n*-PDPP), que é produzida em 3 etapas a partir do cardanol hidrogenado. Na primeira etapa, o Cardanol (3-*n*-pentadecilfenol (3-*n*-PDP)) reage com dibromoetano para obtenção do derivado bromado (3-*n*-PDPBr), que na segunda etapa irá reagir com 4-hidroxibenzaldeído para obtenção do derivado aldeídico (3-*n*-PDPAI). Na terceira e última etapa, o derivado aldeídico é posto em reação com pirrol, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> e 2,3-Dicloro-5,6-Dicianobenzoquinona (DDQ) para obtenção da *meso*-porfirina (3-*n*-PDPP), conforme ilustrado pela Figura 6. Estes resultados indicam a facilidade na síntese de um produto derivado do LCC com bons rendimentos, como tentativa de agregar valor a um subproduto industrial, através de diferentes aplicações desta porfirina. Com o intuito de produzir um nanossistema magnético luminescente aplicável em fotocatalise e contribuir com a sustentabilidade do meio ambiente com inovação tecnológica, a *meso*-porfirina derivada do LCC foi utilizada neste trabalho.

Figura 6 – Esquema de obtenção da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP.



Fonte: Clemente, C. S.; Dissertação de Mestrado; UFC; 2010. (Adaptado).<sup>33</sup>

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Obtenção de nanosistemas magnéticos revestidos por *meso*-porfirinas derivadas do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), com potencial aplicação em fotocatalise heterogênea.

### 2.2 Específicos

- Sintetizar as nanopartículas magnéticas - ferritas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );
- Caracterizar as ferritas através de um conjunto de técnicas experimentais: Difração de raios-X, FT-IR, MET, TG, Curvas de Magnetização e Mossbauer;
- Revestir as ferritas com ácido oleico, formando o ferrofluido (AO-MAG);
- Revestir o ferrofluido com as *meso*-porfirinas derivadas do LCC, base livre (3-*n*-PDPP) e metalada com cobre (Cu-3-*n*-PDPP), formando os nanosistemas magnéticos;
- Efetuar o revestimento dos nanosistemas magnéticos com  $\text{TiO}_2$ ;
- Revestir as ferritas com ácido anacárdico, formando um novo ferrofluido (AA-MAG);
- Caracterizar os nanosistemas magnéticos e o novo ferrofluido com as técnicas experimentais: FT-IR, UV-Vis, MET, TG e Curvas de Magnetização.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

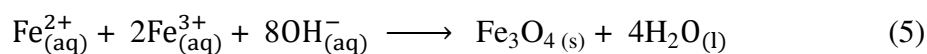
Os reagentes utilizados neste trabalho foram de procedência Sigma Aldrich, Vetec e Synth, empregados sem purificação prévia. Os solventes foram destilados antes de suas utilizações. A *meso*-porfirinas, livre e metalada com cobre, foram proveniente de outros trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), da Universidade Federal do Ceará, tendo sido sintetizadas e caracterizadas anteriormente.

#### 3.2 Métodos de Preparação

##### 3.2.1. Síntese das nanopartículas magnéticas (Ferritas)

As ferritas foram sintetizadas de acordo com o método da co-precipitação.<sup>3</sup> As soluções contendo os sais metálicos  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram diluídas separadamente na razão molar de 2:1, em 10 mL de água milli-Q cada. Em seguida, misturou-se as duas soluções e acrescentou-se 80 mL de água milli-Q, aquecendo a mistura a 80°C, sob agitação mecânica (800 rpm). Quando o sistema atingiu os 80°C, adicionou-se 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o que acarretou na formação de um precipitado preto na solução, o qual permaneceu sob agitação por 30 min.

Tratamento: O precipitado foi lavado repetidas vezes com água milli-Q e, em seguida, transferido para outro recipiente e lavado novamente várias vezes com água Milli-Q e metanol, sempre retirando o sobrenadante. Após as lavagens, o precipitado foi armazenado em dessecador. A reação química que descreve o processo descrito está representada na equação 5.

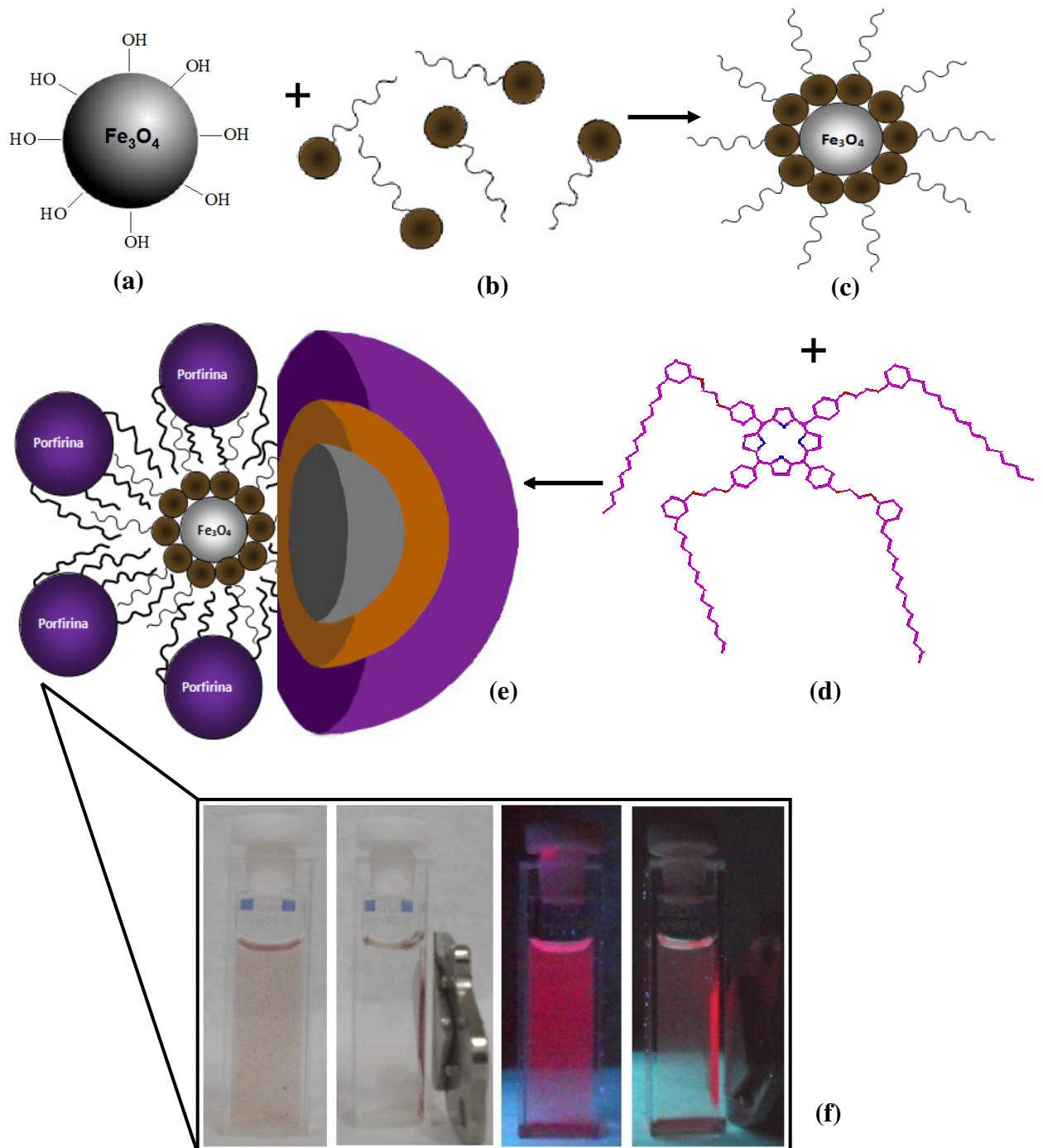


### 3.2.2. Preparação do nanosistema magnético (Ferrita / ácido oleico / meso-porfirina)

A ilustração do esquema reacional do nanosistema magnético está representada na Figura 7. Para a adição da 1ª camada, 125 mg de ferrita (Fig. 7a) foi submetida à agitação mecânica (800 rpm) em 50 mL de água Milli-Q. Em seguida, adicionou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado lentamente, até atingir um  $\text{pH}=10$ . Imediatamente após a adição da base, adicionou-se 50 mL de ácido oleico (Fig. 7b), agitando a solução por 30 min. A mistura foi colocada em um funil de separação e separou-se a fase orgânica; a qual foi lavada com etanol para retirada do excesso de ácido oleico. Por atração magnética isolou-se o ferrofluido magnético (AO-MAG) (Fig. 7c).<sup>42</sup>

Para a adição da 2ª camada, 15 mg da meso-porfirina 3-n-PDPP (Fig.7d) foi solubilizada em 25 mL de diclorometano e, a seguir, foi adicionado 75 mL de 2-metoxietanol. A mistura foi submetida a agitação mecânica (650 rpm), a 60°C, e em seguida, 15 mg do ferrofluido AO-MAG foi adicionado ao sistema, o qual foi submetido a agitação por 30 min. O nanosistema (Fig. 7e) foi recolhido por atração magnética. A Figura 7f ilustra o nanosistema magnético de porfirina (NMP) sob influência de campo magnético e luz UV. O mesmo procedimento foi realizado para preparação do nanosistema magnético de porfirina metalada com cobre (NMPCu).

Figura 7 - Esquema reacional do nanosistema magnético. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b) ácido oleico, (c) ferrofluido, (d) *meso*-porfirina 3-n-PDPP, (e) NMP, (f) NMP sob influência de campo magnético e luz UV.



Fonte: O Autor.

### 3.2.3. Revestimento dos nanosistemas magnéticos com $TiO_2$

O método de revestimento seguiu o procedimento descrito por Mele e colaboradores,<sup>38</sup> com algumas modificações: 25 mg de  $TiO_2$  (anatase) finamente moído foi adicionado a 30 mL de n-butanol e submetido a agitação mecânica (780 rpm). Em seguida, 5 mg do nanosistema magnético foi adicionado na solução. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 6h. Após esse período a reação permaneceu sob repouso por 24h para posterior retirada do sobrenadante e lavagem do precipitado magnético recoberto por  $TiO_2$  (NMPT) com etanol. O mesmo processo foi realizado para o nanosistema de porfirina metalada com cobre e  $TiO_2$  (NMPCuT).

### 3.2.4. Preparação do ferrofluido com Ácido Anacárdico (AA-MAG)

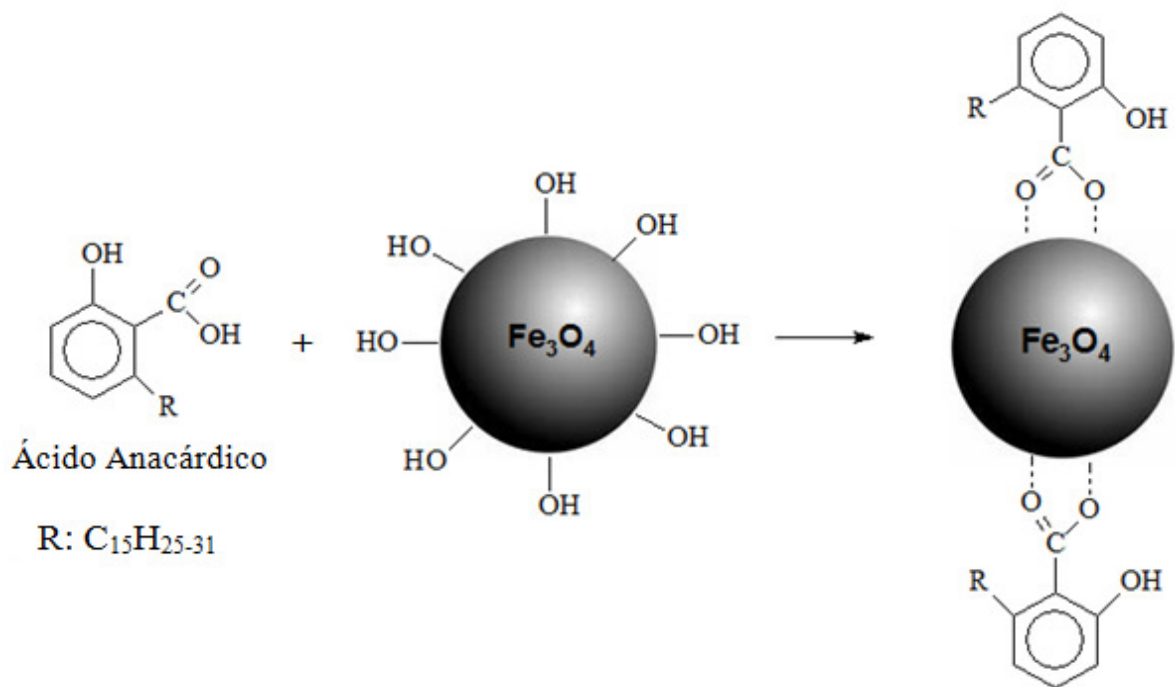
A síntese do ferrofluido com ácido anacárdico seguiu três etapas: A extração do LCC natural, seguida do isolamento do ácido anacárdico e do revestimento das ferritas pelo ácido anacárdico. Para a extração do LCC, as castanhas de caju foram bisseccionadas para remoção das amêndoas, em seguida, suas cascas (76,7 g) foram imersas em acetato de etila e aquecidas a 75°C por 3h. O extrato foi evaporado para se obter 18,2 g de LCC natural.

Na segunda etapa, o ácido anacárdico foi obtido de acordo com a metodologia desenvolvida por Paramashivappa et al.,<sup>43</sup> com algumas modificações. O LCC (10 g) foi dissolvido em solução aquosa de etanol 5%, acrescentando 5 g de hidróxido de cálcio, e agitando a mistura por 3h a 50°C. O precipitado formado (anacardato de cálcio) foi lavado com etanol e filtrado em funil simples repetidas vezes até que o filtrado se tornasse claro. Em seguida o precipitado foi adicionado a um funil de separação com 50 mL de água destilada, 20 mL de solução HCl 10% e 50 mL de acetato de etila. O ácido anacárdico foi coletado na fase orgânica, que foi seca com  $Na_2SO_4$  anidro e concentrada.

Na última etapa, o procedimento para o revestimento das ferritas com ácido anacárdico baseou-se ao relatado por Roonasi e colaboradores,<sup>42</sup> com algumas modificações. Inicialmente, as 33 mg de ferritas foram submetidas à agitação mecânica (800 rpm) em 100 mL de água Milli-Q. Em seguida adicionou  $NH_4OH$  concentrado lentamente, até atingir um pH=10. Imediatamente após a adição da base adicionou-se 132 mg de ácido anacárdico

dissolvido em 10 mL de acetato de etila. A mistura foi agitada por 30 min. O ferrofluido formado (AA-MAG) ficou suspenso no meio e foi separado em funil de separação com 20 mL de água Milli-Q, 5 mL de solução HCl 10% e 20 mL de acetato de etila. Na fase orgânica AA-MAG foi separado por atração magnética. Uma ilustração do esquema reacional está representada na Figura 8.

Figura 8 - Revestimento das ferritas com ácido anacárdico.



### 3.3 Métodos Instrumentais de Análise

#### 3.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que permite determinar o grau de cristalinidade e a quantidade de fases cristalinas de um material. As medidas foram obtidas para as nanopartículas de óxido de ferro sem revestimento. O equipamento utilizado foi o difratômetro Panalytical (XPert Pro MPD) com radiação monocromática  $K\alpha$ -Co, comprimento de onda de 1,7889 Å, operado a 40kV e 30mA. Geometria com intervalo de 20° a 120°, com velocidade de varredura de 1°/min. A análise de identificação de fase foi realizada através da comparação de difratogramas obtidos com padrões normais do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

Além disso, o tamanho médio das nanopartículas foi calculado utilizando a equação de Scherrer, demonstrada pela equação 6, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e  $\theta$  é o ângulo referente ao pico mais intenso do difratograma. A equação de Scherrer,<sup>44</sup> considera a largura do pico no difratograma uma medida diretamente relacionada com o tamanho do cristal na amostra analisada.

$$l = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

#### 3.3.2. Espectroscopia Mossbauer

Os espectros Mossbauer foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FAST (ConTec) Mossbauer System, no modo de transmissão. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com 2mg/cm<sup>2</sup> da amostra pulverizada, utilizando uma fonte radiativa de <sup>57</sup>Co em matriz de ródio. Os dados foram analisados utilizando o programa Normos-90, para os ajustes dos sítios de ferro na estrutura das ferritas magnéticas e para determinação dos parâmetros hiperfinos. Todos os valores de deslocamento isomérico foram relativos ao ferro metálico ( $\alpha$ -Fe).



### 3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho

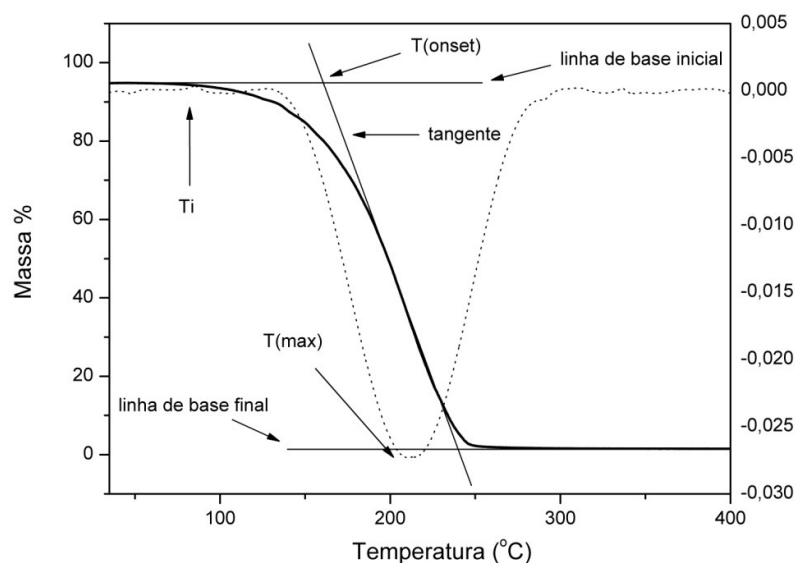
Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 2000. As amostras foram previamente secas e preparadas na forma de pastilhas de KBr.

### 3.3.4 Análise Térmica

A estabilidade térmica das nanopartículas foi medida utilizando um equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), com fluxo de 50mL/min, sob uma faixa de temperatura de 25-800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e massa de amostra de 10mg.

Na Análise Termogravimétrica (TG), a temperatura de decomposição de um material é definida como o momento em que se inicia as reações de degradação, sendo na curva o ponto correspondente ao T(onset). O ponto na curva onde a perda de massa é íngreme é conhecido como T(max) e o ponto de degradação final é chamado T(endset). Estes pontos podem ser marcados pela interseção de uma reta tangente traçada entre as linhas de base horizontal e a parte íngreme da curva,<sup>45</sup> conforme demonstrado na Figura 9. Dessa forma, esses pontos podem ser caracterizados como os pontos que melhor representam as temperaturas de degradação de um composto.

Figura 9- Perfil típico de perda de massa em um experimento de decomposição térmica.



Fonte: Maia, F. J. N.; Dissertação de Mestrado; UFC; 2010.<sup>51</sup>

### *3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A morfologia e a dimensão das nanopartículas foram medidas utilizando um equipamento Jeol JEM – 1011 operando o microscópio eletrônico a 100kV, equipado com uma câmera CCD Orius 831 da Gatan. As amostras foram diluídas, fundidas em nanocristais de carbono e revestidas com cobre. Em seguida, as amostras foram secas a 60°C pelo período de 12h antes da análise.

### *3.3.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)*

As curvas de magnetização foram obtidas a temperatura ambiente com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), previamente calibrado com um fio de Ni puro. A medida de massa de cada amostra foi dada em emu/g.

### *3.3.7 Propriedades ópticas*

As medidas foram obtidas utilizando um fluorímetro Horiba Nanolog equipado com um detector de líquido InGaAs N<sub>2</sub> resfriado. Os mapas foram registrados num intervalo de excitação com comprimento de onda entre 410 a 550 nm (proveniente de uma lâmpada de Xe), e intervalo de emissão de 600 a 800 nm. A resolução na excitação e na emissão foi de 0,5 e 1,0 nm, respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que a aplicação dos nanosistemas magnéticos em fotocatalise heterogênea seja executada de forma eficiente faz-se necessário alguns pré-requisitos básicos: tamanho nanométrico, estabilidade térmica, magnetização satisfatória e propriedades ópticas ativas.<sup>22</sup> Assim, todos os resultados de caracterização dos nanosistemas serviram de parâmetros importantes para averiguar se as funcionalidades magnéticas e luminescentes conjugadas foram preservadas.

Inicialmente, foi realizada a síntese do núcleo magnético de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , na qual foi utilizado o método de co-precipitação,<sup>3</sup> reportado na literatura por diversos pesquisadores como método rápido e eficaz na síntese de ferritas com composição, tamanho e morfologia controlados. A segunda etapa do trabalho consistiu no revestimento das ferritas com uma camada de ácido oleico seguida de uma segunda camada da *meso*-porfirina 3-n-PDPP; o mesmo procedimento foi repetido para o revestimento com a *meso*-porfirina metalada com cobre, escolhida para o presente estudo por apresentar uma maior atividade fotocatalítica quando impregnada ao  $\text{TiO}_2$ , em estudos anteriores.<sup>38,46</sup> A terceira etapa foi o revestimento dos nanosistemas magnéticos com  $\text{TiO}_2$  e, a quarta e última etapa, foi uma adequação ao processo de revestimento das ferritas com o ácido anacárdico, devido as semelhanças estruturais com o ácido oléico, gerando um novo ferrofluido derivado da biomassa.

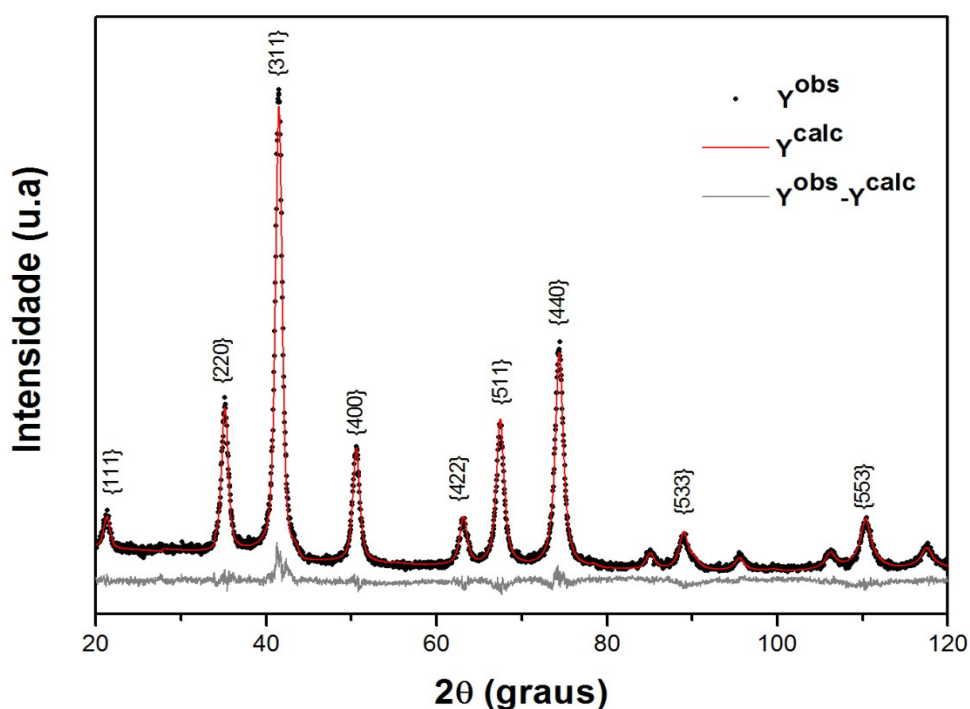
### 4.1 Síntese e Caracterização das ferritas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Para estudar as propriedades ou aplicações de um tipo específico de nanopartículas, é fundamental a escolha de um método de síntese que nos permita controlar as características morfológicas das partículas. Foi observado que o método de co-precipitação foi o mais adequado para a obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A proporção 2:1 de sais metálicos utilizadas no meio reacional, bem como a quantidade de base foram consideradas adequadas para se obter as nanopartículas sem mistura de fases, com morfologia controlada, tamanho nanométrico e que apresentassem elevada magnetização de saturação. A agitação vigorosa faz-se necessária para evitar gradientes de temperatura e de concentração de reagentes.<sup>47</sup> Assim, para se

verificar a estrutura cristalina e o tamanho médio das ferritas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sintetizadas foi utilizado o método de análise de difração de raios-X (DRX), Figura 10.

O refinamento do difratograma das nanopartículas foi obtido utilizando o método Rietveld,<sup>48</sup> que considera todo o difratograma, gerando um difratograma calculado a partir de informações de estruturas cristalinas de fases presentes e suas proporções relativas, ou seja, um ajuste entre o difratograma real e o calculado com a minimização do resíduo através de mínimos quadrados.

Figura 10 - Difratograma de raios-X da ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



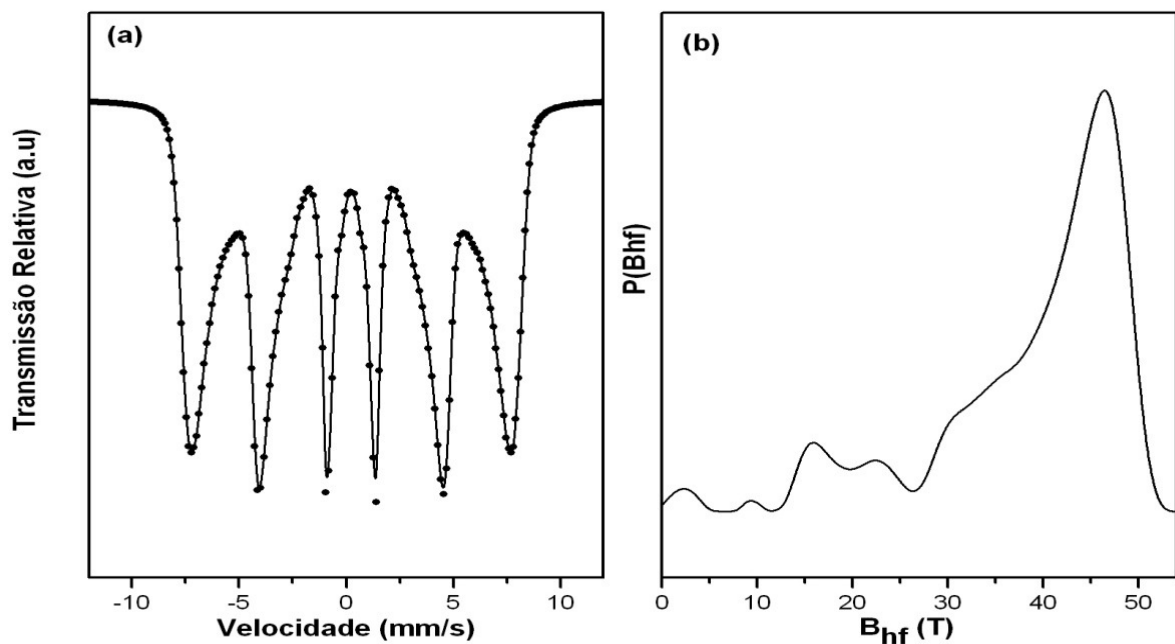
Fonte: O Autor.

A linha cinza representa a diferença relativa entre a intensidade observada e a calculada pelo refinamento de Rietveld. Os padrões de difração da ferrita exibiram picos de reflexão em {111}, {220}, {311}, {400}, {422}, {511}, {440}, {533} e {553}, que correspondem a uma estrutura cúbica de espinélio inverso da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com grupo espacial  $Fd\bar{3}M$  (JCPDS# 08-4611). Na estrutura de espinélio inverso os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam 8 sítios tetraédricos e 8 sítios octaédricos, totalizando 16 sítios, e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam 8 sítios octaédricos, resultando na célula unitária de fórmula  $[\text{Fe}^{3+}]_8\{\text{Fe}^{3+}_8\text{Fe}^{2+}_8\}\text{O}_{32}$ , onde [ ] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico. O tamanho médio calculado das

nanopartículas de ferro foi de 11nm, que confirma a obtenção de ferritas com alta cristalinidade, tamanho de partícula em escala nanométrica e nenhuma mistura de fase.

A espectroscopia Mossbauer é utilizada para identificação e caracterização de óxidos de ferro.<sup>8</sup> Foi utilizada para investigação das formas químicas do ferro presentes na ferrita. Na Fig. 11a, após o ajuste por distribuição, foi possível observar que a amostra apresentou apenas um sexteto com parâmetros hiperfinos correspondentes ao  $\alpha$ -Fe (Fig. 11b) de 47 T, o que confirmam a estrutura da magnetita (ferrita) e a fase espinélio presente na amostra. O sexteto apresentado é típico de materiais magnéticos. O deslocamento isomérico está associado ao estado de oxidação do ferro, que apresentou um valor de 0,34 mm/s na amostra, indicando a presença de átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura de espinélio inversa da magnetita. O deslocamento quadrupolar ( $\Delta$ ) está associado a degenerescência dos níveis nucleares do ferro, apresentando um valor nulo na amostra.<sup>49</sup>

Figura 11 - Espectro Mossbauer da Ferrita.



Fonte: O Autor.

## 4.2 Síntese e Caracterização dos nanosistemas magnéticos de porfirinas (NMP e NMPCu).

A segunda etapa deste trabalho consistiu na preparação dos novos nanosistemas magnéticos através do revestimento das ferritas com uma 1ª camada de ácido oleico e uma 2ª camada contendo a *meso*-porfirina 3-n-PDPP. Nos nanosistemas estudados, a primeira camada de ácido oleico interagiu com a superfície das ferritas por processos de coordenação<sup>16</sup> com o grupo carboxílico, servindo de proteção à oxidação pelo ar e prevenção a auto-aglomeração das nanopartículas. O ácido também serviu para tornar a superfície passível de modificações adicionais. Na 2ª camada, as porfirinas foram ancoradas as nanopartículas por interação de Van der Waals entre a cadeia alquílica derivada do cardanol das *meso*-porfirinas e a parte alifática do ácido oleico. Esta interação foi monitorada diretamente por uma alteração de solubilidade.

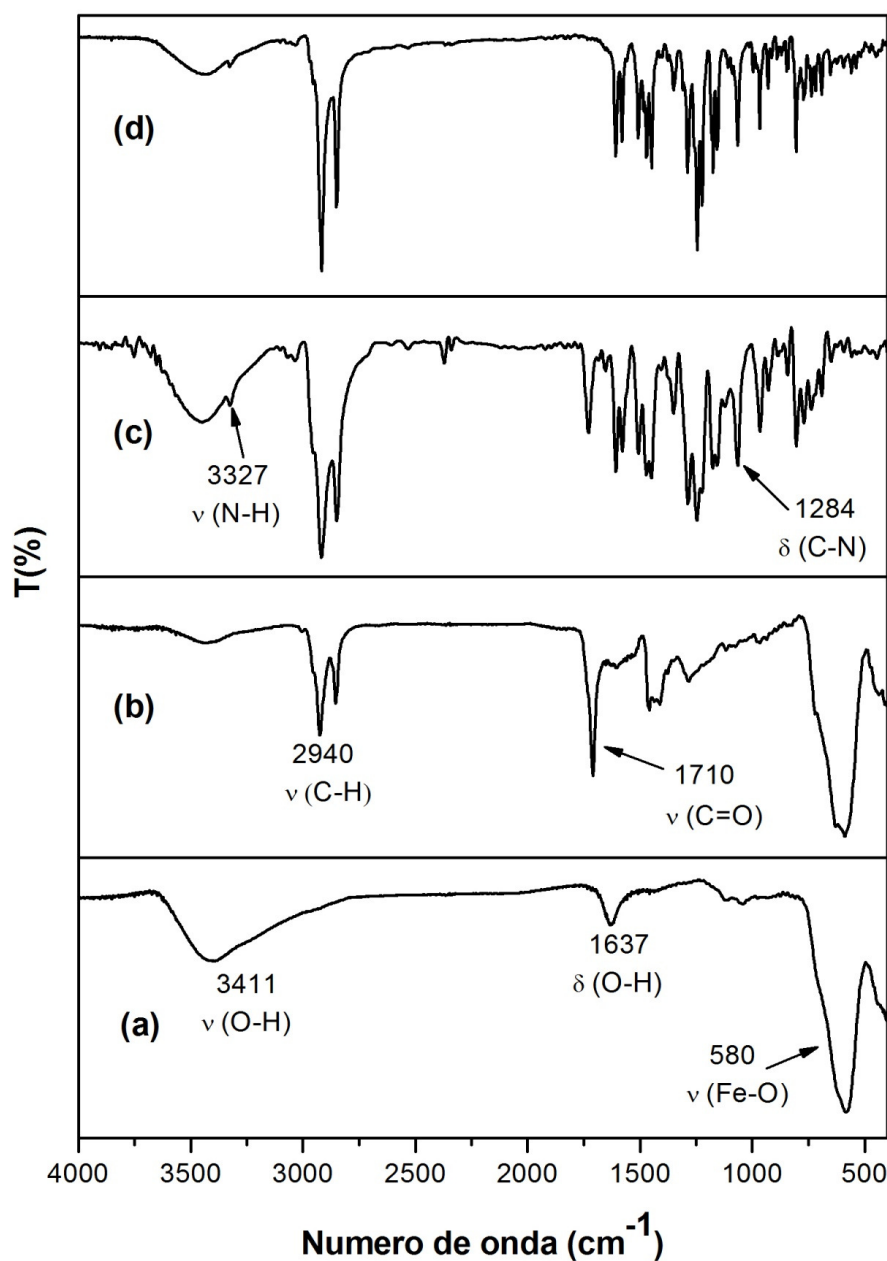
O diclorometano foi utilizado para manter a porfirina solúvel no meio reacional e formar uma única fase. Quando a temperatura de ebulição do diclorometano é atingida, a *meso*-porfirina torna-se insolúvel no 2-metoxietanol e busca interação com a parte hidrofóbica do ácido oleico presente no meio, formando um novo sistema que permanece em suspensão. A formação dos novos nanosistemas magnéticos de porfirinas ficou evidenciada pela atração das partículas por um ímã. O NMP e o NMPCu mostraram-se estáveis quando em suspensão e sob ação de ultra-som em diferentes meios, tais como água, etanol, hexano e dimetilsulfóxido.

Estas modificações realizadas na superfície das ferritas foram inicialmente analisadas por espectroscopia no Infravermelho, uma das técnicas mais importantes para a identificação rápida e eficiente de moléculas químicas encapsuladas. Na Figura 12 é possível observar as mudanças na superfície da nanopartícula magnética. A Fig. 12a, mostra as bandas características da ferrita, em  $580\text{ cm}^{-1}$  a banda relativa à ligação Fe-O. A presença de hidroxilas na superfície é observada nas bandas de  $3411\text{ cm}^{-1}$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , referentes a deformação axial e deformação angular da ligação O-H, provenientes da água utilizada no processo de síntese.

Após o revestimento das ferritas com ácido oleico (Fig. 12b), foi possível verificar o aparecimento de novas bandas em  $2940\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento vibracional da ligação C-H da cadeia alifática e  $1710\text{ cm}^{-1}$  do alongamento da ligação C=O do ácido oleico. A Fig. 12c, apresenta o espectro da *meso*-porfirina 3-n-PDPP, com a banda em  $3327\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação N-H do centro porfirínico, 2 bandas em  $2940\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$

atribuídas ao estiramento da ligação C-H das cadeias alifáticas laterais derivadas do cardanol, e uma banda em  $1284\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial da ligação C-N das subunidades do pirrol. Como se trata de um nanossistema de camada sob camada, na Fig. 12d observa-se uma sobreposição de bandas das camadas internas, mostrando apenas aquelas referentes a cobertura de porfirina do núcleo magnético.

**Figura 12 - Análise de Infravermelho do nanossistema magnético. (a) Ferrita, (b) Ferrita/ácido oleico, (c) *meso*-porfirina 3-n-PDPP, (d) NMP.**



Fonte: O Autor.

Com intuito de verificar a quantidade de *meso*-porfirina associada à superfície das ferritas, realizou-se a Análise Termogravimétrica (TG). Estes resultados permitiram comparar a perda de massa da ferrita sem e com revestimento. Com o percentual de massa residual estimou-se a quantidade de ferrita presente no nanosistema magnético. O perfil das curvas é demonstrado na Figura 13. Inicialmente, observa-se que as ferritas praticamente não apresentam perda de massa, o que confirma sua elevada estabilidade térmica.

Na curva da ferrita com ácido oléico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AO}$ ) foi observado dois eventos, o 1º apresentou a temperatura de degradação inicial  $T(\text{onset})$  de  $176^\circ\text{C}$ , degradação final  $T(\text{endset})$  em  $255^\circ\text{C}$ , e temperatura de degradação máxima  $T(\text{max})$  a  $229^\circ\text{C}$ . No 2º evento os valores de  $T(\text{onset})$ ,  $T(\text{endset})$  e  $T(\text{max})$  foram  $368^\circ\text{C}$ ,  $396^\circ\text{C}$  e  $370^\circ\text{C}$ , respectivamente. Foi observado um percentual de massa residual de 57%, associado a ferrita presente no ferrofluido. O perfil de degradação do ferrofluido sintetizado neste trabalho é semelhante ao reportado por Zhang<sup>13</sup> e Roonasi.<sup>42</sup>

A curva de degradação da *meso*-porfirina 3-n-PDPP apresenta 2 eventos de decomposição. No primeiro, a degradação inicial ocorreu em  $T(\text{onset})$  a  $250^\circ\text{C}$ , a degradação final em  $T(\text{endset})$  a  $281^\circ\text{C}$ , e a temperatura de degradação máxima  $T(\text{max})$  a  $274^\circ\text{C}$ . Já no segundo evento, os valores de  $T(\text{onset})$ ,  $T(\text{endset})$  e  $T(\text{max})$  foram  $414^\circ\text{C}$ ,  $462^\circ\text{C}$  e  $437^\circ\text{C}$ , respectivamente. Tal como descrito na literatura,<sup>50</sup> o perfil de degradação térmica de porfirinas similares à utilizada neste trabalho apresentou um pico de decomposição do macrociclo em torno de  $400^\circ\text{C}$ , podendo o 1º evento da *meso*-porfirina 3-n-PDPP ser atribuído a decomposição das cadeias alifáticas laterais. A massa residual observada foi de 1,8%, comum para compostos orgânicos.<sup>51</sup>

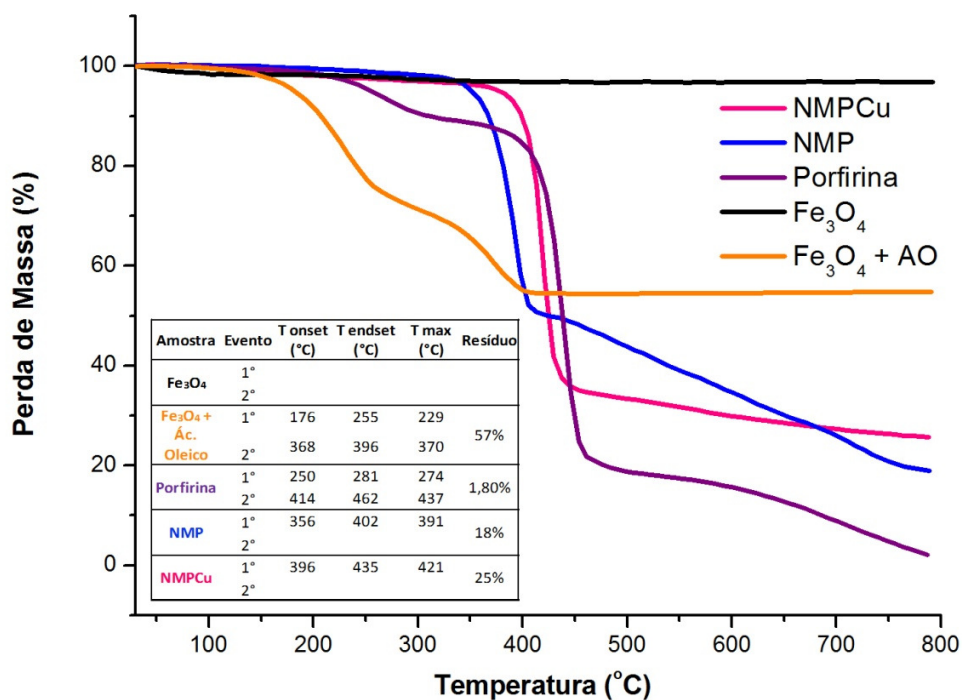
A curva do nanosistema NMP apresentou apenas um evento de degradação térmica, com os valores de  $T(\text{onset})$  a  $356^\circ\text{C}$ ,  $T(\text{endset})$  a  $402^\circ\text{C}$  e  $T(\text{max})$  a  $391^\circ\text{C}$ , e uma massa residual de 18%, associada à quantidade de ferritas presentes no material. Outra observação importante foi a diminuição do  $T_{\text{max}}$  do NMP quando comparado ao da *meso*-porfirina, que ocorre devido as ferritas atuarem como catalisador e auxiliarem no processo de decomposição do nanosistema em menores temperaturas.<sup>52</sup> A curva do nanosistema NMPCu apenas um evento de degradação com  $T(\text{onset})$  de  $396^\circ\text{C}$ ,  $T(\text{endset})$  de  $435^\circ\text{C}$  e  $T(\text{max})$  de  $421^\circ\text{C}$ , e uma massa residual de 25%, que quando comparado ao NMP apresentou uma estabilidade maior provavelmente devido a influência do metal cobre do sistema.

Com a análise destes resultados foi possível estimar a quantidade de ferrita presente em cada nanosistema magnético através da massa residual encontrada. Além disso,



indica que as amostras apresentam boa estabilidade térmica, fator importante para aplicação em fotocatalise, uma vez que a temperatura é um fator que afeta ligeiramente a energia de ativação da reação redox, alterando a frequência de choques entre as moléculas e o equilíbrio de adsorção.<sup>53</sup>

Figura 13 – Curva termogravimétrica dos nanosistemas magnéticos.

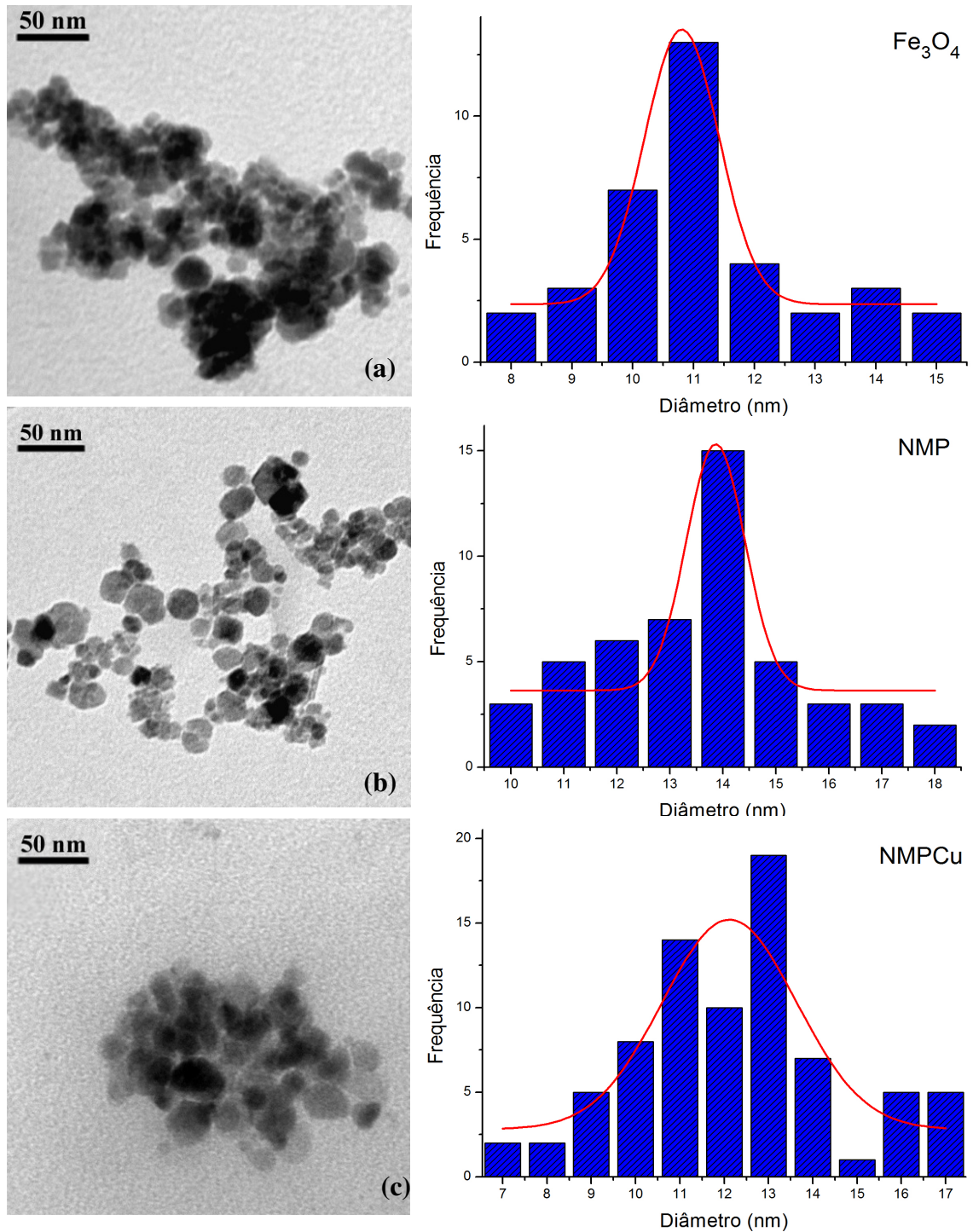


Fonte: O Autor.

A morfologia, a distribuição de tamanho e a homogeneidade das nanopartículas de ferro e dos nanosistemas magnéticos foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Figura 14. A Fig. 14a demonstrou o aspecto das ferritas, as quais apresentaram forma esférica e com aglomerados pouco dispersos, devido as interações magneto-dipolo típicas das nanopartículas. O tamanho médio estimado foi de 11nm. Considerando o NMP (Fig. 14b), as nanopartículas apresentaram ainda formato esférico e com uma menor tendência a aglomeração, devido à diminuição da atração dipolar das ferritas, ocasionada pela funcionalização com compostos orgânicos. Quanto ao tamanho, NMP apresentou um ligeiro aumento em torno dos  $14 \pm 2$ nm, referente à dupla camada que reveste a ferrita. Já no NMPCu (Fig. 14c) as partículas apresentaram ainda formato esférico, menos aglomeração que nas ferritas puras, porém um pouco menos dispersas que no NMP, e tamanho médio foi de  $13 \pm 2$ nm. Este resultado confirma o tamanho nanométrico das

partículas dos nanossistemas magnéticos sintetizados, que indica elevada área superficial capaz de atuar como catalisadores em reações fotocatalíticas.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de Transmissão dos nanossistemas magnéticos. (a) Ferrita, (b) NMP, (c) NMPCu

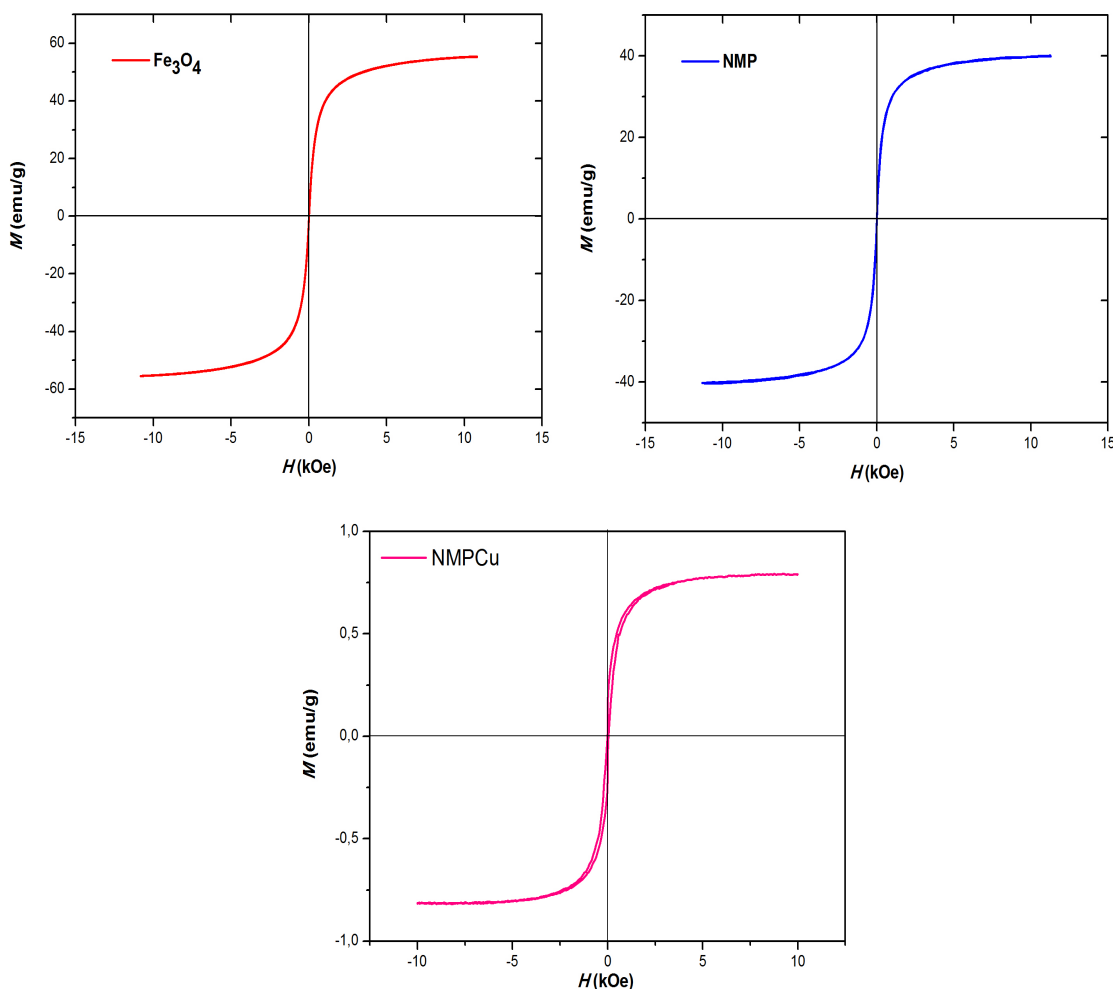


Fonte: O Autor.

As propriedades magnéticas das amostras foram avaliadas através do magnetômetro de amostra vibrante à temperatura ambiente. As medidas de magnetização, em função do campo magnético aplicado, observadas para as amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , NMP e NMPCu, Figura 15, caracterizam-se por um comportamento superparamagnético, típico de nanopartículas magnéticas.<sup>54</sup> A magnetização de saturação do NMP foi de 40 emu/g ligeiramente inferior ao valor de magnetização das ferritas puras que foi de 55 emu/g, ou seja, após o recobrimento o NMP perdeu apenas 27,3% da sua magnetização. Essa diminuição deveu-se ao fato do material NMP possuir duas camadas (ácido oleico + porfirina) revestindo a ferrita interna. Resultados similares foram observados em outros trabalhos, quando a ferrita foi recoberta com cardol difosforado, perdendo 69% da sua magnetização.<sup>51</sup>

Já o NMPCu, apresentou apenas 0,8 emu/g, essa diminuição drástica na magnetização do material pode ser atribuída provavelmente a presença do cobre, um componente não magnético ocupando grande volume da superfície da ferrita provocando uma diminuição do seu momento magnético.<sup>55</sup> Resultados semelhantes foram relatados por Kamal et. al.,<sup>56</sup> que ao diminuir a espessura da camada de cobre na superfície do núcleo magnético de cobalto, observou um aumento na magnetização de saturação da nanopartícula. Contudo, os nanosistemas sintetizados permaneceram superparamagnéticos, pois não foi observado a presença de coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanescente ( $M_r$ ). Este resultado confirma o caráter superparamagnético dos nanosistemas sintetizados neste trabalho, indicando uma efetividade no arraste magnético como estratégia de separação do catalisador em processos de fotocatalise heterogênea.<sup>22</sup>

Figura 15 - Curvas de magnetização dos nanosistemas magnéticos.



Fonte: O Autor.

A análise de fluorescência dos novos nanomateriais foi realizada com o intuito de observar se a presença de nanopartículas superparamagnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  afetaria as propriedades ópticas das porfirinas ancoradas na superfície do nanosistema magnético. É sabido na literatura que diversos compostos luminescentes têm a sua intensidade de emissão diminuída ou mesmo suprimida quando em contato direto com materiais magnéticos. Embora não totalmente estabelecido, o mecanismo de desativação parece estar relacionado à transferência não-radiativa de carga de moléculas fluorescentes ligadas as nanopartículas magnéticas, ou as próprias moléculas fluorescentes estarem suprimindo umas as outras.<sup>54</sup> Os espectros de absorção e emissão das amostras estão demonstrados na Figura 16.

As Figuras 16a e 16b mostram perfis semelhantes de emissão da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP e do NMP, respectivamente. O espectro de absorção de porfirinas base livre apresenta cinco bandas características: uma mais intensa com absorção entre 410 e 450 nm

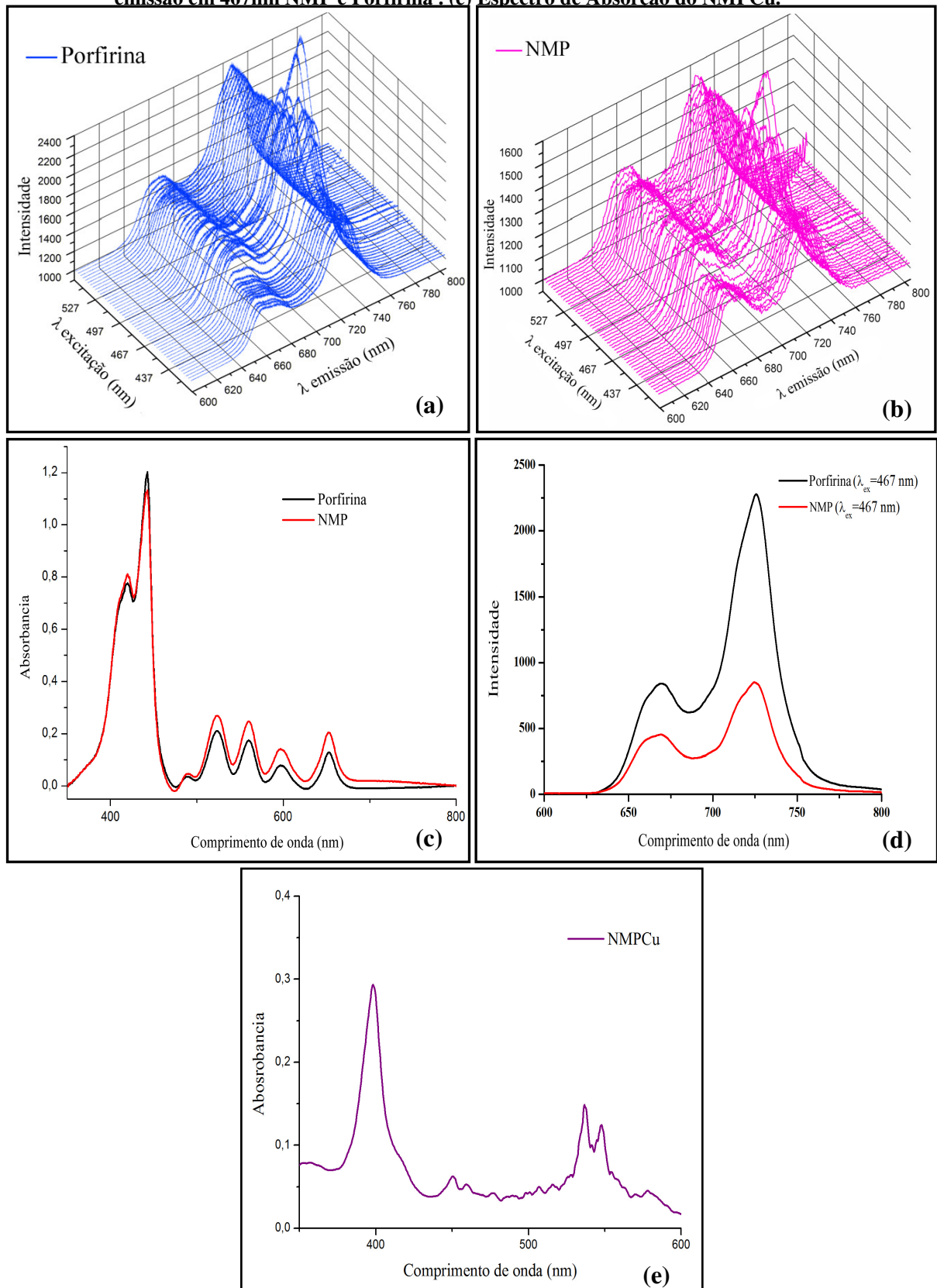
denominada banda Soret, e as demais menos intensas com absorção entre 500 e 650 nm denominadas bandas Q. A Figura 16c apresenta os espectros de absorção das amostras, com um conjunto de bandas Q de menor intensidade, e uma ampliação e divisão da banda Soret no intervalo espectral de 420-443 nm.

O perfil espectral da banda Soret indica que ambas as amostras apresentaram formação de agregados de porfirinas. Os agregados são aglomerados de moléculas gerados pela ação das forças intermoleculares, que podem ser puramente eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e principalmente interações  $\pi$ - $\pi$ , comum em compostos com sistema de conjugação  $\pi$ . Esta agregação provoca alterações no espectro eletrônico, diminuindo os rendimentos quânticos e o tempo de vida dos estados excitados.<sup>35</sup> As intensidades de fluorescência das amostras estão diretamente relacionadas com os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de excitação, sendo a emissão máxima registrada em 467nm (Fig. 16d). É possível observar que a intensidade de fluorescência do NMP apresentou acentuado decréscimo na fluorescência, associada à presença do núcleo magnético<sup>54</sup> e a formação de agregados.

A Figura 16e apresenta o espectro de absorção do NMPCu, com uma banda Soret em torno de 400 nm, e duas bandas Q de menor intensidade em torno de 535–545 nm, pouco definidas, provavelmente devido a formação de agregados moleculares.

O espectro de absorção dos nanosistemas magnéticos de porfirinas comprovam que a presença das ferritas praticamente não altera a capacidade de absorção das porfirinas no nanosistema magnético, permitindo a utilização deste material como sensibilizador do TiO<sub>2</sub> na fotocatalise irradiada por luz visível.

**Figura 16 – Propriedades ópticas dos nanossistemas no estado sólido. (a) Mapa de Emissão da porfirina, (b) Mapa de Emissão do NMP, (c) Espectros de Absorção NMP e Porfirina, (d) Espectros de emissão em 467nm NMP e Porfirina . (e) Espectro de Absorção do NMPCu.**



**Fonte: O Autor.**

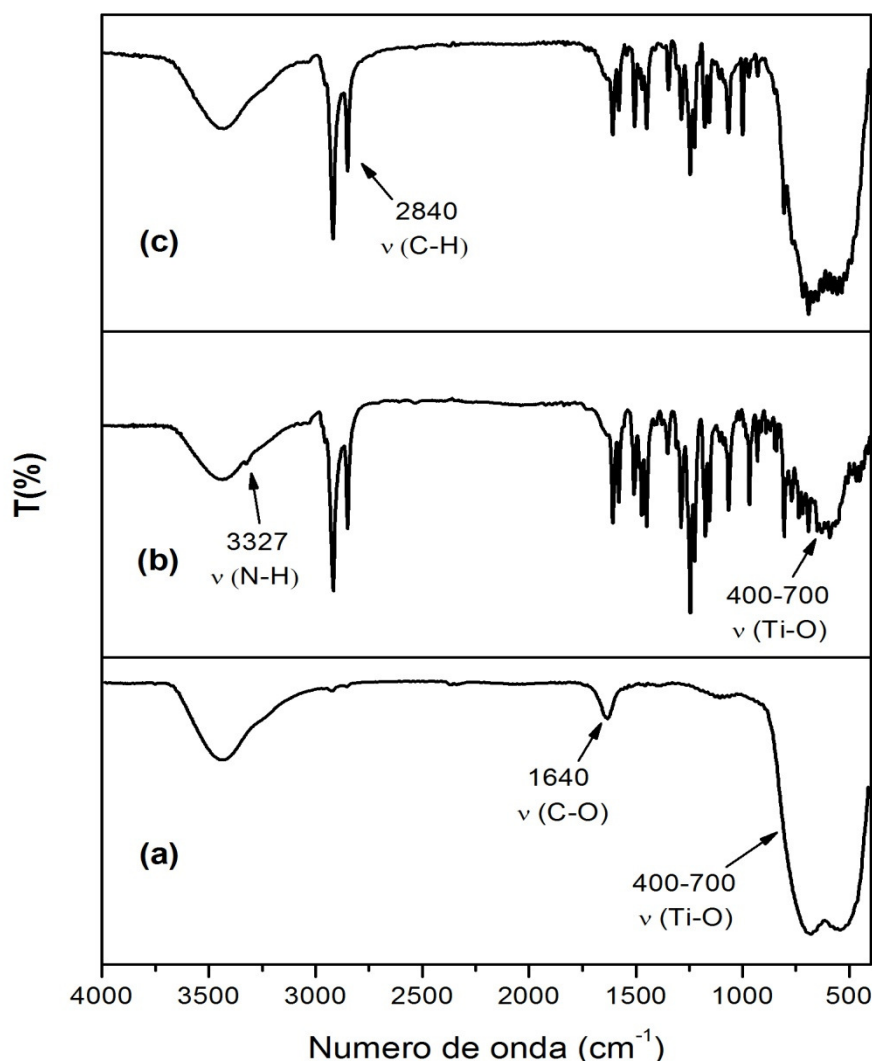
### 4.3 Síntese e Caracterização dos nanosistemas magnéticos de porfirinas revestidos com TiO<sub>2</sub> (NMPT e NMPCuT).

A terceira etapa do trabalho consistiu na preparação de nanosistemas magnéticos revestidos com TiO<sub>2</sub>. A compreensão da interação das moléculas que constituem o nanosistema com o TiO<sub>2</sub> desempenha um papel fundamental na otimização do processo de fotoexcitação das amostras na região do visível. De acordo com a literatura,<sup>38</sup> o TiO<sub>2</sub> fica impregnado com moléculas de porfirina, que ocupam os sítios do óxido, sem alterar a fotoatividade do mesmo.

A fotosensibilização ocorre através da transição de um fóton ( $h\nu$ ) entre o estado fundamental ( $S_0$ ) da *meso*-porfirina e o seu primeiro estado singlete excitado ( $S_1^*$ ). O relaxamento para um estado excitado de menor energia, através do cruzamento intersistemas, gera um estado tripleto excitado ( $T_1^*$ ). O tempo de vida do estado tripleto da *meso*-porfirina é mais longo que o estado singlete, permitindo a reação de duas formas: O primeiro pela transferência de elétrons do sensibilizador excitado ao substrato, gerando radicais livres que podem reagir com o oxigênio do meio e formar radicais superóxidos ( $O_2^-$ ), e o segundo pela transferência de carga para a banda de condução do TiO<sub>2</sub>, que pode ser capturada pelo oxigênio adsorvido na superfície do óxido. Assim, para se obter uma melhor eficiência no processo é necessário fotoexcitar ambos os componentes do sistema a fim de se obter um efeito benéfico cooperativo na fotoreatividade do sistema.<sup>46,57</sup>

Para identificar as modificações geradas pela cobertura de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na superfície dos nanosistemas magnéticos foi realizada uma análise de infravermelho. A Figura 17a apresenta as bandas características do TiO<sub>2</sub> na região entre 400-700 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos estiramentos das ligações Ti-O e Ti-O-Ti. A pequena banda na região de 1640 cm<sup>-1</sup> atribuída a presença de CO<sub>2</sub> do ambiente.<sup>58</sup> As Fig. 17b e 17c, representam as bandas características dos nanosistemas magnéticos NMPT e NMPCuT, respectivamente. Houve uma sobreposição de bandas, devido o fato do sistema ser composto de camada sob camada. Contudo, foi possível observar a banda em 400-700 cm<sup>-1</sup> caracterizada pela presença do TiO<sub>2</sub> nos nanosistemas magnéticos sintetizados.

Figura 17 - Análise de Infravermelho do nanossistema magnético com TiO<sub>2</sub>. (a) TiO<sub>2</sub>, (b) NMPT, (c) NMPCuT.



Fonte: O Autor.

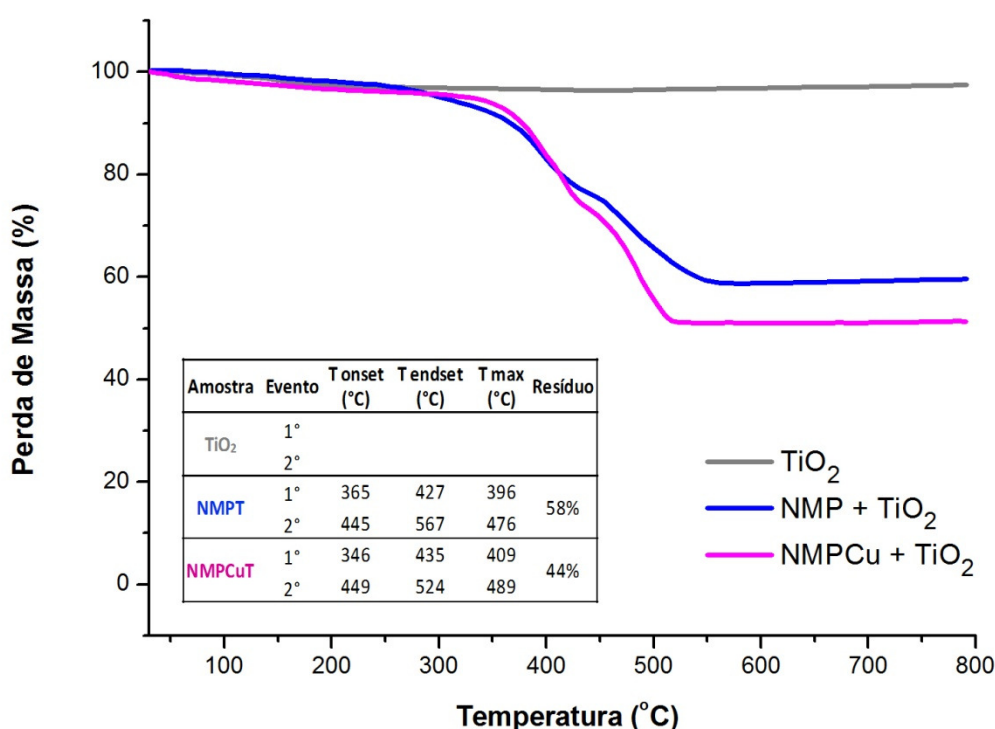
A Figura 18 apresenta a curva termogravimétrica dos nanossistemas magnéticos revestidos com TiO<sub>2</sub>, na qual se observa que o sistema NMPT se degradou em 2 eventos. No 1º, o T(onset) foi de 365°C, T(endset) de 427°C e T(max) de 396°C. No 2º evento os valores de T(onset), T(endset) e T(max) foram de 445°C, 567°C e 476°C, respectivamente, e uma massa residual de 58%, maior que o resíduo do NMP, justificado pela presença de TiO<sub>2</sub> na amostra. No sistema NMPCuT, o 1º evento apresentou um T(onset) de 346°C, T(endset) de 435°C e T(max) de 409°C. No 2º evento os valores de T(onset), T(endset) e T(max) foram de 449°C, 524°C e 489°C, respectivamente, e massa residual de 44%.

Observou-se que NMPCuT apresentou estabilidade térmica menor (T(onset) a 346°C) quando comparado ao NMPCu (T(onset) a 396°C), que pode estar relacionado a



presença do metal com  $\text{TiO}_2$ , uma vez que isto não ocorreu para o NMPT. Embora ainda não se tenha chegado a uma conclusão mais efetiva, resultados semelhantes foram relatados por Jung (2011),<sup>59</sup> quando modificou uma superfície de  $\text{TiO}_2$  com um complexo de rutênio e a estabilidade térmica diminuiu. Com a análise destes resultados foi possível estimar a quantidade de  $\text{TiO}_2$  presente em cada nanosistema magnético através da massa residual encontrada. Além disso, os resultados apontam que as amostras apresentam boa estabilidade térmica, fator importante para aplicação em fotocatalise.

Figura 18 – Curva Termogravimétrica dos nanosistemas magnéticos com  $\text{TiO}_2$ .

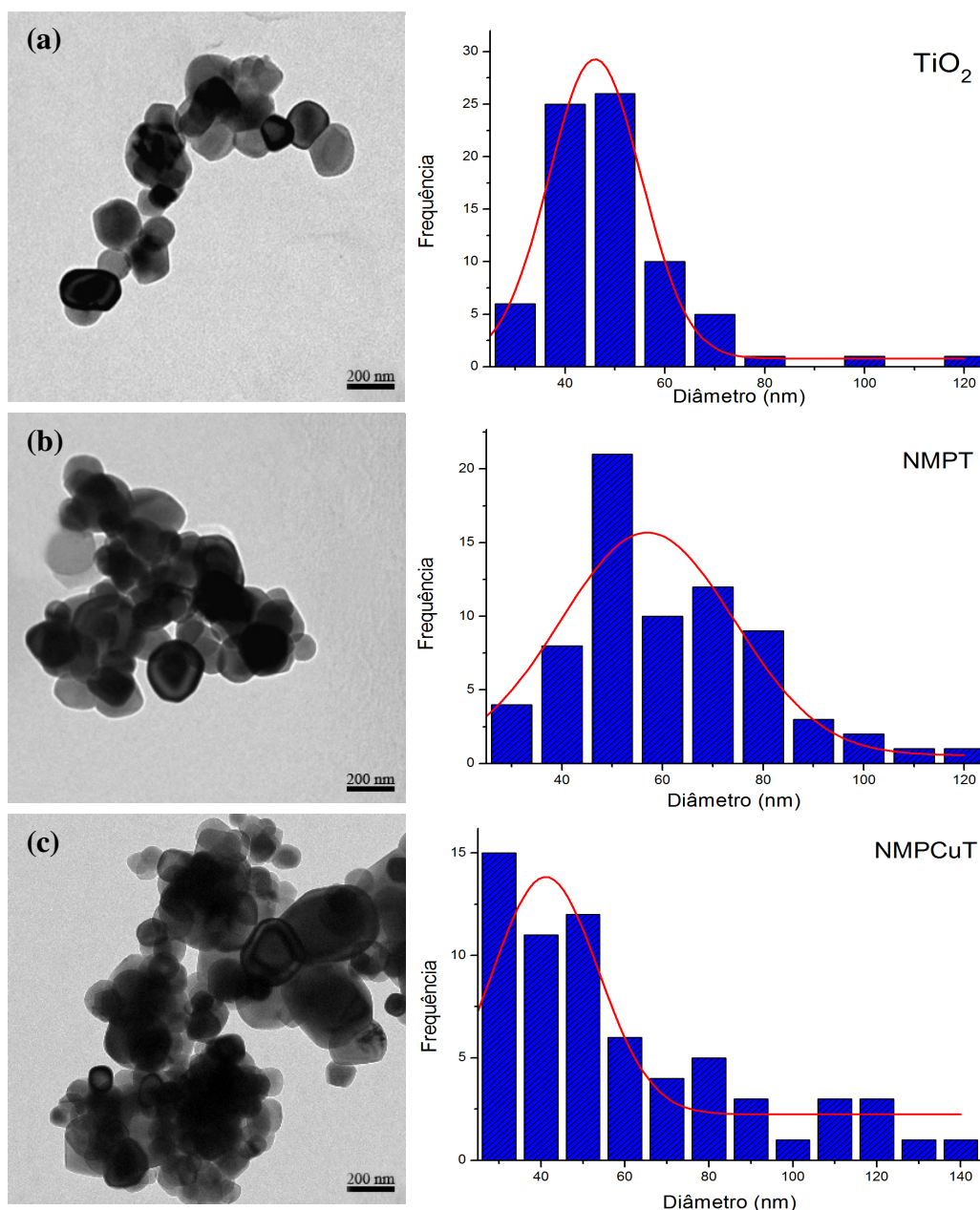


Fonte: O Autor.

A morfologia, a distribuição de tamanho e a homogeneidade dos nanosistemas magnéticos revestidos com  $\text{TiO}_2$  foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), como está apresentado na Figura 19. A Fig. 19a demonstrou o aspecto do  $\text{TiO}_2$ , com formato esférico e pouco aglomerado, com tamanho médio estimado de  $45 \pm 14 \text{ nm}$ . Considerando o NMPT (Fig. 19b), as nanopartículas apresentaram ainda formato esférico e com uma maior tendência a aglomeração, quando comparado ao NMP. É importante notar que as partículas do NMPT sofreram coalescência,<sup>60</sup> ou seja, as partículas menores se agrupam para formar uma partícula maior e o tamanho médio foi de  $56 \pm 20 \text{ nm}$ , referente à camada de  $\text{TiO}_2$  que reveste NMP. Já no NMPCuT (Fig. 19c) as partículas apresentaram

ainda formato esférico, porém com maior aglomeração. Quanto ao tamanho, NMPCuT apresentou um aumento em torno dos  $42 \pm 20$  nm. Este resultado confirma o tamanho nanométrico das partículas dos nanosistemas magnéticos sintetizados, que indica elevada área superficial capaz de atuar como catalisadores em reações fotocatalíticas.

**Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Transmissão dos nanosistemas magnéticos revestidos com  $\text{TiO}_2$ . (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) NMPT, (c) NMPCuT.**

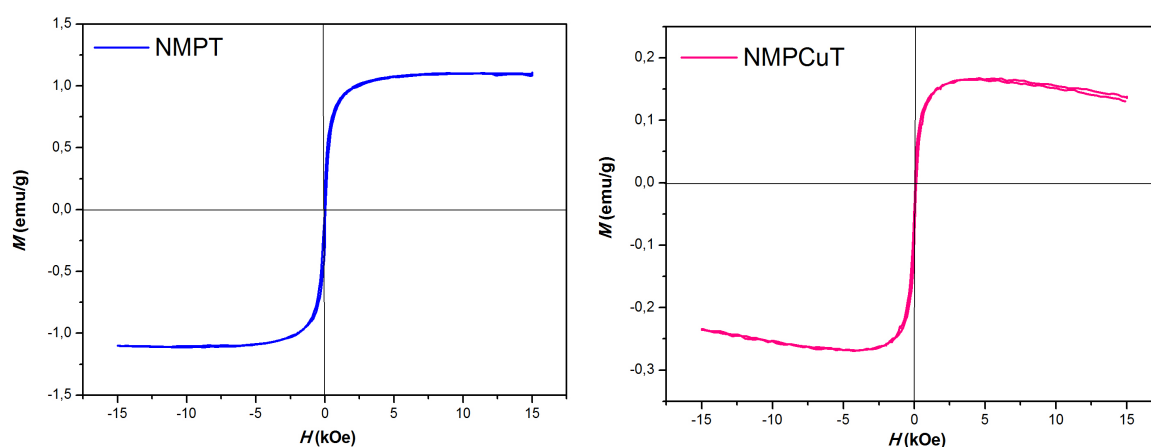


**Fonte: O Autor.**

As medidas de magnetização, em função do campo magnético aplicado, observadas para as amostras de NMPT e NMPCuT, são apresentadas na Figura 20. A

magnetização de saturação do NMPT foi de 1,1 emu/g, indicando que após o recobrimento com  $\text{TiO}_2$ , o nanosistema perdeu 98% da sua magnetização. Já o NMPCuT, apresentou apenas 0,16 emu/g. Essa diminuição na magnetização de saturação dos nanosistemas NMPT e NMPCuT, quando comparados aos nanosistemas NMP (40 emu/g) e NMPCu (0,8 emu/g), é atribuída a camada de  $\text{TiO}_2$  presente nos nanosistemas. Resultado semelhante foi reportado por Zhou et. al.<sup>61</sup> Contudo, os nanosistemas sintetizados permaneceram superparamagnéticos, pois não foi observado a presença de coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanescente ( $M_r$ ).

**Figura 20 - Curvas de magnetização dos nanosistemas magnéticos revestidos com  $\text{TiO}_2$ .**



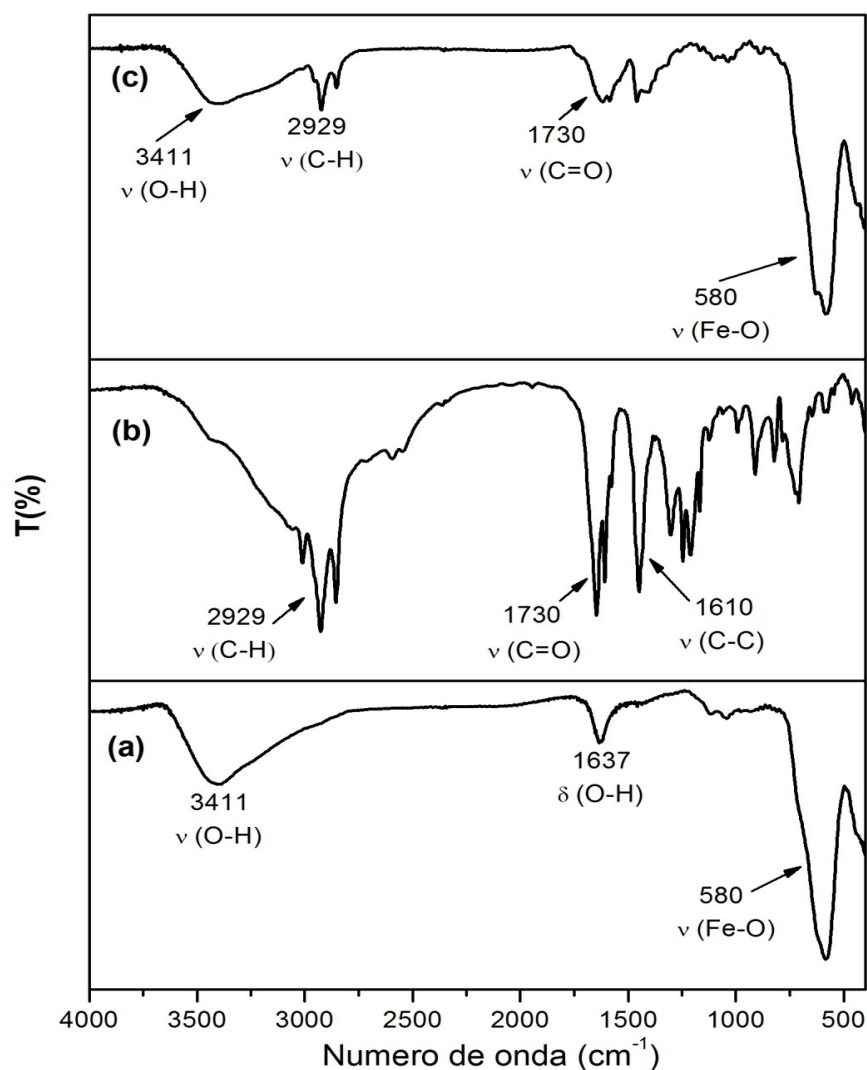
Fonte: O Autor.

#### 4.4 Síntese e Caracterização do ferrofluido com ácido anacárdico.

Para verificar a inserção do ácido anacárdico na superfície das ferritas foi realizada uma análise de Infravermelho. A Figura 21a, mostra as bandas características da ferrita, como a que está em  $580\text{ cm}^{-1}$  que é relativa à ligação Fe-O. A presença de hidroxilas na superfície é observada nas bandas de  $3411\text{ cm}^{-1}$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , referentes a deformação axial e deformação angular da ligação O-H, provenientes da água utilizada no processo de síntese. A Figura 21b, mostra as bandas características do ácido anacárdico, em  $1610\text{ cm}^{-1}$  a banda relativa ao estiramento da ligação C=C do anel aromático, em  $1730\text{ cm}^{-1}$  a banda de alongamento da ligação C=O e em  $2929\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento vibracional da ligação C-H da cadeia alifática. Após o revestimento das ferritas com ácido anacárdico (Fig. 21c), é possível verificar as bandas em  $2929\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento vibracional da ligação C-

H da cadeia alifática e em  $1730\text{ cm}^{-1}$  do alongamento da ligação C=O do ácido anacárdico, e as bandas em  $3411\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H e em  $580\text{ cm}^{-1}$  a banda relativa a ligação Fe-O da ferrita.

**Figura 21 - Análise de Infravermelho do ferrofluido AA-MAG. (a) Ferrita, (b) Ácido Anacárdico, (c) AA-MAG.**

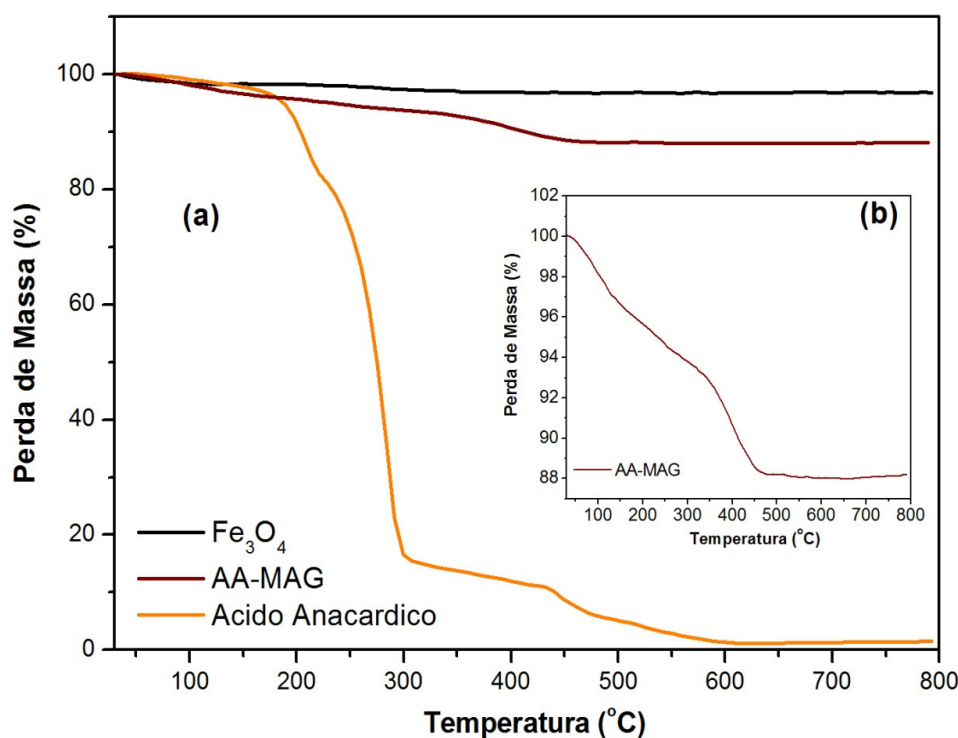


Fonte: O Autor.

A análise termogravimétrica do ferrofluido AA-MAG revelou a estabilidade térmica do material sintetizado, bem como a quantidade de ácido anacárdico incorporado a superfície da ferrita, tal como apresentado na Figura 22. Inicialmente, foi observado que as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  praticamente não apresentaram perda de massa, devido a sua elevada estabilidade térmica.

Na curva de degradação do ácido anacárdico (Fig. 22a) foi observado três eventos, o 1º apresentou a temperatura de degradação inicial ( $T(\text{onset})$ ) de 180°C, degradação final ( $T(\text{endset})$ ) de 223°C e degradação máxima ( $T(\text{max})$ ) em 206°C. No 2º evento os valores de  $T(\text{onset})$ ,  $T(\text{endset})$  e  $T(\text{max})$  foram 247°C, 305°C e 283°C, respectivamente. Já no 3º evento de degradação o valor de  $T(\text{onset})$  foi de 429°C, o  $T(\text{endset})$  471°C e  $T(\text{max})$  448°C, apresentando no final uma massa residual de 1,5%. Resultado semelhante ao obtido por Barreto et. al.<sup>51</sup> ao estudar a decomposição de compostos derivados de outros constituintes do LCC. Na curva de degradação do ferrofluido AA-MAG (Fig. 22b) é possível observar dois eventos de degradação. O 1º evento apresentou  $T(\text{onset})$  de 25°C, o  $T(\text{endset})$  148°C e  $T(\text{max})$  88°C. No 2º evento os valores de  $T(\text{onset})$ ,  $T(\text{endset})$  e  $T(\text{max})$  foram 325°C, 487°C e 397°C, respectivamente. Quando comparado ao ácido anacárdico puro, AA-MAG apresentou uma temperatura de degradação inicial mais baixa, que ocorre devido as ferritas atuarem como catalisador provocando a decomposição em menores temperaturas.<sup>52</sup> Além disso, foi observado através da massa residual que aproximadamente 12% de ácido anacárdico está incorporado à superfície das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

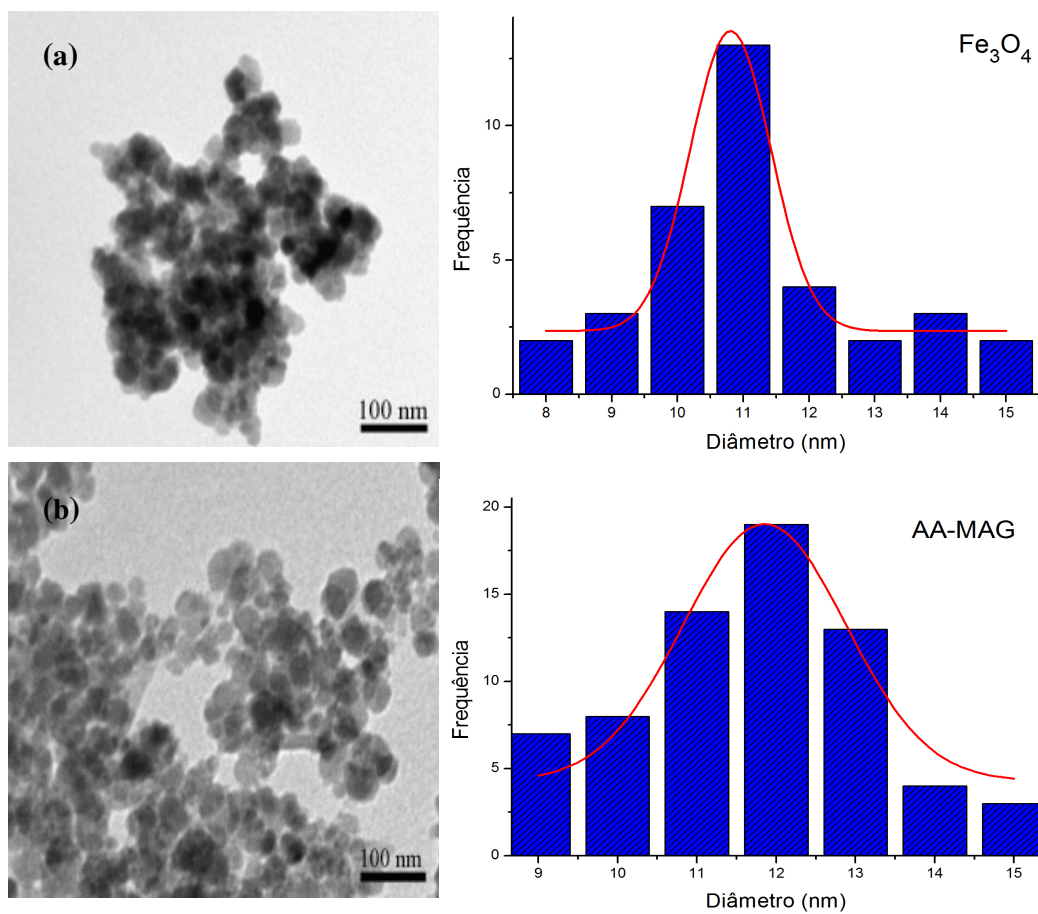
**Figura 22- Curva Termogravimétrica do ferrofluido AA-MAG. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Acido Anacárdico/AA-MAG, (b) Ampliação de AA-MAG.**



Fonte: O Autor.

A morfologia, a distribuição de tamanho e a homogeneidade do novo ferrofluido AA-MAG foi analisada por MET (Figura 23). A Fig. 23a demonstrou o aspecto das ferritas, que apresentam forma esférica e com aglomerados pouco dispersos, devido as interações magneto-dipolo típica das nanopartículas. O tamanho médio estimado foi de 11nm. Já o ferrofluido AA-MAG (Fig. 23b) as partículas apresentaram ainda formato esférico, e menor tendência a aglomeração, devido a funcionalização com uma camada orgânica (ácido anacárdico). A distribuição do tamanho médio de partícula foi de  $12\pm 2$ nm. Geralmente o ferrofluido sintetizado com ácido oleico em outros trabalhos<sup>13,17</sup> apresenta um tamanho médio de partícula em torno de 19nm. Este resultado confirma o tamanho nanométrico das partículas do novo ferrofluido magnético sintetizado, além do fato de possuir dimensões menores que o ferrofluido tradicionalmente utilizado.

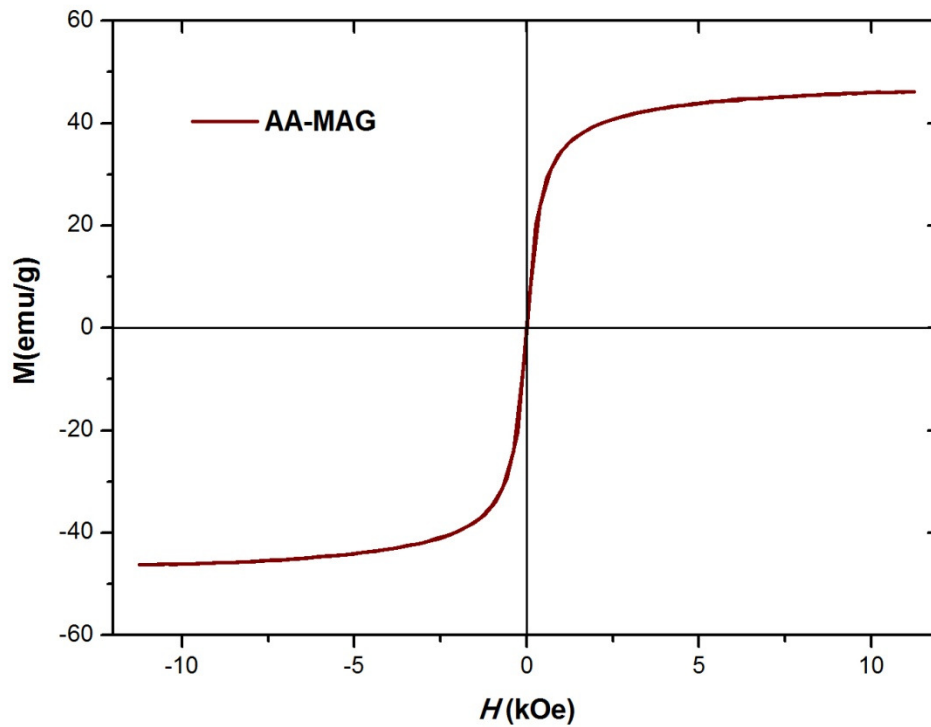
**Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Transmissão do ferrofluido AA-MAG. (a) Ferrita, (b) AA-MAG.**



Fonte: O Autor.

A medida de magnetização, em função do campo magnético aplicado, observada para o novo ferrofluido AA-MAG, é apresentada na Figura 24. A magnetização de saturação do AA-MAG foi de 46 emu/g, indicando que após o recobrimento com ácido anacárdico, o ferrofluido perdeu apenas 16,4% da sua magnetização em relação a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (55 emu/g). O novo ferrofluido AA-MAG apresentou melhor magnetização quando comparado com seu análogo de ácido oleico (AO-MAG = 44 emu/g) em trabalhos anteriores.<sup>62</sup> Este resultado confirma o caráter superparamagnético do ferrofluido sintetizado, pois não foi observado a presença de coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanescente ( $M_r$ ).

Figura 24 - Curva de magnetização do ferrofluido AA-MAG.



Fonte: O Autor.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram sintetizadas pelo método da co-precipitação, que mostrou-se eficiente na produção de partículas em escala nanométrica e sem mistura de fase. As ferritas apresentaram um tamanho médio de 11nm, o que caracteriza um sistema cristalino bem definido.

A análise termogravimétrica (TG) dos nanosistemas sintetizados, bem como do novo ferrofluido AA-MAG sintetizado, revelou a quantidade de ferrita presente em cada amostra através das massas residuais encontradas. Esta análise também permitiu indicar a boa estabilidade térmica das amostras, fator importante para aplicação em fotocatalise.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras sintetizadas mostraram partículas com morfologia homogênea e esférica, além de indicar que a funcionalização com compostos orgânicos foi eficiente na prevenção de aglomerados. Não menos importante, esta análise permitiu verificar o tamanho nanométrico dos nanosistemas e do ferrofluido sintetizados, com vistas à possibilidade de aplicação em fotocatalise, como foi proposta.

As curvas de magnetização (VSM) dos nanosistemas magnéticos e do novo ferrofluido mostraram que eles mantiveram a sua característica principal, o superparamagnetismo, o que pode ser considerado uma vantagem frente a outros sistemas similares. Este resultado indica uma efetividade no arraste magnético como estratégia de separação do catalisador em processos fotocatalíticos.

O novo ferrofluido AA-MAG sintetizado com ácido anacárdico apresentou características tão boas quanto as apresentadas pelo ferrofluido com ácido oleico, o tamanho nanométrico e o caráter superparamagnético, permitem a utilização do mesmo na confecção de novos nanosistemas magnéticos de porfirinas.

Assim, os nanosistemas magnéticos revestidos com porfirinas e  $\text{TiO}_2$ , oriundos de uma fonte renovável como o LCC, pelas boas características apresentadas podem atuar como potenciais catalisadores em processos de fotocatalise heterogênea, contribuindo para a sustentabilidade do meio ambiente com inovação tecnológica.



## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos, este trabalho possibilitou uma série de perspectivas tanto de modificação e/ou melhoramento dos nanomateriais sintetizados, quanto das aplicações em fotocatalise heterogênea. Os nanosistemas magnéticos de porfirinas poderão ser sintetizados a partir de porfirinas metaladas com outros metais de transição ou lantanídeos, otimizando ainda mais o tamanho e a magnetização destes materiais. Além disso, testar a viabilidade catalítica dos nanosistemas sintetizados na fotodegradação de contaminantes ambientais, tais como pesticidas e corantes industriais, realizando testes com variação na concentração do catalisador e pH do meio.

Vale ressaltar que novos nanosistemas magnéticos de porfirinas podem ser sintetizados a partir do ferrofluido com ácido anacárdico, utilizando assim dois constituintes do LCC e agregando valor a um subproduto do agronegócio do caju. Outro caminho altamente promissor para este trabalho seria produzir novos nanosistemas magnéticos revestidos por ftalocianinas derivadas do LCC com possíveis aplicações em biotecnologia.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1- Atkins, P.; Jones, L.; Princípios de Química, 3ª edição; Bookman; 2006.
- 2- Feynman, R. P.; Engineering and Science; v. 23; 22; 1960.
- 3- Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C.; Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação; Artiber Editora; 2006.
- 4- Ferrari, M.; Lee, A. P.; Lee, J.; BioMEMS and Biomedical Nanotechnology; volume 1; Biological and Biomedical Nanotechnology; Springer; 2006.
- 5- Kuhlbusch, T. A. J.; Asbach, C.; Fissan, H.; Göhler, D.; Stintz, M.; Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review; Particle and Fibre Toxicology; vol. 8; p. 22; 2011.
- 6- Akbarzadeh, A.; Samiei, M.; Davaran, S.; Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine; Nanoscale Research Letters; vol. 7; p.144; 2012.
- 7- Souza, C. G. S.; Nanopartículas magnéticas multifuncionais: Síntese e propriedades visando aplicação em diagnóstico e terapia em biomedicina. 2011. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- 8- Laurent, S.; Dutz, S.; Hafeli, U. O.; Mahmoudi, M.; Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. Advances in Colloid and Interface Science; v. 166; p. 8-23; 2011.
- 9- Martins, M. A.; Trindade, T.; Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. Quim. Nova; v. 35; nº 7; p. 1434; 2012.
- 10- Knobel, M.; Aplicação do Magnetismo. Ciência Hoje; vol. 36; nº 215; p. 18-26; 2005.
- 11- Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Feng, C. L.; Hu, S.; Zhao, M. H.; Lai, C.; Wei, Z.; Huang, C.; Xie, G. X.; Liu, Z. F.; Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. Science of the Total Environment; v. 424; p.1–10; 2012.
- 12- Wang, Y. M.; Cao, X.; Liu, G. H.; Hong, R. Y.; Chen, Y. M.; Chen, X. F.; Li, H. Z.; Xu, B.; Wei, D. G.; Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials; v. 323; p. 2953–2959; 2011.
- 13- Zhang, L.; He, R.; Gu, H. C.; Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. Applied Surface Science; v. 253; p. 2611; 2006.
- 14- Ma, Z.; Liu, H.; Synthesis and surface modification of magnetic particles for application in biotechnology and biomedicine. China Particuology; v. 5; p. 1–10; 2007.

- 
- 15- Zhang, G.; Liao, Y.; Baker, I.; Surface engineering of core/shell iron/iron oxide nanoparticles from microemulsions for hyperthermia. *Materials Science and Engineering; C* 30; p. 92–97; 2010.
- 16- Boyer, C; Whittaker, M. R.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P.; The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications. *NPG Asia Mater.*; v. 2; p. 23–30; 2010.
- 17- Wei Wu; Quanguo He; Changzhong Jiang; Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res. Lett.*; v. 3; p. 397–415; 2008.
- 18- Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R; Hashib, M. A.; Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review; *Water Air Soil Pollut*; v. 215; p. 3-29; 2011.
- 19- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental; *Quim. Nova*; v. 21; p. 69-72; 1998.
- 20- Stoytcheva, M.; Pesticides - Formulations, Effects, Fate; InTech; 2011.
- 21- Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D.; Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes; *Environment International*; v. 35; p. 402–417; 2009.
- 22- Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica; *Quim. Nova*; Vol. 32; No. 8; p. 2181-2190; 2009.
- 23- Ko, S.; Fleming, P.D.; Joyce, M.; Ari-gur, P.; High Performance Nano-Titania Photocatalytic Paper Composite. Part II: Preparation and Characterization of Natural Zeolite-Based Nano-Titania Composite Sheets and Study of their Photocatalytic Activity. *Materials Science and Engineering B*; v. 164; p. 135–139, 2009.
- 24- Bernardes, A. A.; Bulhosa, M. C. S.; Gonçalves, F. F.; D'Oca, M. G. M.; Wolke, S. I.; Santos, J. H. Z.; Materiais SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para a degradação fotocatalítica de diuron; *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, p. 1343-1348, 2011.
- 25- Teh, C. M.; Mohamed, A. R.; Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review; *Journal of Alloys and Compounds*; v. 509; p.1648–1660; 2011.
- 26- Chen, D.; Yang, D.; Geng, J.; Zhu, J.; Jiang, Z.; Improving visible-light photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sensitization by Zn porphyrin; *Applied Surface Science*; v. 255; p. 2879–2884; 2008.
- 27- Luo, Y.; Li, J.; Yao, G.; Zhang, F.; Influence of polarity of the peripheral substituents of porphyrin molecules on the photocatalytic activity of Cu(II) porphyrin modified TiO<sub>2</sub> composites; *Catal. Sci. Technol.*; v. 2; p. 841–846; 2012.

- 28- Huang, H.; Gu, X.; Zhou, J.; Ji, K.; Liu, H.; Feng, Y.; Photocatalytic degradation of Rhodamine B on TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with porphyrin and iron-porphyrin; *Catalysis Communications*; v. 11; p. 58–61; 2009.
- 29- Sun, W.; Li, J.; Yao, G.; Zhang, F.; Wang, J.; Surface-modification of TiO<sub>2</sub> with new metalloporphyrins and their photocatalytic activity in the degradation of 4-nitrophenol; *Applied Surface Science*; v. 258; p. 940–945; 2011.
- 30- Karakostas, N.; Schaming, D.; Sorgues, S.; Lobstein, S.; Gisselbrecht, J.-P.; Giraudeau, A.; Lampre, I.; Ruhlmann, L.; Photophysical, electro- and spectroelectro-chemical properties of the nonplanar porphyrin [ZnOEP(Py)<sub>4</sub><sup>4+</sup>,4Cl<sup>-</sup>] in aqueous media; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; v. 213; p. 52–60; 2010.
- 31- Dimitrijevic, B. P.; Borozan, S. Z.; Stojanovic, S. D.; p–p and cation–p interactions in protein–porphyrin complex crystal structures; *RSC Advances*; v. 2; p.12963–12972; 2012.
- 32- Saito, S.; Osuka, A.; Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities; *Angew. Chem. Int. Ed.*; v. 50; p. 4342 – 4373; 2011.
- 33- Clemente, C. S.; Estudos fotofísicos da *meso*-rutênio–porfirina derivada do LCC. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- 34- Yatsuzuka, R. E.; Nanomateriais híbridos de porfirinas supramoleculares e nanopartículas de ouro e suas aplicações em dispositivos amperométricos. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 35- Balzer, R.; Estudo físico-químico e biológico dos compostos [H<sub>2</sub>(TDFSP)] e [Zn(TDFSP)] visando aplicação em Terapia Fotodinâmica (TFD). Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.
- 36- Barros, V. P.; Caracterização eletroquímica de metaloporfirinas e imobilização em filmes de pirrol eletropolimerizados: Preparação e aplicação. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.
- 37- Mazzetto, S.E.; Lomonaco, D.; Mele, G.; Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial; *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, p. 732-741; 2009.
- 38- Mele, G.; Del Sole, R.; Vasapollo, G.; Garcia-Lopez, E.; Palmisano, L.; Mazzetto, S. E.; Attanasi, O. A.; Filippone, P.; Polycrystalline TiO<sub>2</sub> impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol; *GreenChem*; v. 6; p. 604-608; 2004.
- 39- Ionescu, M.; Wan, X.; Bilic, N.; Petrovic, Z. S.; Polyols and Rigid Polyurethane Foams from Cashew Nut Shell Liquid; *J. Polym. Environ.*; v. 20; p. 647–658; 2012.

- 40-** Mazzetto, S. E.; Oliveira, L. D. M.; Lomonaco, D.; Veloso, P. A.; Antiwear and antioxidant studies of cardanol phosphate ester additives; *Brazilian Journal of Chemical Engineerin*; Vol. 29; No. 03; p. 519 – 524; 2012.
- 41-** Bloise, E.; Carbone, L.; Colafemmina, G.; D'Accolti, L.; Mazzetto, S. E.; Vasapollo, G.; Mele, G.; First Example of a Lipophilic Porphyrin-Cardanol Hybrid Embedded in a Cardanol-Based Micellar Nanodispersion; *Molecules*; v. 17; p. 12252-12261; 2012.
- 42-** Roonasi, P.; Holmgren, A.; A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nano-particle surface; *Applied Surface Science* ; v. 255; p. 5891–5895; 2009.
- 43-** Paramashivappa, R.; Kumar, P.P.; Vithayathil, P.J.; Rao, A.S.; Novel Method for Isolation of Major Phenolic Constituents from Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid; *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 2548.
- 44-** Magalhães, F.; Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- 45-** Maia, F. J. N.; Estudo da estabilidade térmica e da atividade antioxidante de novos compostos fosforados sintetizados a partir do cardol hidrogenado. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- 46-** Wang, C.; Li, J.; Mele, G.; Yang, G.; Zhang, F.; Palmisano, L.; Vasapollo, G.; Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible irradiation; *Applied Catalysis B: Environmental*; v. 76; p. 218–226; 2007.
- 47-** Arelaro, A. D.; Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 48-** Difração de Raios-X e Método de Rietveld. Disponível em: [http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/6377/6377\\_3.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/6377/6377_3.PDF). Acessado em 07/01/13 às 14:35h.
- 49-** Jean, M.; Nachbaur, V.; Le Breton, J.; Synthesis and characterization of magnetite powders obtained by the solvothermal method: Influence of the Fe<sup>3+</sup> concentration; *Journal of Alloys and Compounds*; V. 513; P. 425– 429; 2012.
- 50-** Li, X.; Liu, L.; Kang, S.; Mu, J.; Li, G.; Differences between Zn-porphyrin-coupled titanate nanotubes with various anchoring modes: Thermostability, spectroscopic, photocatalytic and photoelectronic properties; *Applied Surface Science*; v. 257; p. 5950–5956; 2011.
- 51-** Barreto, A. C. H.; Maia, F. J. N.; Santiago, V. R.; Ribeiro, V. G. P.; Denardin, J. C.; Mele, G.; Carbone, L.; Lomonaco, D.; Mazzetto, S. E.; Fachine, P. B. A.; Novel ferrofluids coated with a renewable material obtained from cashew nut shell liquid; *Microfluid Nanofluid.*; v. 12; p. 677; 2012.

- 52-** Durmus, Z.; Erdemi, H.; Aslan, A.; Toprak, M. S.; Sozeri, H.; Baykal, A.; Synthesis and characterization of poly (vinyl phosphonic acid)(PVPA)–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite *Polyhedron*; v. 30; p. 419; 2011.
- 53-** Buth, D. F.; Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO<sub>2</sub> suportado. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 54-** Corr, S. A.; Racovich, Y. P.; Gun'ko, Y. K.; Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications; *Nanoscale Research Letters*; v. 3; p. 87-104; 2008.
- 55-** Mandal, M.; Kundu, S.; Ghosh, S. K.; Panigrahi, S.; Tapan K. Sau, T. K.; Yusuf, S.M.; Pal, T.; Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver Shell; *Journal of Colloid and Interface Science*; v. 286; p. 187–194; 2005.
- 56-** Kamal, S. S. K.; Sahoo, P.K.; Sreedhar, B.; Manivel Raja, M.; Durai, L.; Ram, S.; Chemical synthesis of Co/Cu core/shell nanocomposites and evaluation of their magnetic properties; *Materials Science and Engineering B*; v. 177; p. 1206– 1212; 2012.
- 57-** Kroeze, J. E.; Savenije, T. J.; Warman, J. M.; Contactless determination of the efficiency of photo-induced charge separation in a porphyrin–TiO<sub>2</sub> bilayer; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; v. 148; p. 49–55; 2002.
- 58-** Yu, J.; Su, Y.; Cheng, B.; Zhou, M.; Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activit of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; v. 258; p. 104–112; 2006.
- 59-** Jung, Y. M.; Park, Y.; Sarker, S.; Lee, J.; Dembereldorj, U.; Joo, S.; Surface-induced thermal decomposition of [Ru(dcbpyH)<sub>2</sub>-(CN)<sub>2</sub>] on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> surfaces: Temperature-dependent infrared spectroscopy and two-dimensional correlation analysis; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; v. 95; p. 326–331; 2011.
- 60-** Avansi Jr, W.; Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido. Tese de Doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 61-** Zhou, H.; Zhang, C.; Wang, X.; Li, H.; Du, Z.; Fabrication of TiO<sub>2</sub>-coated magnetic nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nanotubes and their photocatalytic activity; *Synthetic Metals*; v. 161; p. 2199– 2205; 2011.
- 62-** Tomitaka, A.; Koshi, T.; Hatsugai, S.; Yamada, T.; Takemura, Y.; Magnetic characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for biomedical application; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; v. 323; p. 1398–1403; 2011.

## PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

### *Trabalhos apresentados em Congressos Nacionais*

- ✓ Sousa, J. E. A.; Silva, F. L.; Santiago, V. R.; **Ribeiro, V. G. P.**; Maia, F. J. N.; Clemente, C. S.; Barreto, A. C. H.; Mazzetto, S. E.; Fachine, P. B. A.; Obtenção de ferrofluidos revestidos com porfirina derivada do líquido da Casca da Castanha do Caju; 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Águas de Lindóia; 2012.
- ✓ Sousa, J. E. A.; Clemente, C. S.; **Ribeiro, V. G. P.**; Silva, F. L.; Mazzetto, S. E.; Obtenção de ferrofluidos revestidos com porfirina derivada do líquido da Casca da Castanha do Caju; XXXI Encontro de Iniciação Científica da UFC; Fortaleza; 2012.

### *Artigos publicados em Revistas Internacionais*

- ✓ **Ribeiro, V. G. P.**; Barreto, A. C. H.; Denardin, J. C.; Mele, G.; Carbone, L.; Mazzetto, S. E.; Sousa, E. M. B.; Fachine, P. B. A.; Magnetic nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid; Journal of Materials Science; 2013.
- ✓ Clemente, C. S.; **Ribeiro, V. G. P.**; Sousa, J. E. A.; Maia, F. J. N.; Barreto, A. C. H.; Andrade, N. F.; Denardin, J. C.; Mele, G.; Carbone, L.; Mazzetto, S. E.; Fachine, P. B. A.; Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem; J. Nanopart. Res.; v. 15; p. 1739; 2013.

## APÊNDICE

J Nanopart Res (2013) 15:1739  
 DOI 10.1007/s11051-013-1739-6

RESEARCH PAPER

## Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem

C. S. Clemente · V. G. P. Ribeiro · J. E. A. Sousa ·  
 F. J. N. Maia · A. C. H. Barreto · N. F. Andrade ·  
 J. C. Denardin · G. Mele · L. Carbone · S. E. Mazzetto ·  
 P. B. A. Fechine

Received: 31 January 2013 / Accepted: 19 May 2013  
 © Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

**Abstract** Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with average size approximately 11 nm were first oleic acid coated to interact with the *meso*-porphyrin derivative from CNSL. This procedure produced a novel superparamagnetic fluorescent nanosystem (SFN) linked by van der Waals interactions. This system was characterized by transmission electron microscope, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, magnetic measurements, UV–Vis absorption, and fluorescence emission measurements. These results showed that SFN has good thermal stability, excellent magnetization, and nanosized dimensions (~13 nm). It exhibited emission peaks at 668 and 725 nm with a maximum emission at 467 nm of excitation wavelength. The type of interaction between porphyrin and magnetic nanoparticles allowed to obtain a material

with interesting optical properties which might be used as an imaging agent for contrast in cells as well as heterogeneous photocatalysis.

**Keywords** Fluorescent nanosystem · Magnetic nanoparticles · Cardanol · Porphyrin

### Introduction

Magnetic and fluorescent nanomaterials are of immense importance in the biomedicine field (Corr et al. 2005). In particular, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles have been intensively investigated due to their interesting magnetic properties and as plausible applicative candidate in the drug delivery, magnetic hyperthermia,

C. S. Clemente · V. G. P. Ribeiro · J. E. A. Sousa ·  
 F. J. N. Maia · A. C. H. Barreto · S. E. Mazzetto  
 Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos  
 (LPT), Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici,  
 Fortaleza, CE 60455-900, Brazil

A. C. H. Barreto · P. B. A. Fechine (✉)  
 Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMAT),  
 Departamento de Química Analítica e Físico-Química,  
 Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici,  
 CP 12100, Fortaleza, CE CEP 60451-970, Brazil  
 e-mail: fechine@ufc.br

N. F. Andrade  
 Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,  
 P.O. Box 6030, Fortaleza, CE CEP 60455-900, Brazil

J. C. Denardin  
 Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile  
 (USACH), Av. Ecuador 3493, Santiago, Chile

G. Mele  
 Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università  
 del Salento, Via Arnesano, 73100 Lecce, Italy

L. Carbone  
 NNL, Istituto Nanoscienze UOS Lecce, Via Arnesano 16,  
 73100 Lecce, Italy

Published online: 26 May 2013

 Springer



## Magnetic nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid

V. G. P. Ribeiro · A. C. H. Barreto ·  
J. C. Denardin · Giuseppe Mele · L. Carbone ·  
S. E. Mazzetto · E. M. B. Sousa · P. B. A. Fechine

Received: 21 January 2013 / Accepted: 24 May 2013  
© Springer Science+Business Media New York 2013

**Abstract** Magnetic nanoparticles functionalized with biomolecules have received special attention due to their various biomedical applications, such as drug delivery and magnetic hyperthermia treatment for cancer. In this study, we present the synthesis and characterization of new nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid. The results showed that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles coated with anacardic acid (AA-MAG) have superparamagnetic behavior and the magnetization is almost equal when compared with the pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . This

coating provides stability by preventing the aggregation nanoparticles without losing its magnetization potential. The AA-MAG demonstrates excellent and fast magneto-temperature response which can be used as high-performance hyperthermia agents.

### Introduction

Due to their physical and chemical properties, magnetic iron oxide nanoparticles are considerably interesting for several biomedical applications as magnetic bioseparation, clinical diagnosis and therapy, detection of biological entities, targeted drug delivery, etc. [1]. For each specific application of the magnetic nanoparticles, different properties are required. They show dimensions in the order of 10 nm rather smaller than a cell (10–100  $\mu\text{m}$ ), for this reason they exhibit a fast response to external magnetic field. This kind of nanoparticle can be coated with functional natural molecules to interact with biotargets of interest [2]. Several synthetic approaches have been developed to produce magnetic nanoparticles as for instance: hydrothermal synthesis, thermal decomposition, template-controlled synthesis, laser-induced pyrolysis and co-precipitation method, the latter being one of the techniques most diffused because of its simplicity and low cost [3, 4].

Nevertheless, due to strong magnetic dipole–dipole interparticle attractions, magnetic nanoparticles tend to aggregate, therefore to prevent particle agglomeration, a surface coating is often performed [5]. The coating or functionalization has also been the purpose to prevent particle oxidation which results in magnetism and dispersibility loss. Hence, it contributes to maintain the stability of the nanoparticles for a long time avoiding agglomeration

V. G. P. Ribeiro · A. C. H. Barreto · S. E. Mazzetto  
Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos—LPT,  
Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza,  
CE 60455-900, Brazil

A. C. H. Barreto · P. B. A. Fechine (✉)  
Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMAT)—  
Departamento de Química Analítica e Físico-Química,  
Universidade Federal do Ceará—UFC, Campus do Pici,  
CP 12100, CEP, Fortaleza, CE 60451-970, Brazil  
e-mail: fechine@ufc.br

J. C. Denardin  
Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile,  
USACH, Av. Ecuador, 3493 Santiago, Chile

G. Mele  
Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del  
Salento, Via Arnesano, 73100 Lecce, Italy

L. Carbone  
Istituto Nanoscienze UOS Lecce—NNL, Via Arnesano 16,  
73100 Lecce, Italy

E. M. B. Sousa  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear—CDTN,  
Serviço de Nanotecnologia—SENAN, Campus da UFMG,  
Belo Horizonte, MG, Brazil

Published online: 08 August 2013

 Springer