



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

CLAUDENILSON DA SILVA CLEMENTE

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS A
PARTIR DA *meso*-PORFIRINA DERIVADA DO LCC**

FORTALEZA

2015

CLAUDENILSON DA SILVA CLEMENTE

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS A
PARTIR DA *MESO*-PORFIRINA DERIVADA DO LCC

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química

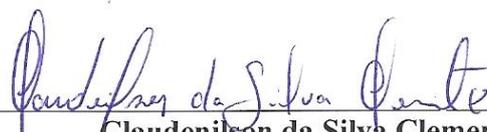
Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

FORTALEZA
2015

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

-
- C563d Clemente, Claudenilson da Silva.
Desenvolvimento e aplicação de sistemas nanoestruturados a partir da meso-porfirina derivada do LCC / Claudenilson da Silva Clemente. – 2015.
92 f. : il. color., ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Química.
Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
1. Cardanol. 2. Líquido da castanha de caju. 3. Química. I. Título.

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

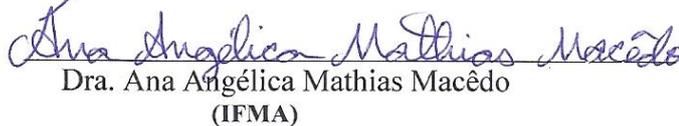


Claudenilson da Silva Clemente

Tese aprovada em: 23/06/2015.



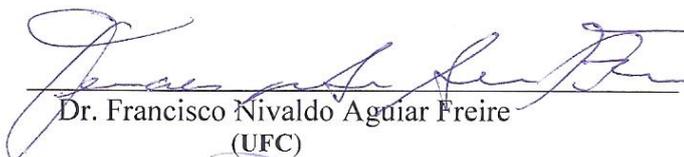
Dra. Selma Elaine Mazzetto
(Orientadora-UFC)



Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo
(IFMA)



Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
(UFC)



Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
(UFC)



Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
(UFC)

À minha mãe Luzanira Clemente da Silva
(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a bolsa de auxílio.

A Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto, pela excelente orientação, amizade e confiança.

Ao Prof. Dr. Diego Lomonaco, pela amizade e valiosas sugestões.

Aos professores participantes da Banca examinadora Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo, Dr. Jackson Rodrigues de Sousa e Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Prof. Dr. Pierre Fachine pela parceria na obtenção dos resultados.

A Viviane Gomes pela amizade e colaboração nas medidas e preparação dos materiais.

A Joyce Ellen pelo bom trabalho na síntese dos materiais.

Ao João Paulo Mota pelas inúmeras vezes que me cedeu um pouco dos materiais que precisei.

Ao Felipe (USP), Bianca e Profa. Dra. Karen (UEPG), Thiago e Wirley pelo trabalho com os filmes de Langmuir.

Aos amigos do laboratório Jonas Maia, Mayara, Sheyliane, Eufrásio, Naiane, Agda, Fernando, Lucas e Milena pela amizade e momentos de descontração.

À minha esposa Marília Abreu pela paciência e por ter ficado sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus irmãos pelo amor que têm por mim, sempre me motivam.

RESUMO

Porfirinas são sistemas muito atrativos para estudos de automontagem graças a sua estrutura base, estabilidade química e térmica, versatilidade sintética e importantes aplicações tecnológicas. Este trabalho tem por finalidade apresentar o desenvolvimento de sistemas automontados da *meso*-porfirina derivada do cardanol, constituinte majoritário do LCC. Foram desenvolvidos filmes finos de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) e aplicado como sensor eletroquímico para prometazina e nanossistemas superparamagnéticos revestidos com a *meso*-porfirina. Os filmes de Langmuir apresentaram área molecular média de 177 \AA^2 , confirmado pelo módulo de compressibilidade. A banda centrada em $\lambda = 700 \text{ nm}$ observados nos filmes suporta a coexistência de monômeros e dímeros semelhantes aos espectros em solução de $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$. A microscopia do ângulo de Brewster mostrou domínios com blocos brilhantes de diferentes tamanhos e formas para a monocamada que desapareceram após o aumento da pressão de superfície. Os espectros de UV-vis dos filmes e FT-IR no modo reflexão dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB) indicaram que as moléculas apresentam orientação preferencial com os planos paralelos à água (no Langmuir) e no substrato (LB). O filme LB de 5 camadas apresentou melhor resposta como eletrodo e foi testado como um sensor de prometazina. As nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 com tamanho médio de 11 nm foram revestidos com uma camada de ácido oleico seguido da *meso*-porfirina produzindo um novo nanossistema superparamagnético fluorescente. Foram obtidos também os sistemas revestidos com porfirinas metaladas com os íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , os quais foram caracterizados por MET, FT-IR, análise termogravimétrica, magnetometria de amostra vibrante, UV-Vis, emissão de fluorescência e microscopia confocal. Os resultados mostraram que os sistemas apresentaram boa estabilidade térmica, comportamento superparamagnético e dimensões nanométricas.

Palavras-chave: Cardanol. *meso*-Porfirina. Langmuir-Blodgett. Nanopartículas superparamagnéticas.

ABSTRACT

Porphyrins are very attractive system to study self-assembly due to its basic structure, chemical and thermal stability, synthetic versatility and important technological applications. This work presents the development of self-assembled systems *meso*-porphyrin derived from cardanol, the major constituent of the LCC. We were developed Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) thin films and superparamagnetic nanosystems coated with *meso*-porphyrin. The Langmuir films showed molecular area mean of the 177 Å² confirmed by compressibility modulus. The 700 nm band observed in the Langmuir films supports the coexistence of monomers and dimers similar to the spectra of the solution (CHCl₃/CH₃COOH). The Brewster angle microscopy measurements showed formation of bright block domains with different sizes and shapes for the monolayer that disappears after surface pressure starts to increase. The UV-vis spectra of the Langmuir films and FTIR reflection of the Langmuir-Blodgett films (LB) indicated that the molecules exhibit preferential orientation with the parallel planes to the water (Langmuir) and in the substrate (LB). The LB film of 5 layers showed better response as electrode and has been tested as a promethazine sensor. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles with an average size of 11 nm were coated with oleic acid layer and a *meso*-porphyrin layer to producing a novel superparamagnetic fluorescent nanosystem. Also were obtained systems coated with *meso*-porphyrins metallated with Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions. The systems were characterized by TEM, FT-IR, TGA, vibrating sample magnetometry, UV-Vis, fluorescence and confocal miscroscopy. The systems showed good thermal stability, excellent magnetization and nanosized dimensions.

Keywords: Cardanol. *meso*-Porphyrin. Langmuir-Blodgett. Superparamagnetic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais constituintes do LCC.....	16
Figura 2 – Representações da deslocalização dos elétrons π de porfirinas.	18
Figura 3 – Estrutura base de uma porfirina com destaque para as posições 5, 10, 15 e 20 ou posições <i>meso</i>	19
Figura 4 – Espectro de absorção na região do UV-Vis característico para <i>meso</i> -porfirina: (A) forma base livre; (B) forma metalada.....	20
Figura 5 – Estrutura da <i>meso</i> -porfirina utilizada neste trabalho: 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina.....	22
Figura 6 – Ilustração de uma cuba de Langmuir com os acessórios necessários para a fabricação do filme de Langmuir e do filme LB.....	23
Figura 7 – Representação esquemática do método da placa de Wilhelmy.....	25
Figura 8 – Representação esquemática das fases de uma monocamada de Langmuir com as diferentes regiões de compressão do filme.....	26
Figura 9 – Estrutura do cloridrato de prometazina (PMTZ).	28
Figura 10 – Comportamento típico dos diferentes tipos de magnetismos dos materiais.....	29
Figura 11 – Ilustração do princípio da microscopia do ângulo de Brewster.....	42
Figura 12 – Isotermas de pressão de superfície e área por molécula para filmes de Langmuir da <i>meso</i> porfirina base livre para diferentes quantidades de material espalhado.....	46
Figura 13 – Isotermas de pressão de superfície versus área por molécula (—) e potencial de superfície versus área por molécula (○) para os filmes de Langmuir da <i>meso</i> -porfirina sobre subfase aquosa a pH 1 a 25°C. A figura inserida no canto superior direito se refere ao módulo de compressibilidade do filme.	47
Figura 14 – Estrutura da <i>meso</i> -(4-tetrapiridil)porfirina (TPyP).....	48
Figura 15 – Isotermas das <i>meso</i> -porfirinas metaladas com íons Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em diferentes condições experimentais: quantidade de material espalhado e subfase em pH 1 e 7.....	49
Figura 16 – Isoterma de pressão de superfície versus área por molécula (—) e absorção Uv-vis in situ a 455 nm (■) para a <i>meso</i> -porfirina sobre subfase aquosa em pH 1 a 25°C.....	51

Figura 17 – Espectros Uv-vis para a <i>meso</i> -porfirina (A) em solução de clorofórmio e em clorofórmio/ácido acético e (B) no filme de Langmuir na pressão se superfície de $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e na pressão de colapso 43 mN/m em subfase a pH 1 e 25°C	52
Figura 18 - Isoterma de pressão de superfície versus área por molécula para o filme de Langmuir usado para obter as imagens por BAM.....	53
Figura 19 – Imagens de BAM para o filme da <i>meso</i> -porfirina	54
Figura 20 – Espectros de absorção UV-vis para filmes LB com 1, 3, 7 e 15 camadas em substrato de quartzo.	57
Figura 21 – Voltamograma cíclico do filme LB de 5 camadas da <i>meso</i> -porfirina sobre substrato de ouro na ausência e na presença de PMTZ $20\mu\text{M}$ em tampão Britton-Robinson pH 6,0 a 100 mV s^{-1}	59
Figura 22 – Voltamograma cíclico do filme LB de 1, 5, 10, 15 camadas da <i>meso</i> -porfirina sobre o substrato de ouro na presença de PMTZ $20\mu\text{M}$ em tampão Britton-Robinson (BR) pH 6,0 a 100 mV s^{-1}	60
Figura 23 – Voltamograma cíclico em tampão BR pH 6 para o filme LB de 5 camadas na presença de PMTZ $20 \mu\text{M}$ variando a velocidade de varredura de 20 a 200 mV/s	62
Figura 24 – Relação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{0.5} (\text{mV s}^{-1})^{0.5}$). para $20 \mu\text{mol/L}$ de PMTZ em meio de tampão BR pH 6,0 sobre eletrodo modificado com o filme LB (5 camadas) obtidos no intervalo de 20 a 200 mV s^{-1}	63
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos para PMTZ em meio de tampão BR pH 6,0 sobre eletrodo modificado com o filme LB (5 camadas) com concentração variando de $2,002 \times 10^{-6}$ a $3,392 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ e potencial de varedura $V= 100 \text{ Mv/s}$	64
Figura 26 – Relação entre a corrente de pico e a concentração de PMTZ obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos de PMTZ em meio de tampão BR pH 6,0 sobre eletrodo modificado com o filme LB (5 camadas) com concentração variando de $2,002 \times 10^{-6}$ a $3,392 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e potencial $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$	65
Figura 27 - Diagrama esquemático de preparação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@meso\text{-P}$: (a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}@\text{AO}$; (c) <i>meso</i> -porfirina; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@meso\text{-P}$;	

(e) a influencia do campo magnético e da radiação UV ($\lambda=254$ nm) sobre uma suspensão de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ em 2-metoxietanol.....	66
Figura 28– Espectros na região do infravermelho em pastilhas de KBr: (a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$; (c) <i>meso</i> -porfirina; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$	69
Figura 29 – Espectros na região do infravermelho em pastilhas de KBr dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com a <i>meso</i> -porfirina metaladas com íons Zn(II), Co(II), Cu(II) e Ni(II).	70
Figura 30 – Perfil de degradação térmica dos sistemas <i>meso</i> -P, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$	72
Figura 31 – Micrografias obtidas por MET: (a) Fe_3O_4 ; (b-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$	73
Figura 32 – Micrografias obtidas por MET dos nanossistemas superparamagnéticos magnéticos revestidos com as porfirinas metaladas. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CoP$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-NiP$ e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-ZnP$	74
Figura 33 – Curvas de magnetização dos sistemas Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$	75
Figura 34 – Curvas de magnetização dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com as porfirinas metaladas com os íons: Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II).	76
Figura 35 – Espectros de absorção na região UV-vis da <i>meso</i> -P em solução de clorofórmio (10^{-6} mol/L) e <i>meso</i> -P e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ em pastilha de KBr.	77
Figura 36 – Espectros de emissão de fluorescência da <i>meso</i> -P em solução de clorofórmio (10^{-6} mol/L) e <i>meso</i> -P e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ na forma de pó.	78
Figura 37 – Mapa de emissão 3D. (A) <i>meso</i> -P em estado sólido e (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ em estado sólido.	80
Figura 38 – Imagens obtidas por microscopia confocal dos sistemas. (A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$, (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-ZnP$, (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CoP$, (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACC	Amêndoas de castanha de caju
AO	Ácido oleico
BAM	Microscopia de ângulo de Brewster
CCD	Cromatografia em camada delgada
DDQ	2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona
DMF	Dimetilformamida
HCl	Ácido clorídrico
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
LB	Filmes de Langmuir-Blodgett
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
<i>meso-CoP</i>	<i>meso</i> -porifinametalaada com íon Co(II)
<i>meso-CuP</i>	<i>meso</i> -porifinametalaada com íon Cu(II)
<i>meso-NiP</i>	<i>meso</i> -porifinametalaada com íon Ni(II)
<i>meso-P</i>	<i>meso</i> -porfirina base livre
<i>meso-ZnP</i>	<i>meso</i> -porfirina metalada com íon Zn(II)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PMTZ	Cloridrato de Prometazina
RPM	Rotação por minuto.
TPyP	<i>meso</i> -(4-tetrafenil)porfirina
UV-vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	LCC	15
1.2	Porfirinas e Metaloporfirinas – estrutura, síntese e propriedades.....	17
1.3	Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).....	22
1.4	Nanopartículas magnéticas.....	28
1.4.1	<i>Revestimento da superfície de nanopartículas magnéticas.....</i>	<i>30</i>
2	OBJETIVOS.....	33
2.1	Geral	33
2.2	Específicos	33
3	MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1	Material.....	34
3.2	Sínteses.....	34
3.2.1	<i>Síntese do Composto 1: 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno.....</i>	<i>34</i>
3.2.2	<i>Síntese do composto 2: 4-[2-(3-n-pendacilfenoxi)-etoxi]-benzal- deido.....</i>	<i>35</i>
3.2.3	<i>Síntese da meso-porfirina: 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)- etoxi)-fenil]porfirina.....</i>	<i>36</i>
3.2.4	<i>Obtenção dos derivados metalados da meso-porfirina com os íons, Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).</i>	<i>38</i>
3.3	Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).....	39
3.3.1	<i>Obtenção dos filmes de Langmuir e LB.....</i>	<i>39</i>
3.3.2	<i>Espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-vis)</i>	<i>40</i>
3.3.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....</i>	<i>41</i>
3.3.4	<i>Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM).....</i>	<i>41</i>
3.3.5	<i>Medidas eletroquímicas.....</i>	<i>43</i>
3.4	Nanossistema superparamagnético fluorescente (Fe ₃ O ₄ @AO@meso-P)	43
3.4.1	<i>Preparação do nanossistema Fe₃O₄@AO@meso-P.....</i>	<i>43</i>
3.4.2	<i>Espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-vis)</i>	<i>44</i>
3.4.3	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....</i>	<i>44</i>
3.4.4	<i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	<i>44</i>

3.4.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	45
3.4.6	<i>Magnetometria de amostra vibrante (MAV)</i>	45
3.4.7	<i>Medidas de luminescência</i>	45
3.4.8	<i>Microscopia Confocal</i>	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett	46
4.1.1	<i>Isotermas de pressão (π) e de potencial (v) de superfície do filme de Langmuir</i>	46
4.1.2	<i>Isoterma de pressão de superfície e UV-vis in situ</i>	50
4.1.3	<i>Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM)</i>	53
4.1.4	<i>Caracterização espectroscópica dos Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)</i>	56
4.1.5	<i>Caracterização eletroquímica e aplicação como sensor para cloridrato de prometazina</i>	59
4.2	Nanossistema superparamagnético ($Fe_3O_4@AO@meso-P$)	66
4.2.1	<i>Síntese do nanossistema $Fe_3O_4@AO@meso-P$</i>	66
4.2.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IV)</i>	68
4.2.3	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	71
4.2.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	73
4.2.5	<i>Magnetometria de amostra vibrante (MAV)</i>	75
4.2.6	<i>Propriedades ópticas</i>	77
4.2.7	<i>Microscopia Confocal</i>	81
5	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE A – ARTIGO: FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT DA meso-PORFIRINA	92
	APÊNDICE B – ARTIGO: NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS REVESTIDAS COM A meso-PORFIRINA	93

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma busca crescente por fontes de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, associada a um aumento na necessidade de reaproveitamento de subprodutos indesejados, com o objetivo de transformá-los em produtos mais sofisticados e de maior valor agregado. Nesse contexto, o parque industrial do agronegócio brasileiro surge como uma fonte inesgotável dessas matérias-primas naturais, renováveis e abundantes, classificadas dentro do conceito da “Química Verde”.

Pesquisas que explorem essa temática são relevantes por envolverem a criação de novas metodologias e o desenvolvimento de tecnologias voltadas ao aprimoramento de aplicações industriais, culminando no desenvolvimento de novos produtos e processos que contribuam para a inserção do país no cenário internacional atual, gerando divisas e transferência de tecnologias.

O agronegócio do caju é um dos segmentos industriais mais rentáveis no nordeste brasileiro. Todas as empresas de beneficiamento de Amêndoas de Castanha de Caju (ACC) estão localizadas nessa região, o que gera divisas e muitos empregos diretos e indiretos todos os anos. No entanto, o processo de obtenção das amêndoas gera um subproduto conhecido como Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), o qual possui um baixíssimo valor de mercado, sem aproveitamento eficaz, com uma produção de aproximadamente 75 mil toneladas por ano.

O LCC é uma rica fonte de compostos fenólicos de origem natural, o que o torna quimicamente valioso. Assim, estudos que visem seu aproveitamento são de extrema importância tanto para o desenvolvimento científico como também para o tecnológico (novos materiais), social (geração de empregos), econômico (valorização de um produto regional) e ambiental (reaproveitamento de subproduto industrial).

Compostos fenólicos podem sofrer uma grande variedade de reações químicas e, conseqüentemente, permitem a obtenção de numerosos compostos. Diante disto, a principal vertente deste trabalho foi à obtenção de uma *meso*-porfirina derivada de um dos constituintes do LCC, com a finalidade de aproveitar esse subproduto âmbito da química fina, através do desenvolvimento de um produto com grande potencial de aplicação.

Porfirinas são sistemas de grande interesse por parte da comunidade científica por apresentarem propriedades físicas e químicas extremamente interessantes, em processos metabólicos essenciais na manutenção da vida na terra, com destaque para a clorofila (fotossíntese), hemoglobina (transporte e armazenamento de oxigênio) e o citocromo c (atividade enzimática). Uma das peculiaridades mais importante destes sistemas é sua capacidade de sofrer um vasto número de transformações químicas que promovem propriedades exclusivas e, por isso, possuem uma grande variedade de aplicações.

1.1 LCC

Fundamentalmente, é preciso buscar alternativas que evitem ou diminuam a produção de resíduos em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento apenas no final da linha de produção, quando ele ocorre, este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de Química Verde, Química Limpa, Química Ambientalmente Benigna ou ainda Química Auto-Sustentável (GRAEDEL, 2001).

Química Verde pode ser definida como o desenho, o desenvolvimento e a implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (HORVÁTH; ANASTAS, 2007). Este conceito, que pode ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com uma indústria química bastante desenvolvida e que apresenta controle rigoroso na emissão de seus poluentes, e vem gradativamente sendo incorporado ao meio acadêmico.

Produtos derivados de fontes renováveis ou recicláveis devem ser utilizados, em sua totalidade, sempre que possível, na tentativa de minimizar a geração de uma grande quantidade de subprodutos indesejados. Tem-se intensificado as pesquisas no sentido da obtenção de derivados de materiais renováveis, dentre eles vem se destacando o *Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)* ou *Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)* como é conhecido internacionalmente.

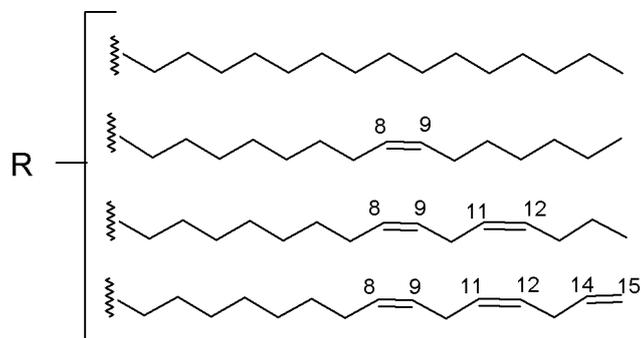
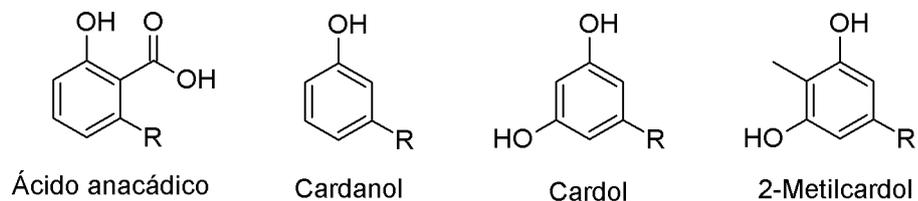
A indústria de beneficiamento das ACC é um seguimento industrial que apresenta grande potencial econômico para o Brasil, principalmente na região

Nordeste. Nesse contexto, o Ceará aparece como o maior detentor das instalações industriais deste setor. A castanha de caju detém o segundo lugar no *ranking* das exportações cearenses. O setor é responsável por gerar 120 mil empregos no campo e mais 18 mil na indústria, mesmo na época que não há produção no campo (PEIXOTO, 2015).

Apesar dos benefícios econômicos, a agroindústria do caju apresenta alguns problemas. O LCC gerado durante o processo de obtenção das amêndoas de castanha de caju, com produção anual de aproximadamente 75 mil toneladas, é o maior deles. Mesmo classificado como subproduto, o LCC, é uma das maiores fontes de lipídeos fenólicos de origem natural (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

O LCC natural é obtido por extração por solvente ou prensagem a frio das cascas das castanhas e, é constituído por uma mistura de ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol, os quais apresentam cadeias alquílicas compostas de 15 átomos de carbono na posição *meta* do anel aromático, podendo ter de 0 a 3 insaturações, nas posições 8, 11 e 14 respectivamente, Figura 1.

Figura 1– Principais constituintes do LCC



Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo industrial de obtenção das amêndoas das castanhas, realizado a altas temperaturas, produz o chamado LCC técnico o qual possui o cardanol como principal constituinte, produzido pela descarboxilação do ácido

anacárdico, o principal constituinte do óleo natural. Mas, possui também pequenas quantidades de cardol e 2-metilcardol.

Vários trabalhos apresentam produtos obtidos pela transformação dos constituintes do LCC, por exemplo, aditivos antioxidantes (MAIA *et al.*, 2015) e biocompositos (COSTA Jr. *et al.*, 2014). O trabalho de revisão apresentado por Balachandran *et al.* (2013) apresenta uma grande variedade de nanossistemas desenvolvidos a partir do cardanol, com destaque para: nanotubos, nanofibras, géis automontados, surfactantes, cristais líquidos, revestimentos antibacterianos e filmes nanocompósitos independentes, nano/micro estruturas anfifílicas baseadas no cardanol como moldes na síntese inorgânica. De forma geral, o trabalho destaca a riqueza e a diversidade de nanomateriais automontados e apresenta novas classes de sistemas funcionais anfifílicos do cardanol obtidos através de diferentes técnicas de obtenção de estruturas automontadas.

O LCC também foi fonte de material de partida em trabalhos de síntese e aplicação de macromoléculas, *meso*-porfirinas, com cadeias laterais derivadas do cardanol, dentre eles os trabalhos de Attanasi *et al.* (2004), Puangmalee, Petsom e Thamyongkit (2009), Mele *et al.* (2009), Guo *et al.* (2006), Mele *et al.* (2004), dentre outros.

1.2 Porfirinas e Metaloporfirinas – estrutura, síntese e propriedades.

Porfirina e seus derivados metalados (metaloporfirinas – íon metálico coordenado na cavidade central da porfirina), pertencem a uma classe de moléculas de origem natural ou sintética, de colorido intenso (do vermelho ao roxo), que atuam na natureza nos processos metabólicos essenciais à manutenção da vida na terra. Estas moléculas são os centros ativos da clorofila (fotossíntese), hemoglobina (transporte e armazenamento de oxigênio) e do citocromo (atividade enzimática). Por fazerem parte do metabolismo dos mais variados organismos vivos tanto no reino animal quanto vegetal, são encontradas, inclusive, em óleos minerais oriundos da degradação destes organismos (OLIJARE *et al.*, 2007).

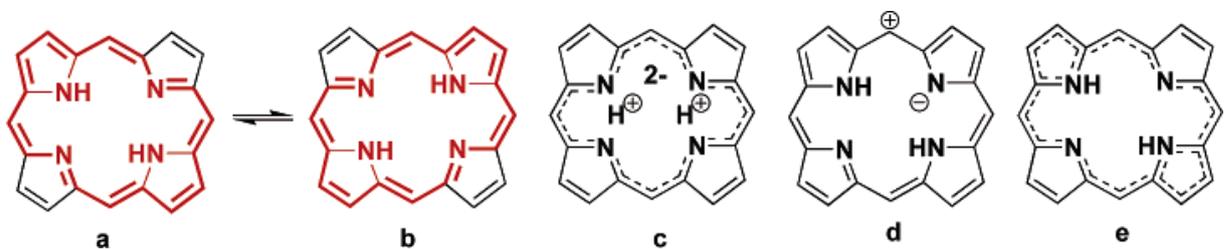
Os primeiros registros de trabalhos envolvendo porfirinas datam do ano de 1840, com o tratamento químico da hemoglobina com ácido sulfúrico concentrado. Em 1867, Thudichum purificou e cristalizou "hematina livre de ferro" (composto obtido da hemoglobina pela remoção da parte proteica e oxidação do átomo

de ferro) e em 1879 Hoppe-Seyler estudaram a "clorofila porfirina" a qual chamaram de filoporfirina (*phylloporphyrin*) e descobriram suas propriedades fluorescentes (WILTH, 1980).

A característica comum desta classe de moléculas é determinada por sua estrutura básica, composta por um anel macrocíclico heterocíclico aromático com quatro subunidades do pirrol ligadas nos lados opostos (posições α) por grupamentos CH como ponte, formando um extensivo sistema de 20 elétrons π sendo 18 elétrons deslocalizados. Porfirinas base livre possuem também dois átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio opostos das unidades pirrônicas, mas, à temperatura ambiente, sofrem tautomerização (presença de isomeria funcional pela troca de posições dos átomos de hidrogênio entre dois pares de nitrogênio opostos).

A Figura 2 ilustra um modelo para a deslocalização dos elétrons do anel porfirínico com destaque para as formas tautoméricas **a** e **b** (ZHU; SILVERMAN, 2007).

Figura 2– Representações da deslocalização dos elétrons π de porfirinas.



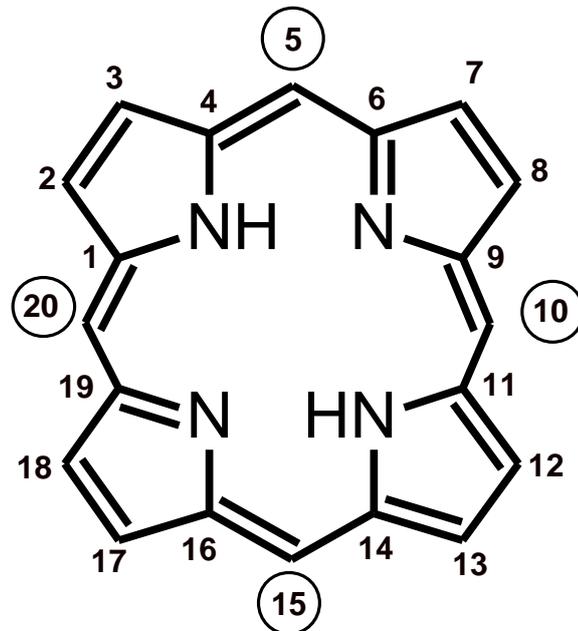
Fonte: ZHU e SILVERMAN, 2007.

A Figura 3 ilustra a estrutura base de uma porfirina e a nomenclatura de suas posições. Os carbonos 5, 10, 15 e 20 são denominados de posições *meso*; os carbonos 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 são os β -pirrônicas e os carbonos restantes 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 e 19 são os α . A estrutura, por si só, permite uma grande possibilidade de modificações – uma grande variedade de substituintes podem ser ligados às posições β -pirrônicas ou aos carbonos das *meso*-posições.

Os átomos de nitrogênio no interior da cavidade central são posicionados para incorporar uma ampla variedade de metais em um arranjo tetracoordenado. É possível adicionar outros ligantes ao átomo metálico, os quais promoveram aumento

do número de coordenação, modificação da configuração eletrônica, do estado de oxidação e mudanças nos estado de spin do íon metálico central.

Figura 3 – Estrutura base de uma porfirina com destaque para as posições 5, 10, 15 e 20 ou posições *meso*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Porfirinas podem ser sintetizadas de formas variadas, com diferentes substituintes nas posições *meso* e β do anel macrocíclico. Durante anos, vários métodos foram desenvolvidos e aprimorados para sua obtenção. Um dos trabalhos pioneiros foi o de Rothmund (1936), o qual realizou a condensação do benzaldeído e pirrol em piridina a altas temperaturas. Posteriormente, Adler *et al.* (1967) utilizou o método do ácido propiônico ou acético na condensação de aldeídos e pirrol, porém, nesse caso, os resultados mostraram que nem todas as condensações foram bem sucedidas.

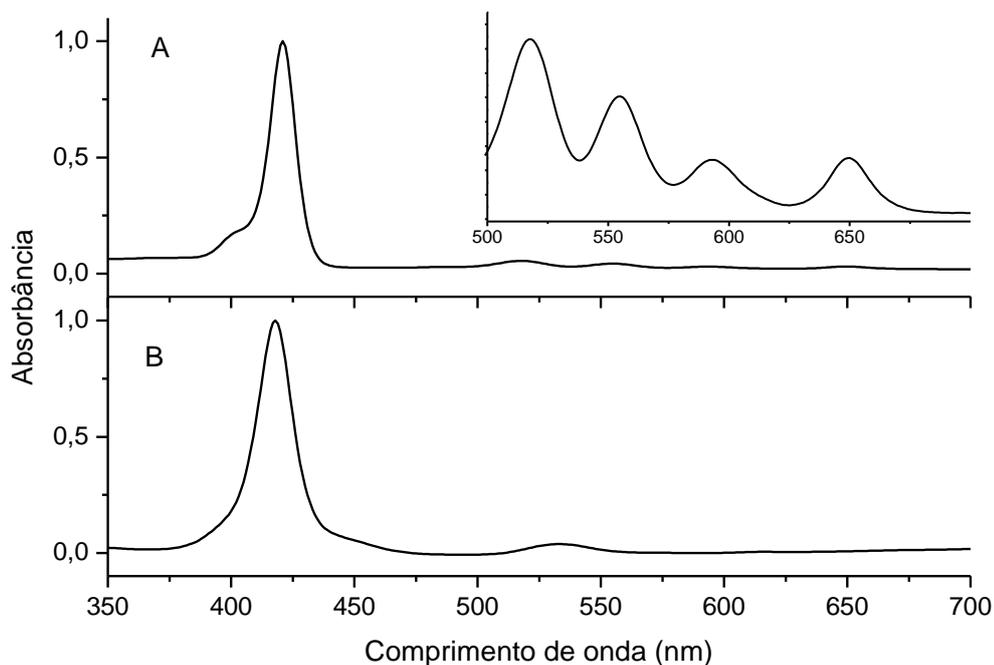
Lindsey e colaboradores (1994) utilizaram $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (trifluoreto de boro eterato) como catalisador na formação do porfirinogênio, seguido da oxidação pelo DDQ (2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona) para formação de porfirina. Este método solucionou algumas limitações de rendimento do método de Adler. Outros procedimentos inovadores também foram descritos, como o emprego de sais de metais de transição como catalisadores (GRADILLAS *et al.*, 1995), N-tosil iminas na presença de catalisador metálico (TEPELLI; UNALEROGLU, 2009) e o método

apresentado no trabalho de Bornar-Law (1996), o qual apresenta a síntese de porfirinas em meio micelar.

As metodologias de inserção de íons metálicos ao centro do macrociclo também são bastante variadas. A literatura apresenta um grande número de trabalhos descrevendo a obtenção de diferentes metaloporfirinas. Essas metodologias são quase sempre adaptadas às propriedades intrínsecas da porfirina (principalmente a solubilidade e o tipo de cadeias laterais) e do íon metálico de interesse (o tipo de sal metálico utilizado na reação de metalação – cloretos, acetatos, sulfatos, etc.), o que muitas vezes exigem o uso de atmosfera inerte, proteção da luz, solventes específicos, controle da temperatura, uso ou restrição de agentes redutores e oxidantes no meio reacional, fontes de ligantes auxiliares, etc. Estes parâmetros podem interferir na reação através da formação de complexos mais estáveis, modificação na estrutura da porfirina durante a reação, tempos de reações muito longos (limitações cinéticas) e baixos rendimentos.

Uma das grandes peculiaridades das porfirinas está no seu espectro de absorção óptica que apresenta um conjunto de bandas bem características na região visível (400–700 nm) do espectro eletromagnético, Figura 4.

Figura 4 – Espectro de absorção na região do UV-Vis característico para *meso*-porfirina: (A) forma base livre; (B) forma metalada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Seus espectros são compostos por uma banda intensa (coeficiente de extinção molar maior que 200.000) em torno de 400 nm, denominada de banda “Soret”, seguida de um conjunto de bandas de baixa intensidade, bandas “Q”, em regiões de maiores comprimentos de onda (500 a 700 nm), Figura 4A. A inserção do íon metálico central modifica o espectro eletrônico das porfirinas, principalmente no que se refere ao número de bandas Q, como apresento na Figura 4B.

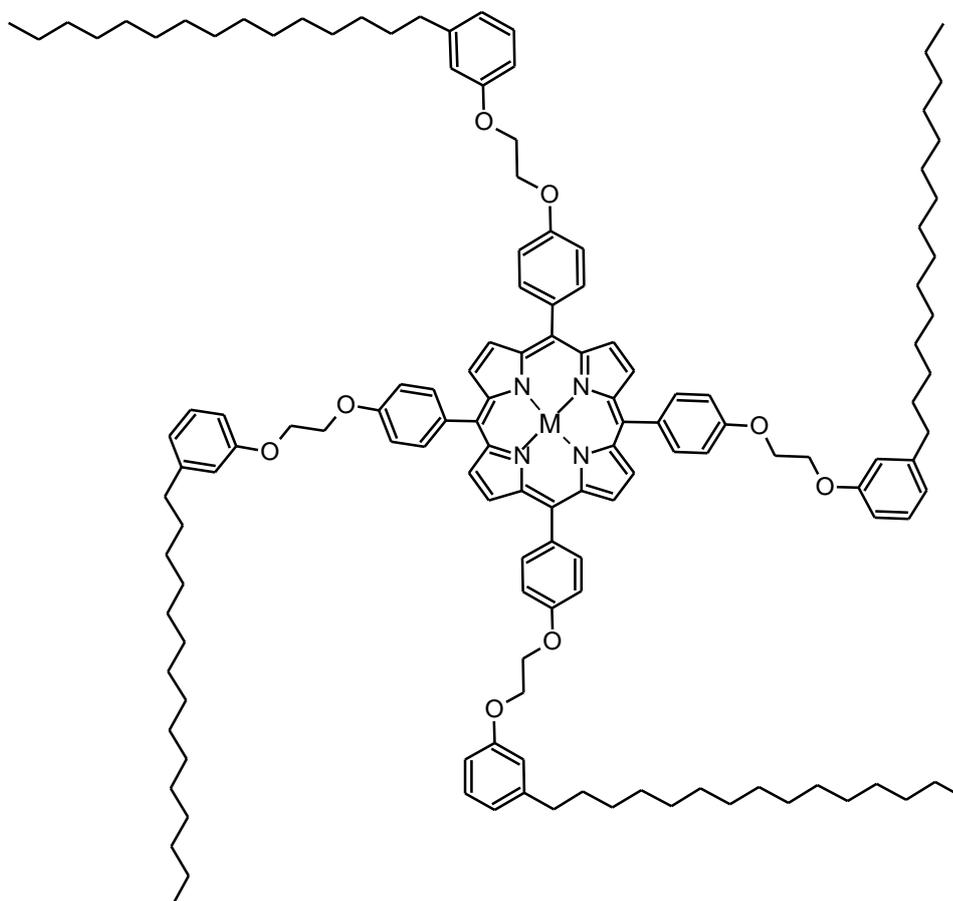
Esta variação espectral está diretamente relacionada à mudança na simetria molecular sofrida após a coordenação do íon metálico central. O modelo dos quatro orbitais de fronteira de Gouterman (1961) considera a porfirina base livre com simetria D_{2h} e as metaloporfirinas e porfirinas diprotonadas com simetria D_{4h} . Com este modelo é possível justificar a diminuição do número de bandas espectrais das porfirinas após a metalação. Isto é, com a inserção do íon metálico central ocorre o aumento da simetria de D_{2h} para D_{4h} o que provoca uma diminuição do número de bandas.

De uma forma geral, variações nos substituintes periféricos do anel porfirínico, protonação dos dois átomos de nitrogênio centrais ou inserção de um centro metálico na cavidade da porfirina acarretam em alterações no número de bandas, na intensidade e nos comprimento de onda dessas absorções, tornando-se um termômetro bastante eficaz na determinação das características particulares das porfirinas ou das metaloporfirinas, permitindo adaptar estas estruturas para uma variedade de aplicações.

Por estarem incluídas em um grupo de moléculas que apresentam atividades biológicas essenciais, as porfirinas e seus análogos metalados têm sido alvo de muitos estudos e variadas aplicações como: terapia fotodinâmica (PARK; NA, 2013), nanotubos (BASSIOUK *et al.*, 2013), sensores (LVOVA; DI NATALE; PAOLESSE, 2013) e catalisadores (HAJIMOHAMMADI *et al.*, 2011).

Considerando o exposto, a proposta deste trabalho foi a preparação de uma *meso*-porfirinae seus derivados metalados com os íons Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), com cadeias laterais derivadas do cardanol, Figura 5. Estas estruturas foram empregadas na obtenção de filmes automontados obtidos pela técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett e aplicados como sensor eletroquímico para cloridrato prometazina e, na preparação de nanossistemas superparamagnéticos revestidos com a *meso*-porfirina.

Figura 5 – Estrutura da *meso*-porfirina utilizada neste trabalho: 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina.



M= 2H (base livre), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II).

Fonte: Elaborada pelo autor

1.3 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

Filmes ultrafinos automontados de moléculas orgânicas foram primeiramente obtidos por Inving Langmuir no início do século XX (LANGMUIR, 1917), posteriormente Katharine B. Blodgett (BLODGETT, 1935) desenvolveu técnicas de transferência destes filmes para substratos sólidos.

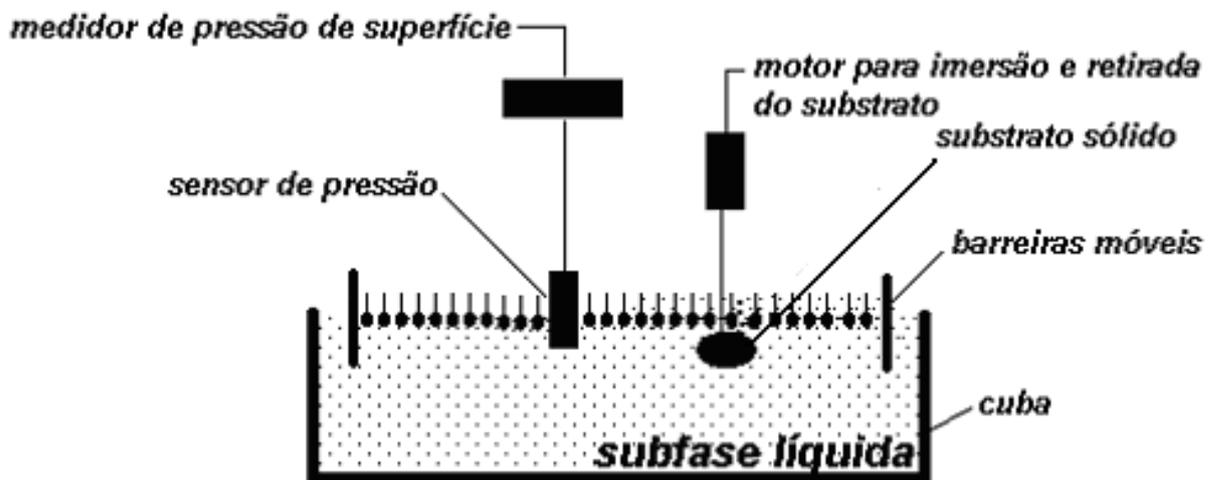
Os filmes de Langmuir são obtidos espalhando uma pequena quantidade da substância de interesse, dissolvida em um solvente apolar e volátil, sobre uma superfície de água ultrapura contida em uma cuba, conhecida como cuba de Langmuir. A cuba, geralmente tem forma retangular, é fabricada de Teflon (politetrafluoroetileno) e pode possuir diferentes tamanhos.

Após a solução ser espalhada, o solvente volátil evapora e as moléculas de interesse na preparação do filme permanecem sobre a subfase. Em seguida, são comprimidas com uma (ou duas, dependendo do modelo da cuba) barreira móvel. À medida que a(s) barreira(s) móvel(is) se aproxima(m), as moléculas passam a interagir progressivamente e se auto-organizam de modo a ocupar a área disponível.

Com a compressão, um filme molecular é formado e as moléculas adquirem a conformação mais estável, ou seja, sua porção hidrofílica (cabeça) interage com a superfície da água, enquanto que sua parte hidrofóbica (cauda) é projetada acima dela. Com o controle adequado da técnica, os filmes podem adquirir a espessura de uma molécula (monocamada), para isto controla-se a área superficial disponível e a quantidade de material espalhado.

A Figura 6 mostra uma ilustração de uma cuba de Langmuir com seus acessórios. A cuba é dotada de um sistema de compressão (barreiras móveis), o qual pressiona horizontalmente as moléculas dispersas, até que uma camada compacta seja formada.

Figura 6 – Ilustração de uma cuba de Langmuir com os acessórios necessários para a fabricação do filme de Langmuir e do filme LB.



Fonte: FERREIRA *et al.*(2005)

A cuba pode conter outros acessórios necessários para acompanhar a formação e a caracterização do filme, como por exemplo, um medidor de pressão e de potencial de superfície, espectrofotômetro UV-vis e/ou infravermelho e microscópios.

O filme depositado sobre um substrato sólido é chamado de filme de Langmuir-Blodgett (LB). O número de camadas do filme LB pode ser controlado por imersões e emersões sucessivas do substrato na subfase, utilizando um motor para imersão e retirado, Figura 6. Conforme a natureza da superfície do substrato (hidrofílica ou hidrofóbica), e o tipo de material empregado para formar a monocamada, filmes de diferentes tipos podem ser obtidos.

Tradicionalmente os materiais empregados na produção de filmes de Langmuir e LB são anfifílicos como ácidos graxos, alcoóis e fosfolipídios, os quais possuem uma região hidrofílica e outra hidrofóbica bem definida. No entanto, macromoléculas como porfirinas, as quais não possuem, necessariamente, regiões hidrofílicas e hidrofóbicas bem distintas, mas que possuem enorme potencial para variadas aplicações são bastante interessantes na obtenção de filmes moleculares.

Toda via, a produção dos filmes de macromoléculas nem sempre é trivial e algumas variáveis, como, a velocidade de compressão das barreiras e de transferência do filme, o pH da subfase, a concentração da solução, o tipo de solvente (as vezes misturas em proporções bem definidas) usado na preparação da solução, a temperatura e a força iônica da subfase, dentre outras, devem ser cuidadosamente estudadas para preparar filmes de elevada organização estrutural.

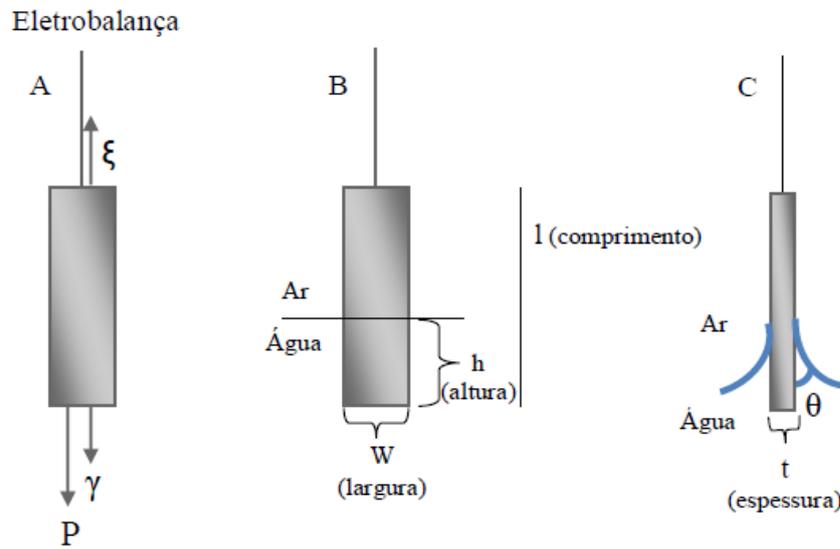
A formação dos filmes é acompanhada por técnicas de caracterização *in situ* que permitem monitorar os filmes de Langmuir durante as várias etapas de automontagem sofridas pelas moléculas sobre a subfase. Algumas delas são:

1) Medida da pressão de superfície (π) – Geralmente a pressão de superfície é medida pelo método da placa de Wilhelmy, que consiste de uma pequena placa de papel, vidro ou outro material, imerso perpendicularmente na superfície da água, Figura 7.

A força sobre a placa, devido adsorção das moléculas de água ou de outras espécies na superfície, é medida por um tensiômetro ou uma eletrobalança e é usada pra calcular a tensão superficial. Na Figura 7A, estão representadas as forças que atuam sobre a placa como o empuxo (ξ), a tensão de superfície (γ) e a força peso (P).

Na Figura 7B estão representadas a interface ar/água, a largura (W), a altura imersa (h) e o comprimento (l) da placa. A figura 7C apresenta a espessura da placa (t) e o ângulo formado pelo menisco da subfase com a placa (θ).

Figura 7 – Representação esquemática do método da placa de Wilhelmy.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A pressão de superfície (π) é definida como a diferença de tensão superficial ($\Delta\gamma$) entre a subfase aquosa pura (γ_0) e subfase com a monocamada (γ), dada pela Equação 1:

$$\pi = -\Delta\gamma = \frac{-\Delta F}{2 \cdot w \cdot t \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Considerando que a água molha completamente a placa, ou seja, não há formação de menisco $\theta = 0$, logo $\cos \theta = 1$, e que $W \gg t$, tem-se que a Equação 1 fica simplificada, Equação 2.

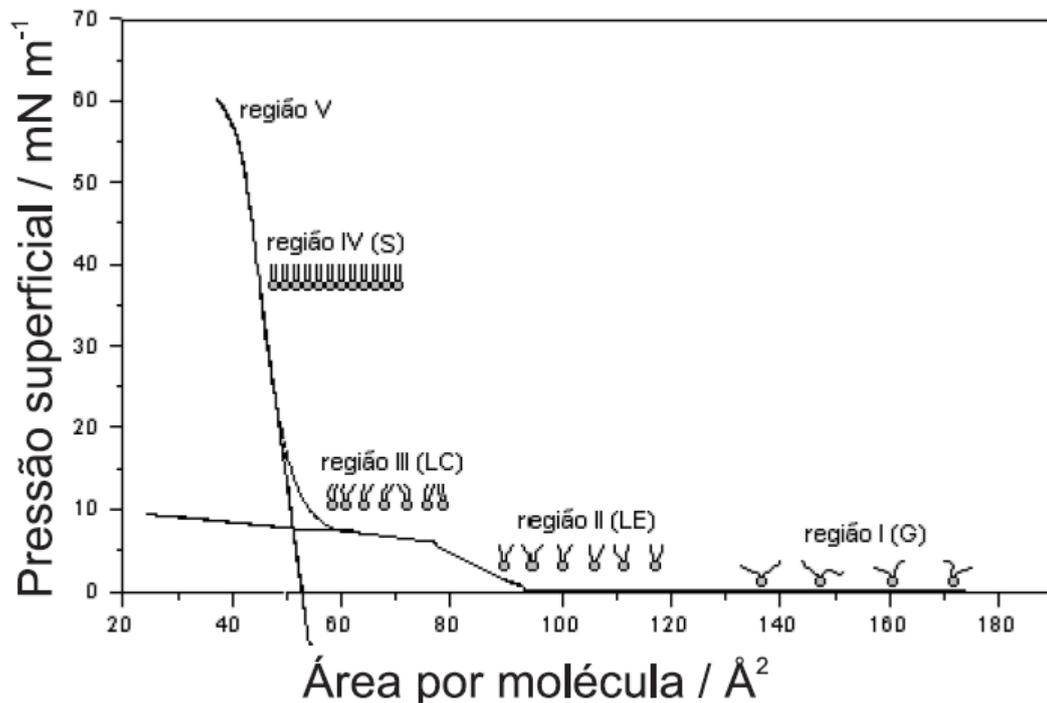
$$\pi = -\Delta\gamma = \frac{-\Delta F}{2 \cdot w} \quad (2)$$

A equação 2 mostra que a determinação da pressão de superfície é dependente da largura da placa. Desta forma, para se obter medidas de pressão de superfície reprodutíveis é necessário que durante o experimento sejam usadas placas de tamanhos idênticos. Os dados de pressão de superfície e de área por molécula (A), determinados a temperatura constante, quando grafados, geram uma isoterma de Langmuir.

A Figura 8 apresenta uma curva de pressão de superfície *versus* área por molécula com as várias fases apresentadas pelo filme sobre a subfase. Para grandes áreas superficiais, as moléculas encontram-se na fase gasosa (G), **região I**. À medida que o filme é comprimido, as moléculas se aproximam umas das outras e a área por molécula diminui, dando origem à fase líquida (L), que dependendo da molécula e do grau de proximidade delas pode ser líquido-expandida (LE) e/ou a líquido-condensada (LC), **regiões II e III**, respectivamente.

Na fase condensada ou sólida (S), **região IV**, as moléculas estão empacotadas formando a monocamada e corresponde a fase de maior organização e estabilidade do filme. A **região V** corresponde ao colapso, e a monocamada dar lugar a agregados, formação de bicamadas e multicamadas, ou dependendo das moléculas dissolução na subfase (PAVINATO, 2010; FERREIRA, *et al.*, 2005).

Figura 8 – Representação esquemática das fases de uma monocamada de Langmuir com as diferentes regiões de compressão do filme.



Fonte: FERREIRA *et al.*(2005)

2) Medida do potencial de superfície (ΔV) - É a medida da diferença de potencial (ΔV) entre a superfície recoberta com o filme (V) e a subfase pura (V_0). O potencial de superfície surge devido à assimetria da distribuição de elétrons sobre a superfície. O potencial de superfície em filmes de Langmuir pode ser medido usando

uma prova de Kelvin ou prova do capacitor vibrante. Nesta técnica, uma das placas do capacitor vibra acima da superfície da água e a outra é a própria superfície da água. Esta última serve como referência, cujo potencial é determinado por uma placa metálica de aço inoxidável imersa na subfase.

A diferença de potencial (ΔV) surge devido à presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme ou da dupla camada formada na interface filme/água. O sinal do potencial é medido continuamente ao longo da compressão da monocamada em temperatura constante, e desta forma as curvas de potencial de superfícies *versus* área por molécula são chamadas de isotermas de potencial de superfície (PAVINATO, 2010; FERREIRA, *et al.*, 2005)

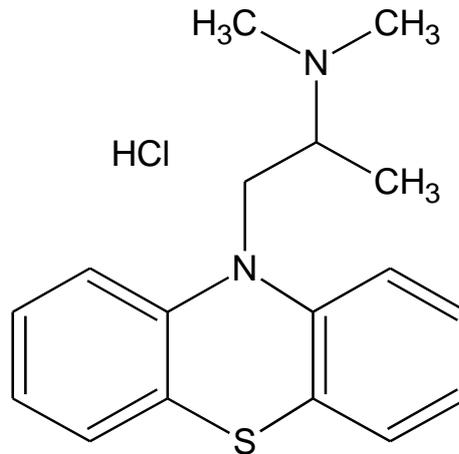
Outras técnicas de caracterização de filmes de Langmuir são a espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do ultravioleta-visível (UV-vis), microscopia no ângulo de Brewster, microscopia de fluorescência, difração de raios X e o espalhamento de raios X e de nêutrons.

Neste trabalho foram preparados filmes automontados de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) utilizando a *meso*-porfirina de cadeias laterais derivadas do cardanol. Estes filmes foram aplicados como sensor eletroquímico para o cloridrato de prometazina.

Prometazina (PMTZ), Figura 9, é um derivado pertencente à classe das fenotiazinas, um grupo de medicamentos usados na medicina humana e veterinária. Os derivados das fenotiazinas são drogas que atuam como anti-histamínico, sedativos, antialérgicos, antieméticos (contra enjoo, náuseas e vômitos provocados por movimentos ou entorpecentes), antipsicóticos, neurolépticos, antiparkinson, analgésicos, anestésicos locais, contra efeitos anestésicos em pré-operatórios, etc. Além disso, é usada para tratamentos, de enxaqueca, quimioterapia contra câncer e durante procedimentos de parto (BLANKERT *et al.*, 2005; JO *et al.*, 2009; Ni, 2001).

Devido as suas variadas indicações médicas, a prometazina está incluída no RENAME – Relação Nacional de Medicamentos Essenciais – a lista dos medicamentos para combater as doenças mais comuns que atingem a população brasileira e que são fornecidos pelo sistema público de saúde. (BRASIL, 2015).

Figura 9 – Estrutura do cloridrato de prometazina (PMTZ).



Fonte: Elaborada pelo autor

1.4 Nanopartículas magnéticas

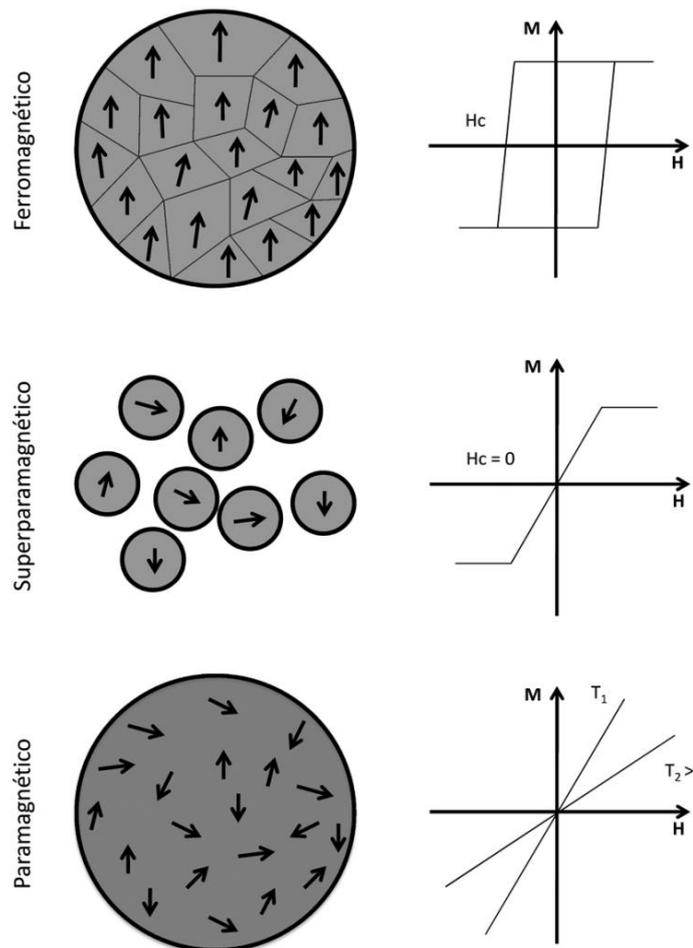
Nanopartículas são estruturas de dimensões entre 0,1 e 100 nm. Trabalhos nesta escala permitem compreender e manipular a matéria em seus níveis mais fundamentais: o átomo e as moléculas. Estudos de manipulação de partículas na escala nanométrica deram origem ao termo *nanociência*, a qual se tornou um ramo da ciência multidisciplinar e que serve de ferramenta para diferentes áreas de pesquisa e na produção de diversos tipos de materiais nanoestruturados: polímeros, nanopartículas magnéticas, nanotubos, nanofibras, dentre outros. Estes materiais apresentam propriedades químicas e físicas distintas dos demais de tamanhos macroscópicos, em função dos efeitos quânticos do tamanho e da grande área superficial que apresentam.

Em geral, os materiais apresentam três tipos mais comuns de magnetismo, dependendo do tipo de efeito que eles sofrem em decorrência da aplicação de um campo magnético externo, são eles: o *diamagnetismo* – o material não apresenta dipolos magnéticos na ausência do campo magnético, mas pela sua aplicação surgem dipolos magnéticos muito fracos e de sentido contrário ao campo magnético externo aplicado; o *paramagnetismo* – o material possui dipolos magnéticos distribuídos aleatoriamente por toda sua extensão, mas são alinhados e apresentam magnitude do campo magnético induzido maior e no mesmo sentido do campo externo aplicado. Tipicamente a curva de magnetização destes materiais se

apresenta linear e dependente da temperatura; e o *ferromagnetismo* – o material possui dipolos magnéticos orientados e permanentes, mesmo com ausência de campo externo e exercem efeitos de longo alcance.

A Figura 10 apresenta o comportamento típico dos diferentes tipos de magnetismo apresentado por alguns materiais. A magnetização \mathbf{M} é o momento magnético por unidade de volume, \mathbf{H} é o campo magnético externo aplicado sobre o material, \mathbf{H}_c é a Coercividade, definida como capacidade que um material tem de resistir à desmagnetização ou o valor do campo externo que é necessário para reduzir a magnetização de volta a zero. Esta grandeza está diretamente relacionada ao tamanho da partícula, quanto menor for o diâmetro da partícula maior a coercividade, até que se atinja um diâmetro crítico (\mathbf{D}_s) (LAURENT; HAFELI; DUTZ, 2011).

Figura 10 – Comportamento típico dos diferentes tipos de magnetismos dos materiais.



Fonte: MARTINS; TRINDADE, 2012.

Nos materiais ferromagnéticos os momentos magnéticos dos átomos vizinhos são paralelos, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Estes acoplamentos de momentos atômicos fazem com que a amostra tenha grande magnetização. O momento magnético por unidade de volume é definido como domínios.

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. Com a retirada do campo ocorre uma histerese na curva de magnetização devido ao forte acoplamento dos domínios magnéticos no mesmo sentido, o que gera uma magnetização residual chamada de remanência e o valor de H_c é diferente de zero.

A curva dos materiais superparamagnéticos mostra que quando um material é submetido a um campo magnético externo este adquire uma magnetização máxima ou magnetização de saturação, com a remoção do campo externo não há magnetização remanescente no material e a coercividade é zero. (GIJS; LACHARME; LEHMANN, 2010).

Partículas magnéticas com dimensões nanométricas organizam-se como monodomínios magnéticos e apresentam coercividade magnética de valor nulo e são, portanto, consideradas superparamagnéticas. A principal característica desse tipo de magnetismo é que as partículas não mostram qualquer tipo de magnetização na ausência de um campo magnético externo (MARTINS; TRINDADE, 2012).

Nanopartículas magnéticas como óxido de ferro (Fe_3O_4 , ferritas) se comportam como materiais superparamagnéticos, apresentam versatilidade sintética, estabilidade térmica e mecânica e permitem inúmeras possibilidades de modificações químicas através do revestimento da sua superfície (XU *et al.*, 2012).

1.4.1 Revestimento da superfície de nanopartículas magnéticas

O revestimento da superfície de nanopartículas magnéticas pode melhorar significativamente a estabilidade das partículas e lhe atribuir funções e propriedades específicas. O agente de revestimento deve prevenir a tendência de agregação espontânea das partículas devido às fortes atrações magnéticas dipolo-dipolo e a grande energia livre de superfície oriunda da alta área superficial das partículas e, além disso, proteger da oxidação pelo oxigênio do ar.

Existem vários métodos e agentes químicos que são utilizados no revestimento de nanopartículas. O ácido oleico é um agente tensoativo comumente utilizado no revestimento de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro o que origina um sistema conhecido como ferrofluido. (WEI; QUANGUO; CHANGZHONG, 2008).

O ferrofluido é um líquido magnético constituído de nanopartículas magnéticas dispersas que respondem coletivamente a um campo magnético. As partículas num ferrofluido têm dimensões nanométricas e se comportam como materiais superparamagnéticos. O agente usado no revestimento da superfície da nanopartícula deve permitir que o fluido se comporte como um líquido magnético e homogêneo.

Dependendo do revestimento ou da funcionalização as ferritas podem encontrar diversas aplicações; em processos catalíticos e biológicos (GIJS; LACHARME; LEHMANN, 2010), descontaminação ambiental (XU *et al.*, 2012), fluidos magnéticos (ZHANG; HE; GU, 2006), ressonância magnética, (LEUNG, 2013), hipertemia (LAURENT *et al.*, 2011) e liberação controlada de fármacos (PROBST *et al.*, 2013).

Modificações também podem ser realizadas sobre as moléculas que formam a primeira camada de revestimento das nanopartículas. Wang e colaboradores (2010) ligaram covalentemente grupos amino à superfície de nanopartículas de ferritas recobertas com sílica a fim de obter um sistema de remoção de metais pesados em soluções aquosas. Hu e colaboradores (2011) modificaram a superfície de um nanossistema magnético revestido com quitosana com grupo etilendiamino e testaram o efeito desta modificação na adsorção de íons cromo (VI).

Uma alternativa interessante na modificação da superfície das nanopartículas magnéticas é a utilização porfirinas. Materiais magnéticos revestidos com porfirinas possuem um grande número de possíveis aplicações em campos bastante diversificados, indo desde aplicações médicas passando pelo tratamento de vários tipos de câncer, até sistemas catalíticos.

Baiet *al.* (2011) produziram um nanossistema de ferrita revestido com porfirina e testaram como catalisador na reação de acoplamento do grupo epóxido com o CO₂. Bakhshayesh e Dehghani (2013) modificaram a superfície de nanopartículas de ferrita cobertas com sílica e em seguida com porfirinas e

obtiveram um material capaz de remover cátions pesados. No trabalho de Jing *et al.* (2015) foi apresentado um sistema formado por nanopartículas de Fe_3O_4 recoberta com ácido oléico e uma segunda camada de porfirina. Segundo os autores o sistema se mostrou estável e eficiente na degradação de corante.

No entanto, muitos trabalhos que produzem esse tipo de sistema combinado, ligam a porfirina de forma covalente à nanopartícula, o que exige múltiplas etapas sintéticas e pode comprometer o rendimento do produto final (GU *et al.*, 2005).

Diante do exposto, este trabalho apresenta um material superparamagnético constituído de ferrita (Fe_3O_4), coberto com uma camada de ácido oléico e seguido da adição de uma segunda camada da *meso*-porfirina derivada do LCC. A proposta é apresentar um material no qual a *meso*-porfirina se liga ao ferrofluido por interações de van der Waals.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter, caracterizar e aplicar novos sistemas nanoestruturados e automontados: filmes de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) e nanopartículas superparamagnéticas a partir da *meso*-porfirina derivada do cardanol hidrogenado.

2.2 Específicos

- Sintetizar, purificar e caracterizar a *meso*-porfirina base livre, e seus derivados metalados, usando o cardanol como cadeia lateral;
- Desenvolver uma metodologia estável de obtenção de filmes de Langmuir usando a *meso*-porfirina;
- Caracterizar os filmes de Langmuir pelas técnicas de medida de potencial, de pressão de superfície, microscopia de ângulo de Brewster e UV-vis;
- Transferir os filmes de Langmuir para diferentes substratos: Óxido de Estanho dopado com Índio (ITO), Quartzo e Ouro para obtenção dos filmes de Langmuir-Blodgett;
- Realizar a caracterização eletroquímica dos filmes LB e aplicá-los como sensores eletroquímicos para cloridrato de Prometazina;
- Desenvolver uma metodologia de obtenção de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) revestidas com a *meso*-porfirina;
- Caracterizar as nanopartículas magnéticas revestidas com a *meso*-porfirina pelas técnicas de: UV-vis, Infravermelho, Microscopia eletrônica de transmissão, Magnetometria de amostra vibrante, Análise termogravimétrica, Luminescência e microscopia confocal.

3 MATERIAL E MÉTODOS

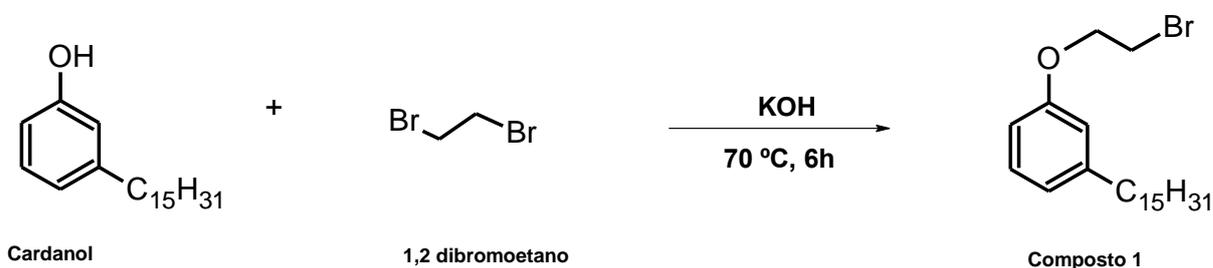
3.1 Material

Cardanol (AcrosOrganics®); 1,2-dibromoetano, 4-hidroxibenzaldeído, Pirrol, trifluoreto de boro dietileterado, 2,3-Dicloro-5,6-Dicianobenzoquinona (DDQ) (sigma aldrich®), hidróxido de potássio e carbonato de potássio (Dinâmica®), cloreto de sódio (Vetec®). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes: diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano, acetona e etanol foram adquiridos da Vetec® e utilizados sem purificação prévia.

3.2 Sínteses

3.2.1 Síntese do Composto 1: 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno

Esquema 1 – Esquema sintético de obtenção do composto 1.



Fonte: elaborada pelo autor

Em um balão de 125 mL foram adicionados 4 g (13,1 mmol) decardanol saturado e 15 mL (1740,0 mmol) de 1,2-dibromoetano. A mistura foi agitada até completa dissolução do cardanol; em seguida adicionou-se 4 g (71,3 mmol) de hidróxido de potássio e o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 70 °C por 6 horas e monitorado por cromatografia de camada delgada.

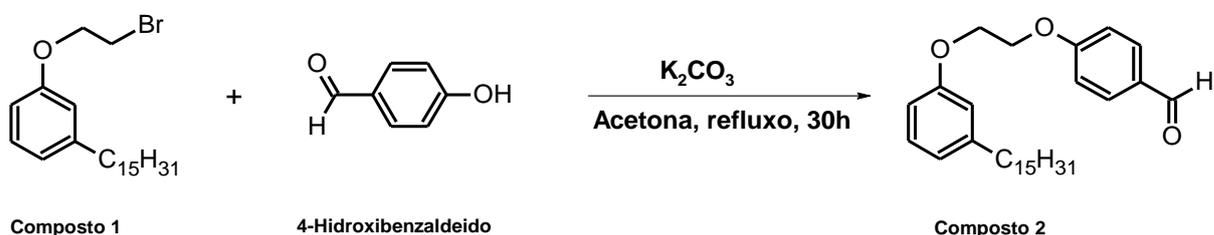
A mistura reacional foi colocada em um funil de separação e lavadas sucessivas vezes com acetato de etila, para extrair o composto de interesse, e uma solução de HCl 10% utilizada para remover o excesso de KOH e o KBr formado durante a reação. A fase orgânica foi separada e concentrada em evaporador rotatório, purificada em coluna cromatografia usando sílica gel 60 como fase estacionária e

uma mistura de Hexano/acetato de etila (9:1 v/v) como fase móvel. O sólido branco recolhido nas primeiras frações eluidas foi identificado como o **composto 1**, ($C_{23}H_{39}BrO$).

Rendimento: 89%; pf43-44 °C. FT-IR: ν , cm^{-1} 2922, 2852,1603, 1584, 1487, 1447, 1255, 1157, 1024, 874; RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ , ppm 7.16 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar), 6.80-6.76 (m, 1H, Ar), 6.73-6.71 (m, 1H, Ar), 6.70-6.67 (m, 1H, Ar), 4.25 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH₂), 3.60 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH₂Br), 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-CH₂), 1.57 (multiplete, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-CH₂-CH₂), 1.27-1.25 (m, 24 H, CH₂), 0.85 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz): δ , ppm 158.51, 145.28, 129.69, 122.06, 115.48, 112.02, 68.17, 36.43, 32.38, 31.82, 30.15, 30.14, 30.12, 30.11, 30.04, 29.99, 29.96, 29.82, 29.78, 29.77, 29.64, 23.15, 14.58 ppm. CGM - EM: m/z (%) 412 ([M]⁺) u.m.a.

3.2.2 síntese do composto 2: 4-[2-(3-*n*-pendacilfenoxi)-etoxi]-benzaldeido.

Esquema 2– Esquema sintético de obtenção do composto 2



Fonte: Elaborada pelo autor

Em um balão de 250 mL adicionou-se 3 g (7,30 mmol) do composto 1 e 1.33 g (10,9 mmol) de 4-hidroxi-benzaldeído em 50 mL de acetona. Após completa dissolução foram adicionados 3 g (21,7 mmol) de carbonato de potássio anidro e o sistema foi mantido em refluxo e agitação por 30 horas. Após este período a mistura reacional foi filtrada em funil simples e lavada sucessivas vezes com acetato de etila.

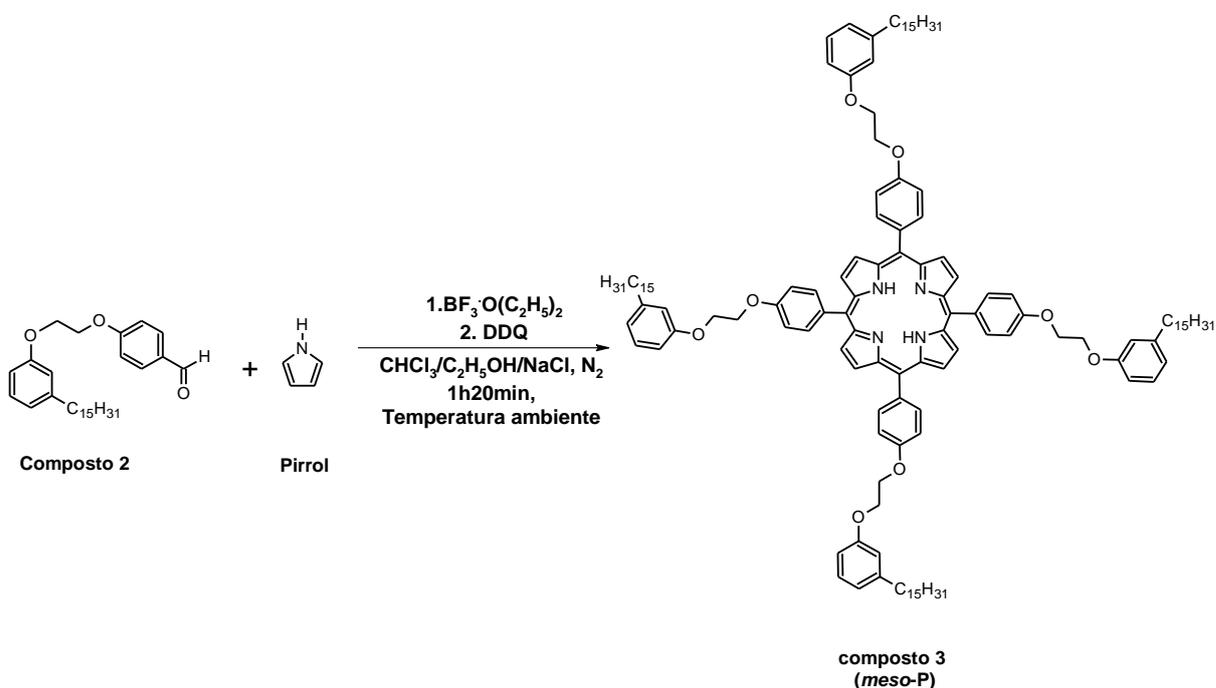
O material de lavagem foi concentrado em um evaporador rotatório e o sólido formado purificado em coluna cromatográfica usando sílica gel 60 como fase estacionária e uma mistura de Hexano/acetato de etila (85:15 v/v) como fase móvel. O produto isolado nas primeiras frações foi identificado como o excesso de com-

posto 1 que não reagiu e o segundo produto coletado como um sólido branco foi identificado como sendo o **composto 2** (C₃₀H₄₄O₃).

Rendimento: 50%; pf72 °C. FT-IR: cm⁻¹2952, 2918, 2848, 1681, 1606, 1582, 1463, 1247, 1167, 1066, 929, 838. RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): ppm 9.85 (s, 1H, CHO), 7.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar); 7.16 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar), 7.01 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar); 6.78-6.71 (m, 3H, Ar); 4.38-4.29 (m, 4H, CH₂O), 2.53 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-CH₂), 1.59-1.54 (m, 2H, Ar-CH₂-CH₂), 1.25-1.20 (m, 24 H, CH₂), 0.84 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃). RMN¹³C (CDCl₃, 300 MHz): ppm 191.22, 164.09, 158.84, 145.24, 132.40, 130.62, 129.67, 121.93, 115.36, 115.33, 111.90, 67.30, 66.49, 32.35, 31.81, 30.12, 30.11, 30.10, 30.08, 30.02, 29.94, 29.79, 29.76, 28.90, 23.11, 14.55. CG-EM: *m/z* (%) 452 ([M]⁺) u.m.a.

3.2.3 Síntese da meso-porfirina: 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi)-fenil]porfirina.

Esquema 3 – Esquema sintético de obtenção da meso-porfirina (meso-P).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em um balão de 250 mL adicionou-se 277 mg (0,577 mmol) do composto 2, 40 µL (0,577 mmol) de pirrol e 838 mg (14,5 mmol) de NaCl em CHCl₃ (58 mL) estabilizado com 0,8% de etanol. A mistura reacional foi mantida sob atmosfera de

N₂ por 10 min., gerando uma solução levemente amarelada. A seguir, 24 µL, (0,190 mmol) de trifluoreto de boro dietileterado (BF₃·OEt₂), diluído em clorofórmio foi adicionado lentamente a mistura reacional, a qual foi se tornando alaranjada e posteriormente vermelho escuro. Manteve-se a reação sob agitação por 10 min. e adicionou-se 98,5 mg, (0,434 mmol) de 2,3-Dicloro-5,6-Dicianobenzoquinona, DDQ, fazendo com que a mistura ficasse com um aspecto verde escuro.

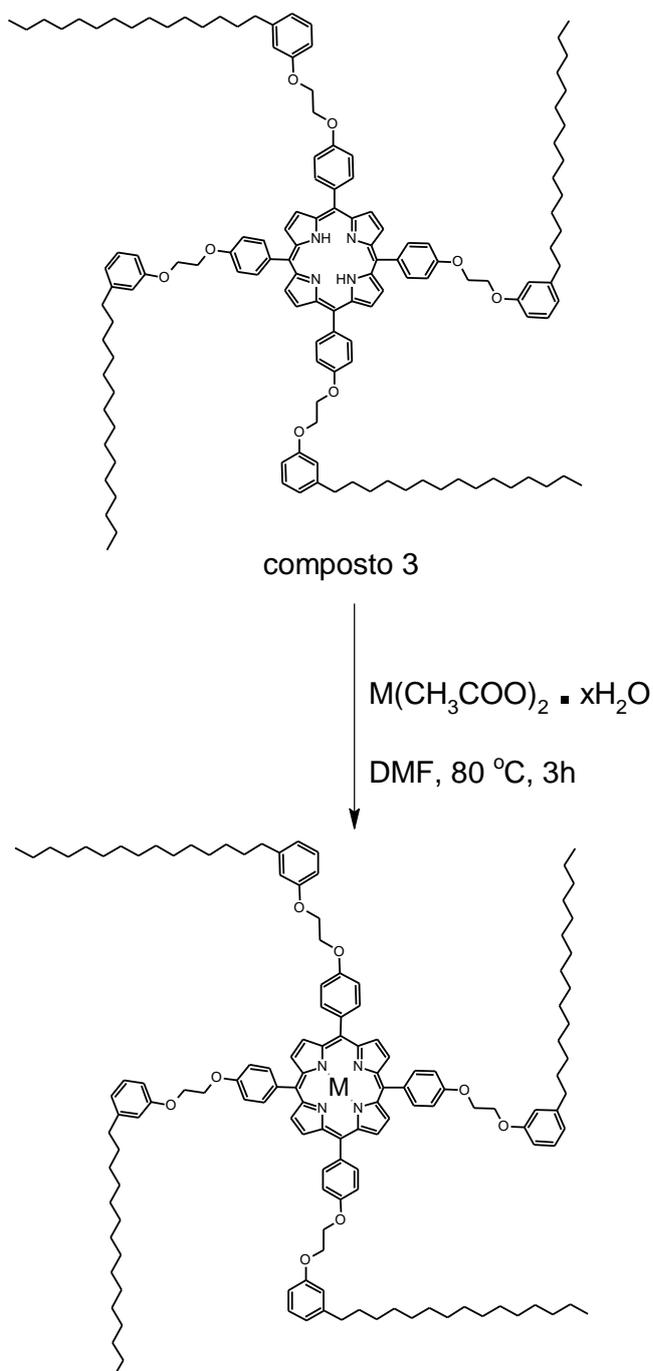
O sistema permaneceu sob agitação à temperatura ambiente e atmosfera de N₂ por mais uma hora. A reação foi monitorada por CCD, utilizando diclorometano como eluente, observando o desaparecimento da mancha referente ao composto 2, através de lâmpada UV e o surgimento de uma mancha colorida (verde) referente ao meso-porfirina. Finalizado o período reacional a mistura foi filtrada para remoção do excesso de sal e concentrada evaporador rotatório obtendo um material pastoso preto.

Purificação: O produto reacional foi submetido a um pré-tratamento pela adição de 100 mL de uma mistura de DMF/Etanol (7:3 v/v) sob agitação constante, até a obtenção de uma solução preta com o material não dissolvido em suspensão. A mistura foi filtrada em um funil de placa sinterizada sob vácuo, obtendo um sólido escuro com traços púrpura sobre a superfície da placa. O sólido foi então submetido a sucessivas lavagens com metanol e purificado em coluna cromatográfica de sílica gel 60 (50 mm de diâmetro e 35 cm de altura da camada de sílica) utilizando uma mistura diclorometano/hexano (6:4) como eluente. O composto foi obtido nas primeiras frações eluídas da coluna, uma solução de coloração violeta, correspondente a meso-porfirina base livre, **composto 3**, (meso-P) C₁₃₆H₁₈₂N₄O₈.

Rendimento de 30%; ponto de fusão: 98-101 °C. IR-TF: ν, cm⁻¹ 3327, 2952, 2916, 2847, 1680, 1605, 1581, 1509, 1455, 1254, 1165, 1065, 929, 837. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm), banda Soret 421, bandas Q: 518, 555, 593, 649. RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): ppm 8.89 (s, 8H, posição β das unidades do pirrol), 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 8H, Ar), 7.36 (d, J = 8.6 Hz, 8H, Ar), 7.30 (t, J = 7.8 Hz, 4H, Ar), 6.96-6.82 (m, 12H, Ar), 4.72-4.50 (m, 16H, OCH₂), 2.67 (t, J = 7.7 Hz, 8H, Ar-CH₂), 1.72-1.60 (m, 8H, Ar-CH₂-CH₂), 1.39-1.26 (m, 96 H, CH₂), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 12H, CH₃), -2.73 (2H, NH). RMN¹³C (CDCl₃, 400 MHz): ppm 158.70, 158.47, 144.80, 135.56, 134.99, 129.24, 121.38, 119.64, 115.04, 112.86, 111.60, 66.84, 66.50, 36.06, 31.88, 31.41, 30.00, 29.66, 29.62, 29.59, 29.52, 29.35, 29.32, 29.15, 27.06, 22.65, 14.09. Espectrometria de Massa: m/z 2001 ([M+H]⁺), 1001 ([M+H]²⁺) u.m.a.

3.2.4 Obtenção dos derivados metalados da meso-porfirina com os íons, Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).

Esquema 4 – Esquema sintético de obtenção da metaloporfirina (*meso*-MP). M = Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).



Composto 4, 5, 6 e 7, quando M = Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em um balão de 125 mL foi adicionado 1,1 g (6,00 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 20 mL de dimetilformamida (DMF) e aquecido a 80 °C. Em seguida foi adicionado ao sistema 100,0 mg (0,05 mmol) da *meso*-porfirina base livre (Composto 3) dissolvida em 20 mL de diclorometano. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura de 80°C por 3 horas, sob atmosfera de N_2 e monitorada por cromatografia e camada delgada, na qual se observou o aparecimento de uma mancha vermelha correspondente a porfirina metalada.

Após este período a reação foi interrompida e deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente, sendo a seguir filtrada em funil simples e lavada sucessivas vezes com água para a remoção do excesso de sal metálico e do DMF. O sólido foi então removido do papel de filtro usando clorofórmio ou diclorometano, e o filtrado concentrado em evaporador rotatório e purificado em coluna cromatográfica (2,5 cm de diâmetro e 25,0 cm de altura da camada de sílica), utilizando sílica gel 60 como fase estacionária e uma mistura de diclorometano/hexano (7:3 v/v) como fase móvel. O composto de interesse foi obtido nas primeiras frações eluídas da coluna, um sólido de coloração vermelha, correspondente ao **composto 4** (*meso*-ZnP), com rendimento de 87%.

O mesmo procedimento foi empregado para a obtenção das formas metaladas com os íons: Co(II) - **compostos 5** (*meso*-CoP) $\text{C}_{136}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}$; com Ni(II)- **composto 6** (*meso*-NiP) $\text{C}_{136}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ni}$ e Cu(II).- **composto 7** (*meso*-CuP) $\text{C}_{136}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$ os produtos obtidos apresentaram rendimentos de 81, 93 e 79% respectivamente.

3.3 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

3.3.1 Obtenção dos filmes de Langmuir e LB

Os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett foram obtidos em cubas de Langmuir da KSV instruments (Finlândia) usando os modelos minitrough (área superficial de 75 x 323 mm e volume de 250 mL) e/ou a cuba modelo KSV5000 (área superficial de 150 x 530 mm e volume de 1200 mL), ambas controladas pelo software KSV Research lab e instaladas numa sala limpa classe 10.000, com temperatura controlada em $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

A pressão de superfície foi determinada por uma balança eletrônica usando o método da placa de Wilhelmy. O potencial de superfície foi medido usando o método da placa vibrante (frequência de 300 Hz) pelo emprego de uma sonda KSV Kelvin com as placas dos eletrodos de referencia e de vibração feitas de platina, posicionadas a uma distância de aproximadamente 1-2 mm acima da superfície da água.

Os filmes de Langmuir foram preparados espalhando 100 μL de uma solução da *meso*-porfirina base-livre (1.1 mg/mL) em clorofórmio sobre água ultrapura, com pH variando entre 1.0 e 9.0 (ajustado com HCl e NaOH). A solução de porfirina foi cuidadosamente espalhada gota a gota sobre a superfície da subfase aquosa, depois o solvente foi deixado evaporar ao longo de 10-15min antes de iniciar a compactação.

A água ultrapura foi obtida usando um sistema de purificação Milli-Q (ElixTechnologyInside) com resistividade de 18.2 M Ωcm . Os filmes foram comprimidos a uma velocidade de barreiras de 20 mm/min. A medida da área molecular foi calculada baseada na massa molecular da *meso*-porfirina (2000,92 g/mol).

Os filmes LB foram obtidos a partir da monocamada de Langmuir na pressão de superfície de 20 mN m^{-1} . Os filmes com 1 a 15 camadas foram depositados sobre placas de vidro cobertas com ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho), vidro coberto com ouro e substratos de quartzo. A velocidade de imersão e de emergência foi de 0.3 mm/min para o substrato de quartzo e de 50 mm/min para o vidro coberto com ITO e ouro. Após a emergência, a placa foi mantida por 10 minutos em repouso para secagem do filme antes da nova imersão. A taxa de transferência foi próximo a 1 em ambos os substratos.

3.3.2 Espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-vis)

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível foram obtidos usando um espectrofotômetro portátil modelo USB2000+ (OceanOptics, USA) e uma fonte de luz tungstênio-halogênio modelo LS-1 também da OceanOptics. Um par de fibras ópticas foi usado para guiar a luz da fonte até a superfície contendo a amostra e coletar a luz transmitida e guiá-la até o espectrofotômetro.

O feixe de luz vindo da fonte cruza a monocamada sobre a superfície da água e é refletido em um espelho colocado no fundo da cuba (previamente deixado imerso na subfase). A luz refletida cruza novamente a monocamada e foi usada para obter os espectros de absorção em diferentes estágios de compressão da monocamada.

Para os filmes LB os espectros UV-vis foram obtidos num espectrofotômetro modelo Cary 50 na faixa espectral de 350 a 800 nm. Os filmes LB em substratos de quartzo foram colocados num suporte de frente ao feixe luminoso e a absorção medida pela diferença entre a intensidade luz incidente e a luz que atravessa o filme.

As medidas em solução foram realizadas num espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 5000. Os espectros foram obtidos usando-se cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico e capacidade de 3 mL. As amostras foram solubilizadas em diclorometano ou clorofórmio em concentrações da ordem de 1×10^{-6} mol/L. Os espectros gerados sob condições ácidas foram obtidos utilizando uma mistura (CHCl_3 /ácido acético 95:5 v:v) como solvente.

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros das amostras sólidas foram obtidos através de um espectrofotômetro FT-IR, PERKIN-ELMER, SpectrumOne, preparadas sob a forma de pastilhas de KBr. Os espectros dos filmes LB foram obtidos num espectrofotômetro modelo vector TGA-IR da Brucker, usando filmes LB com 15 camadas sobre um substrato de ouro.

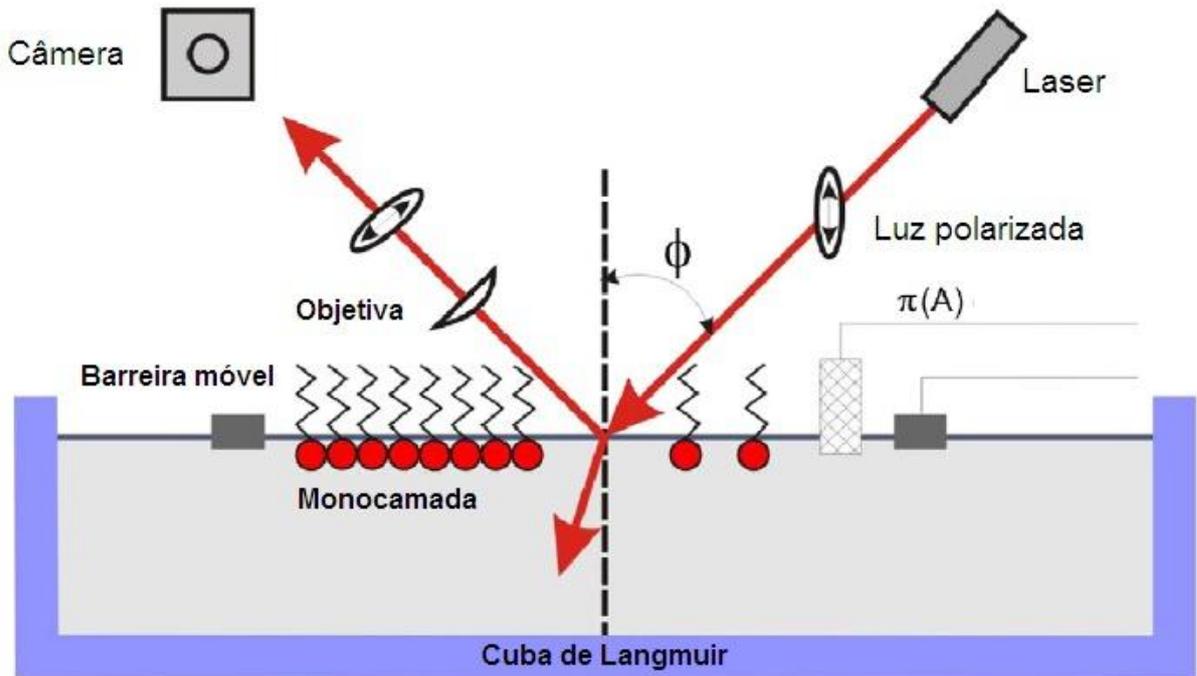
3.3.4 Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM)

A morfologia das monocamadas na subface foram observadas usando um Microscópio de Ângulo de Brewster (BAM) modelo BAM2Plus (Nanofilm Technologies, Alemanha), o qual contém uma câmera CCD para registrar as imagens, conectada a uma cuba de Langmuir modelo NIMA.

A técnica BAM é baseada no princípio da espectroscopia de reflexão. Quando a luz polarizada é incidida numa superfície existe um único ângulo tal que a

luz é completamente transmitida para o meio. Este ângulo é conhecido como ângulo de Brewster e depende do índice de refração dos dois meios, por exemplo, ar e água. Se um filme de Langmuir é formado sobre a subfase o índice de refração muda, provocando a reflexão da luz a qual pode ser capturada pela câmera, Figura 11.

Figura 11 – Ilustração do princípio da microscopia do ângulo de Brewster



Fonte: Adaptação de VOLLHARDT(2014).

O ângulo de Brewster é determinado pela tangente do ângulo Φ e é dependente dos índices de refração do meio, equação 3.

$$\tan \phi = \frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{monocamada}}} \quad (3)$$

n é o índice de refração dos meios.

A imagem da estrutura do filme é obtida pelo contraste entre as regiões sem (região escura, sem reflexão) e com o filme, que recobre a superfície da água e modifica o índice de refração, gerando regiões brilhantes. Uma das vantagens da BAM é que revela imagens das espécies sobre a subfase sem a necessidade de adicionar uma espécie marcadora, como no caso de marcadores de fluorescência (GERALDO, 2013; VOLLHARDT, 2014).

3.3.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram executadas usando um sistema convencional de três eletrodos: um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e como o eletrodo de trabalho uma placa de vidro coberta com ouro modificada com 1 a 15 camadas de *meso*-porfirina num filme do tipo LB. Foi utilizado um uma solução tampão de Britton Robinson (tampão BR) de pH 6 como eletrólito suporte. Como analito das medidas eletroanalíticas foram utilizadas soluções de cloridrato de prometazina em água com faixa de concentrações de 2.00 – 33.92 μM . A velocidade de varredura de 2 a 200 mV s^{-1} e a faixa de potencial de -0.2 a 0.9 V usando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 101 controlado pelo software NOVA 1.8.

3.4 Nanossistema superparamagnético fluorescente ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$)

3.4.1 Preparação do nanossistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$

O sistema consiste de nanopartículas magnéticas (magnetita, Fe_3O_4) estabilizadas por uma primeira camada de ácido oleico e uma segunda camada de *meso*-porfirina.

A magnetita foi preparada pelo método da co-precipitação de sais metálicos contendo íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção de 1:2, dissolvidos em água Milli-Q. A solução aquosa foi aquecida a 80 °C e adicionada uma solução de NH_4OH gota a gota até atingir o pH 10 sob agitação mecânica de 800 rpm até se observar a formação de um material precipitado preto. O material foi lavado sucessivas vezes com água Milli-Q até a solução de lavagem adquirir o pH neutro e em seguida seco em estufa.

A primeira camada foi adicionada usando 125,0 mg de magnetita dispersos em 50 mL de água Milli-Q, em temperatura ambiente, e submetido a agitação mecânica (600 rpm). Foram adicionadas gotas de NH_4OH concentrado até atingir pH 10, seguido da adição de 50 mL de ácido oleico. O sistema foi agitado por mais 10 min seguido de repouso até se observar a formação de um material escuro, que é facilmente atraído por um ímã, sobre a superfície da água. O material foi então

separado da fase aquosa por atração magnética, dando origem ao sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$, o qual foi empregado na adição da segunda camada.

Para adicionar a segunda camada, 15,0 mg de *meso*-porfirina dissolvidas em 25 mL de diclorometano foram adicionadas em 75 mL de 2-metoxietanol e submetida a agitação mecânica a 60 ° C até se observar uma única fase. Em seguida, adicionou-se à mistura o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$, obtido na etapa anterior, e agitou-se durante 30 min adicionais. O sistema foi mantido em repouso e resfriado até atingir a temperatura ambiente, quando de observa a formação de aglomerados com cloração característica da *meso*-porfirina os quais apresentaram atração magnética. Estes aglomerados foram chamados identificados como ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@meso\text{-P}$). A mesma metodologia foi empregada para obtenção dos sistemas revestidos com as *meso*-porfirinas metaladas com os íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

3.4.2 Espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-vis)

Os espectros de absorção UV-vis do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@meso\text{-P}$ foram obtidos usando um espectrofotômetro VARIAN modelo Cary 5000. As medidas foram realizadas em amostras sólidas e preparadas na forma de pastilhas usando sal de KBr.

3.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo System 2000 FT-IR na faixa espectral de 400 – 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

3.4.4 Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas num equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851 sob atmosfera de N_2 num fluxo constante de 50 cm^3/min , com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram utilizados 10 mg de amostras submetidos a uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C.

3.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As medidas foram realizadas num microscópio Jeol JEM-1011 operando a 100 kV e equipado com uma câmera CCD ORIUS 831 da Gatan. As amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono e completamente secas a 60 °C por cerca de 8h antes de serem examinadas.

3.4.6 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

As curvas de magnetização foram obtidas pela equação de Langevin $M/M_0 = \coth(\mu H/k_B) - k_b T/\mu H$. Onde μ é o momento magnético, H o campo magnético externo, T a temperatura em Kelvin e k_B a constante de Boltzmann. O tamanho da partícula foi obtido a partir desta equação definindo o parâmetro $a = \mu/k_B$ o qual está relacionado com o diâmetro da partícula, d , dado pela $a = 4\pi(d/2)^3 M_0/3 k_B$.

3.4.7 Medidas de luminescência

Os espectros foram obtidos fluorímetro Horiba Nanolog equipado com um detector de InGaAs e resfriado com nitrogênio líquido. Os mapas de excitação foram obtidos na faixa de 410 a 550 nm (usando uma lâmpada de Xe) e os, de emissão foram obtidos na faixa de 600 a 800 nm. A resolução espectral de excitação e emissão foram de 0.5 e 1, respectivamente.

3.4.8 Microscopia Confocal

As imagens confocal foram obtidas em um microscópio confocal ZeissLSM 710 com 6 linhas de laser usando uma lente objetiva de 100x. As amostras foram preparadas espalhando uma pequena quantidade do material sobre uma lamínula de vidro. As amostras foram excitadas em com laser 488 nm com intensidade de 5% ganho de 800. As larguras das bandas de detecção de emissão otimizadas, foram configuradas pelo software de controle Zeiss Zen.

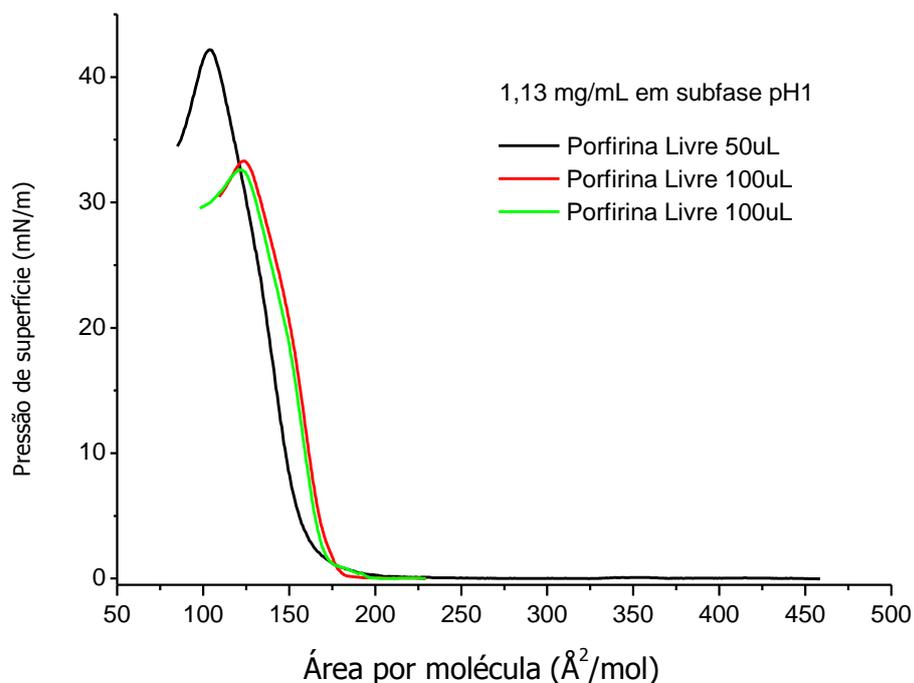
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett

4.1.1 Isotermas de pressão (π) e de potencial (v) de superfície do filme de Langmuir

A isoterma de pressão de superfície versus área por molécula (π -A) da meso-porfirina base livre sobre a subfase aquosa a pH 1 é mostrada na Figura 12. A Figura apresenta isotermas obtidas para diferentes quantidades de material espalhado sobre a subfase aquosa. Observa-se que as isotermas são reproduzíveis sob as condições experimentais empregadas, com valores de área por moléculas semelhantes e com pressão de colapso dependente da quantidade de material espalhado.

Figura 12 – Isotermas de pressão de superfície e área por molécula para filmes de Langmuir da meso porfirina base livre para diferentes quantidades de material espalhado.

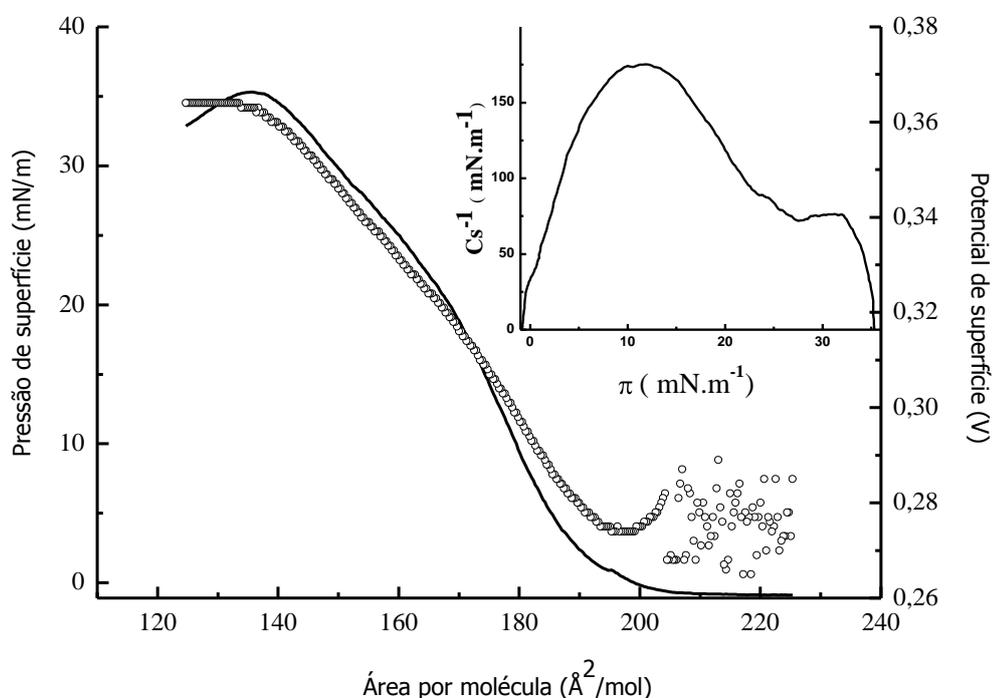


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 13 estão apresentadas as isotermas de pressão e de potencial de superfície. No canto superior direito da figura está representado o módulo de

compressibilidade ($C_s^{-1} = -A \cdot d\pi/dA$), o qual é utilizado para caracterizar o estado de fase da monocamada e suas transições de fase durante a compressão do filme. As isotermas apresentam perfis e valores de pressão de colapso semelhantes, isto indica que ambas as técnicas permitem monitorar com confiança a formação de filmes de Langmuir.

Figura 13 – Isotermas de pressão de superfície versus área por molécula (—) e potencial de superfície versus área por molécula (○) para os filmes de Langmuir da *meso*-porfirina sobre subfase aquosa a pH 1 a 25°C. A figura inserida no canto superior direito se refere ao módulo de compressibilidade do filme.

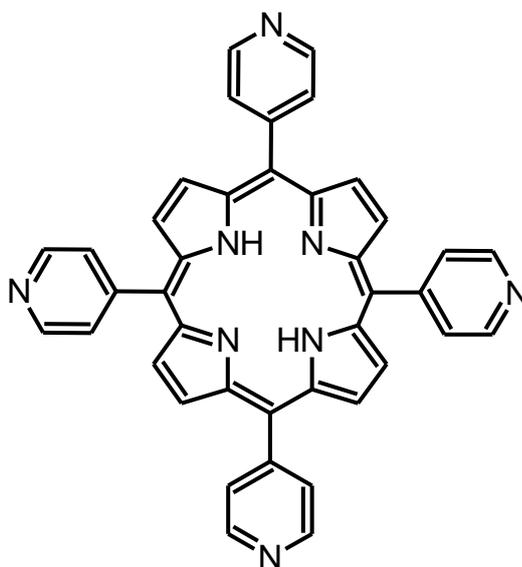


Fonte: Elaborada pelo autor.

O sinal π -A (linha contínua na figura) aumenta suavemente para 1-2 mN/m até uma área de aproximadamente 193 \AA^2 , após a qual se inicia uma inclinação mais pronunciada. A fase mais rígida é alcançada em aproximadamente 15 mN/m e é seguida por uma fase mais comprimida. A compressibilidade máxima é alcançada em 175 mNm^{-1} a uma área de 177 \AA^2 , mostrando que o filme se encontra na fase líquida condensada neste ponto (LONETTI, 2005). Apesar da diminuição na compressibilidade, as moléculas no filme podem continuar sendo comprimidas e as monocamadas permanecem estáveis até a área de 136 \AA^2 onde a pressão de colapso de $\sim 35 \text{ mN/m}$ foi alcançada.

A isoterma de potencial de superfície (círculos vazios na figura) mostrou muita variação (flutuação) de valores de até aproximadamente 0.29 V na região de área por moléculas de 200 a 225 Å², bem no início da compressão, sugerindo que há formação de agregados de porfirinas logo após o espalhamento da solução sobre a superfície aquosa. No entanto, o macrociclo parece se posicionar paralelo à subfase aquosa no filme empacotado, o que pode ser visto pelo valor de área por molécula em torno de 177 Å² · mol⁻¹. Este valor é bem superior ao reportado para a *meso*-(4-piridil)porfirina (Figura 14) cujo valor da área por molécula foi de 71 Å² · mol⁻¹ indicando que as moléculas se posicionam sobre a subfase na posição vertical do anel macrociclo através dos grupamentos piridínicos (PAVINATTO, 2008).

Figura 14 – Estrutura da *meso*-(4-tetrapiridil)porfirina (TPyP)



Fonte: Elaborada pelo autor.

No trabalho de Miguel *et al.* (2011) foram obtidos filmes de Langmuir da 5,10,15-tris-(4-sulfonatofenil)-20-mono-(3,4,5-tri-n-octadeciloxifenil)porfirina em subfase neutra, ácida e básica. No entanto, filmes de Langmuir da *meso*-porfirina, usada neste estudo, só foram obtidos em subfase a pH 1 e não foram observados, em subfases com pH variando de 2 a 9. Em vez disso, grandes áreas moleculares e isotermas com vários patamares foram observadas na maioria dos casos, indicando que não há formação de camadas estáveis.

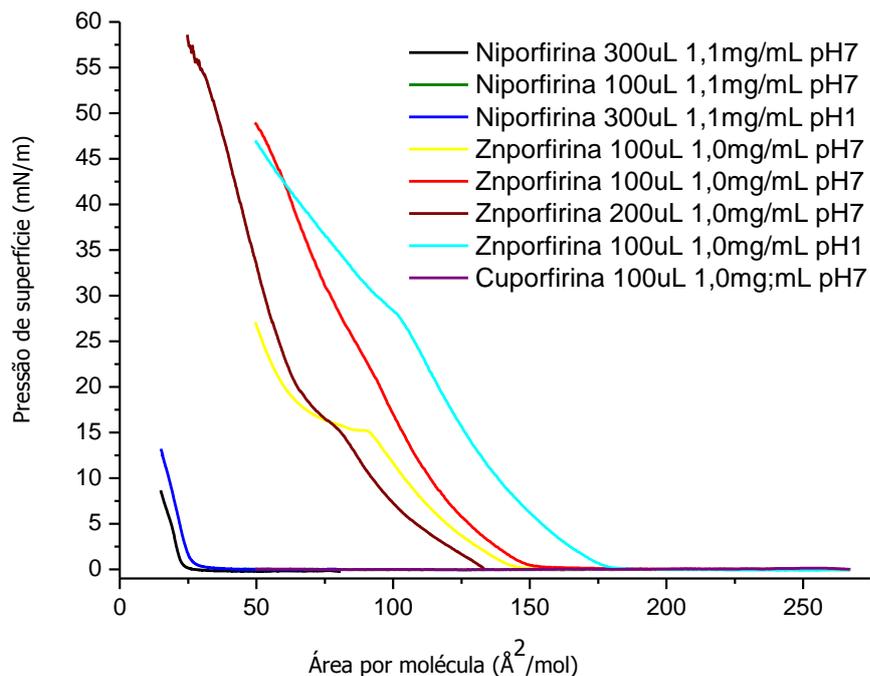
A baixos valores de pH ocorre a protonação do centro da porfirina pela adição de dois íon H⁺ à cavidade central do macrociclo. Esta situação, de acordo

com El-Hachemi e colaboradores (2013), provoca a formação de uma estrutura mais planar e compacta que favorece as interações intermoleculares promovendo "polimerização não covalente" e gerando agregados estáveis. Ainda de acordo com o autor a diprotonação da porfirina leva a uma nova conformação do anel central, com as ligações NH da cavidade central acima e abaixo do plano da porfirina.

Diante disto, a dependência de baixos valores de pH da subfase indica que a formação do filme é favorecida pela conformação mais plana, adquirida pelo macrociclo, pelo favorecimento das interações intermoleculares decorrentes da diprotonação, pela formação de ligações de hidrogênio entre os prótons centrais do macrociclo e a água da subfase. Vale ressaltar, também, que as moléculas de porfirina possuem grandes cadeias laterais derivadas do cardanol que são regiões apolares e que, portanto, permitem a formação de interações hidrofóbicas entre si.

Tentativas de se obter filmes de metaloporfirinas com íons Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foram realizadas, mas as isotermas não apresentaram pressão de colapso. As isotermas apresentaram valores de área por molécula muito inferior ao obtido para a porfirina base livre, isotermas não reprodutíveis e com diferentes patamares, Figura 15.

Figura 15 – Isotermas das *meso*-porfirinas metaladas com íons Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ em diferentes condições experimentais: quantidade de material espalhado e subfase em pH 1 e 7.



Fonte: Elaborada pelo autor

O comportamento das isotermas indicou que a presença de um íon metálico no centro da porfirina interfere no tipo de interação entre a porfirina e a subfase. Desta forma, pode-se concluir que, a presença do íon metálico na cavidade central impede a protonação do centro porfirínico o que desfavorece as interações descritas para a porfirina base livre.

Este comportamento conduz a supor que as porfirinas interagem na superfície da água pela cavidade central, num arranjo face a face. Este resultado foi diferente do relatado por Pavinatto *et al.* (2008), que obteve isotermas bem definidas com a *meso*-(4-piridil)porfirina (TPyP) base livre e suas formas metaladas com os íons metálicos Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Neste caso, o autor sugeriu que as porfirinas formam as camadas por meio da interação das cadeias laterais, formadas por grupos piridina, com a superfície da água, num arranjo lateral-face.

A *meso*-porfirina deste trabalho possui cadeias laterais longas e hidrofóbicas, que não permitem interações com a subfase aquosa da mesma forma que a TPyP utilizadas no trabalho de Pavinatto. Diante disto, a única conformação possível é a interação via cavidade central-subfase. Estes resultados indicam que tanto as cadeias laterais quanto a presença de íons metálicos no centro da porfirina e o pH da subfase são variáveis determinantes na obtenção de filmes de Langmuir de porfirinas.

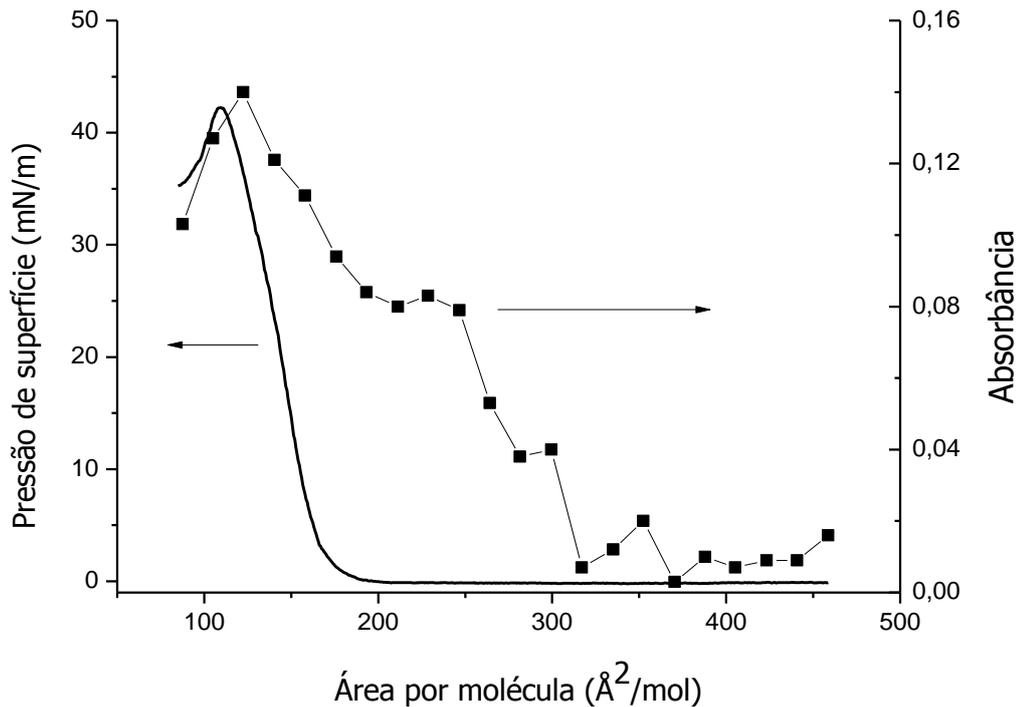
4.1.2 Isoterma de pressão de superfície e UV-vis *in situ*.

A Figura 16 apresenta a isoterma de pressão de superfície e os valores de máximo de absorção espectral na região do UV-vis, *in situ*, para o filme da *meso*-porfirina em diferentes valores de pressão de superfície.

Os valores de absorbância foram registrados no máximo de absorção da banda Soret ($\lambda = 455$ nm, no filme de Langmuir), onde foi possível observar que a intensidade da absorção aumenta com o aumento da pressão de superfície, devido ao aumento da densidade de moléculas na superfície. No entanto, a absorbância diminui após o colapso, o que indica uma abrupta reorganização molecular, possivelmente devido à desorganização da seção transversal de absorção molecular, que caracteriza a área de captura de fótons de uma molécula. Outro fator possível é a dispersão de luz em função da quantidade de agregados moleculares formados na superfície aquosa. O espectro de UV-vis *in situ* também permitiu

observar a presença de ilhas de agregados moleculares na fase gasosa do filme, uma vez que o sinal começa a aumentar bem antes de alguma mudança na tensão superficial.

Figura 16 – Isoterma de pressão de superfície versus área por molécula (—) e absorção Uv-vis in situ a 455 nm (■) para a *meso*-porfirina sobre subfase aquosa em pH 1 a 25°C.



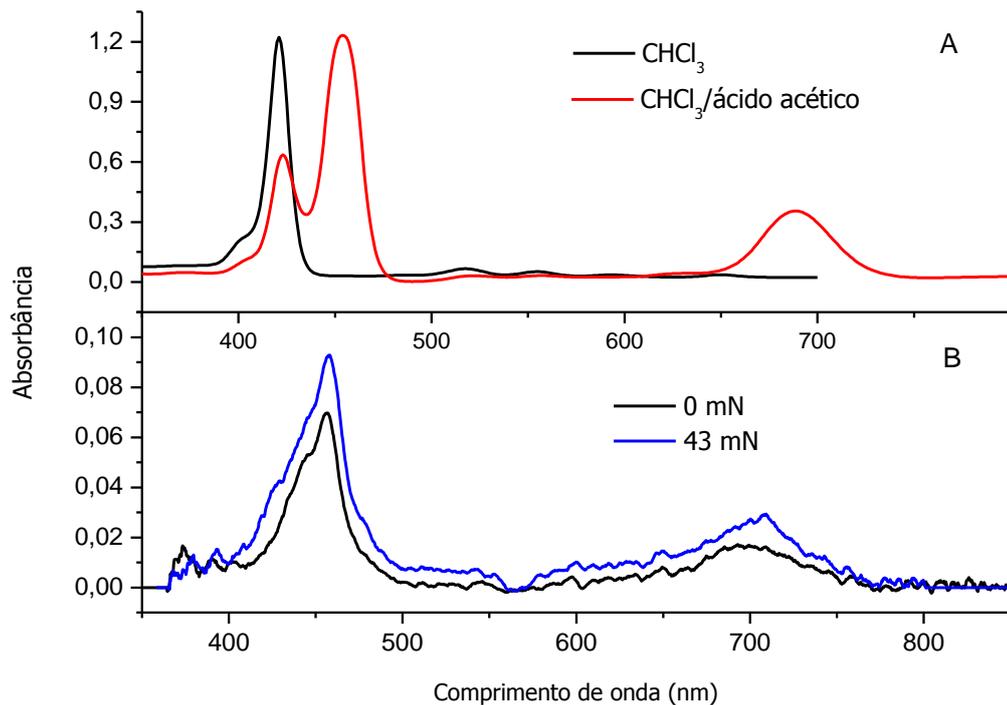
Fonte: Elaborada pelo autor.

De modo a entender o comportamento da *meso*-porfirina sobre a subfase aquosa, foram realizadas comparações entre os espectros do filme de Langmuir e da molécula em solução de clorofórmio e clorofórmio acidificado com ácido acético, para observar o comportamento em meio ácido. A Figura 17 apresenta o espectro de absorção UV-vis da *meso*-porfirina em clorofórmio e em CHCl_3 acidificado com ácido acético (Figura 17A) e no filme de Langmuir em dois valores de pressão de superfície (Figura 17B).

O espectro em solução de clorofórmio foi caracterizado por uma banda intensa em $\lambda = 421$ nm, [B (0,0)] banda Soret ou B e quatro bandas em $\lambda = 518$ nm, [Qy (1,0)], 555 nm [Qy (0,0)]; 593 nm [Qx (1,0)] e 650 nm [Qx (0,0)] chamadas de bandas Q. O espectro da *meso*-porfirina em CHCl_3 acidificado com ácido acético, mostrou um espectro com bandas novas ($\lambda = 423$ e 454 nm bandas Soret ou B e

bandas Q em $\lambda=522$ nm, [Qy (1,0)], 557 nm [Qy (0,0)], 634 nm [Qx (1,0)] e 689 nm [Qx (0,0)]. A banda em 423 nm foi atribuída ao monômero protonado da *meso*-porfirina, enquanto que as bandas em 454 e 689 nm, foram atribuídas a espécies agregadas chamadas de J-agregados (LI; ZHANG; MU, 2007).

Figura 17 – Espectros Uv-vis para a *meso*-porfirina (A) em solução de clorofórmio e em clorofórmio/ácido acético e (B) no filme de Langmuir na pressão se superfície de $0\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e na pressão de colapso 43mN/m em subfase a pH 1 e 25°C .



Fonte: Elaborada pelo autor

O perfil espectral do filme de Langmuir com deslocamento das bandas de absorção para uma região de mais baixa energia do espectro (*red shift*) foi semelhante ao da solução acidificada indicando, também, que o filme tem forma de *J*-agregados na subfase. Este resultado é concordante com o observado por Grieveet *al.* (1994) em monocamadas de tetra-(4-aminosulfonil)fenilporfirina em subfase acidificada com ácido trifluoroacético. Os resultados apresentado indicam que a organização no filme de Langmuir é claramente uma função da acidez, como evidenciado pelo espectro eletrônico.

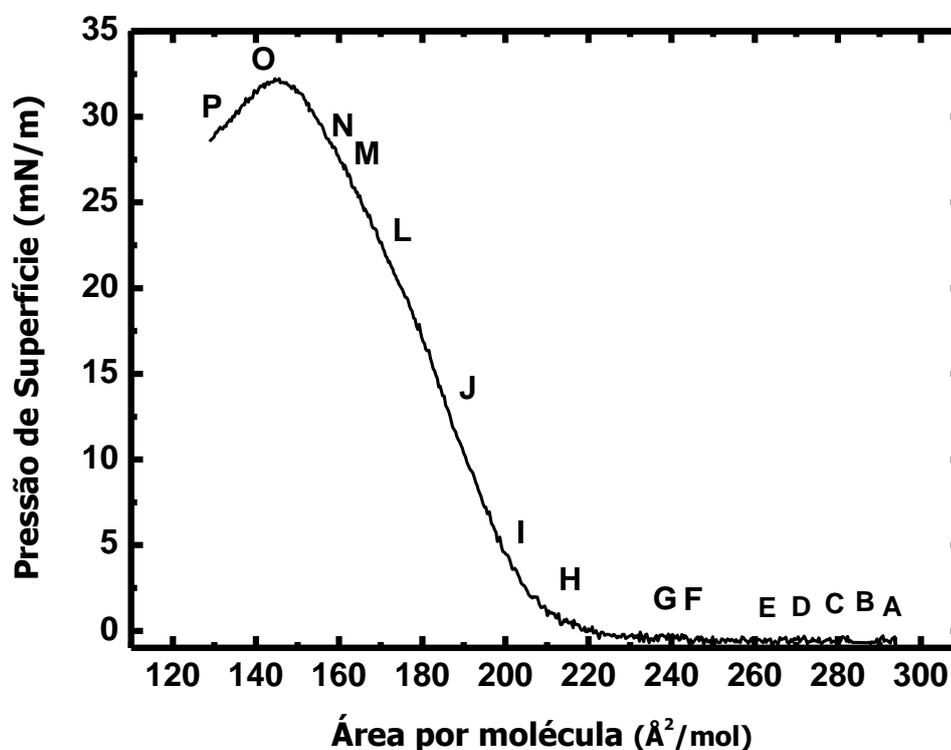
A forma do espectro em duas pressões diferentes (Figura 17B) mostra que não existem deslocamentos energéticos das bandas de absorção, sugerindo que o tipo de agregação não varia com a compressão. Isto também foi evidenciado

nas curvas de π -A. Os espectros para os filmes de Langmuir nas pressões de 0 e 43 mN m^{-1} mostrou que a intensidade da absorção aumenta com a pressão de superfície devido ao aumento da densidade molecular sob o feixe incidente, quando a monocamada é comprimida. A técnica de UV-vis provou que a *meso*-porfirina base livre formou uma monocamada estável em uma subfase ácida em pH 1. Em outros valores de pH não foram observadas isotermas de pressão de superfície e consequentemente não foram realizadas medidas de absorção UV-Vis.

4.1.3 Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM)

BAM é a técnica usada para visualização direta da morfologia das monocamadas de Langmuir na interface ar-água, incluindo filmes de macrociclos (QIAN, 2000). A Figura 18 mostra uma isoterma de Langmuir com diferentes valores de pressão de superfície marcados pelas letras de A-P, que sinalizam os pontos de obtenção de diferentes imagens do filme de Langmuir obtidas pela BAM.

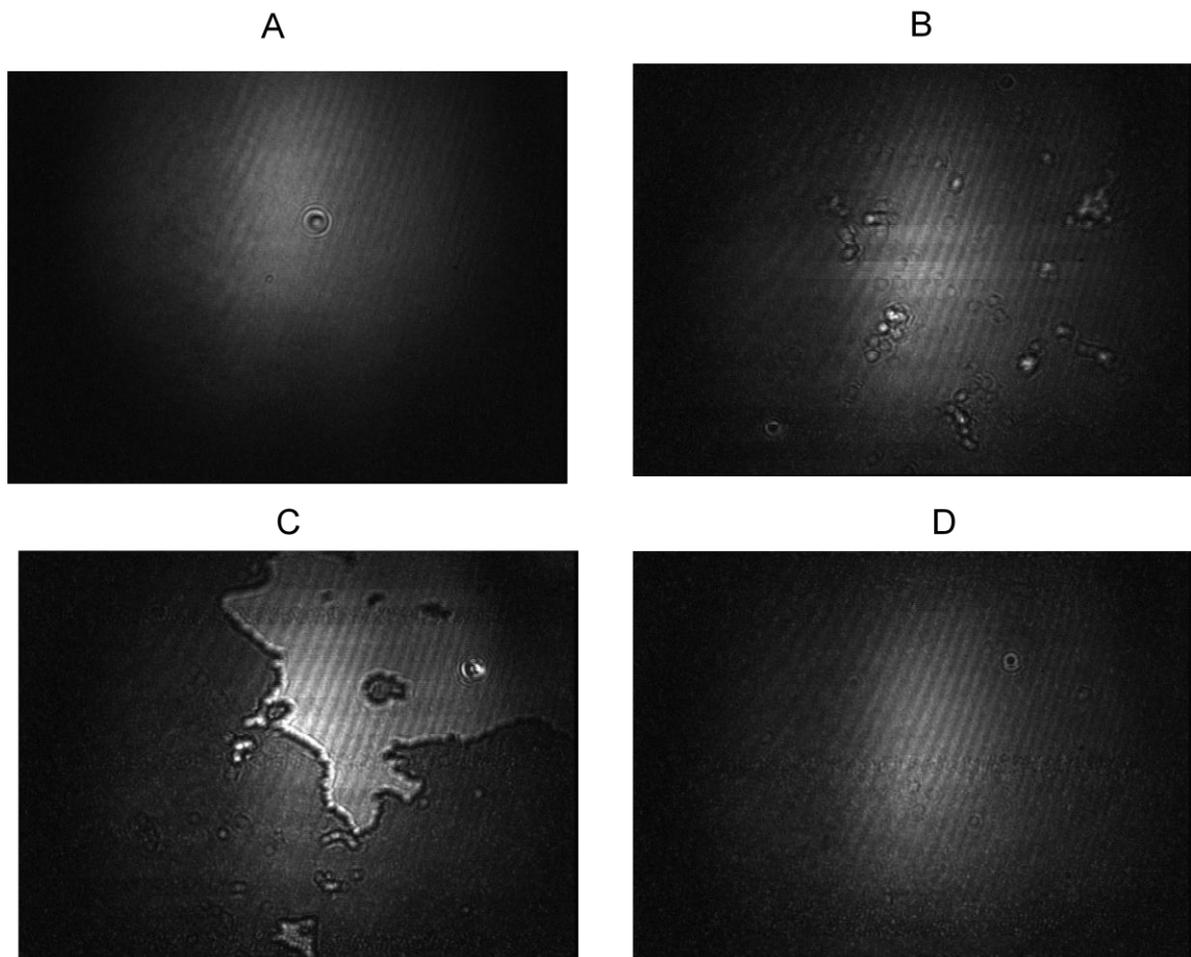
Figura 18 - Isoterma de pressão de superfície versus área por molécula para o filme de Langmuir usado para obter as imagens por BAM.



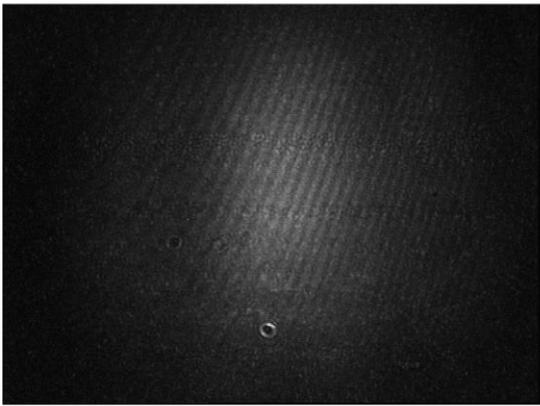
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 19 (A-P) apresenta um conjunto de imagens da *meso*-porfirina para os diferentes valores de pressão de superfície indicados na Figura 18. Após espalhar a solução de porfirina ($\pi=0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, Figura 19A) pode-se observar a formação de blocos (ilhas) brilhantes com diferentes tamanhos e formas para a monocamada que desaparecem imediatamente após o início do aumento de pressão ($\pi\sim 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, Figura 19B). O filme contínuo é observado na Figura 19D e se mantém inalterado com a compressão, como mostrado na Figuras 19D a 19L. O alto brilho observado na Figura 19M ocorre devido ao aumento da espessura do filme, o que provoca um aumento da reflexão de luz que passa para a câmara. Tal comportamento é comum para filmes compactos na fase condensada (GIRARD-EGROT; GODOY; BLUM, 2005).

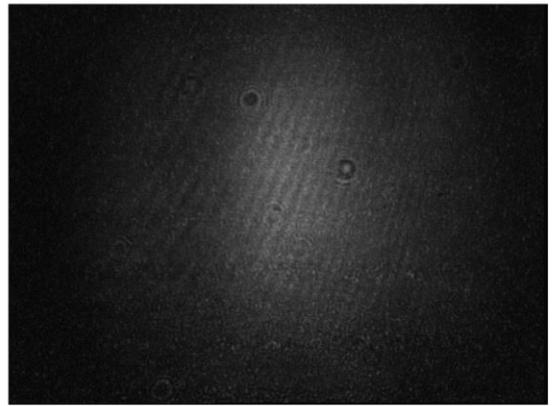
Figura 19 – Imagens de BAM para o filme da *meso*-porfirina



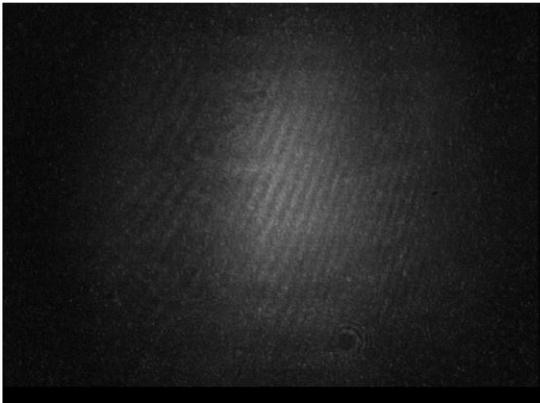
E



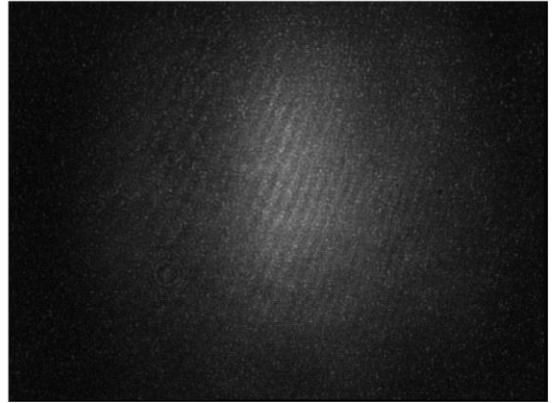
F



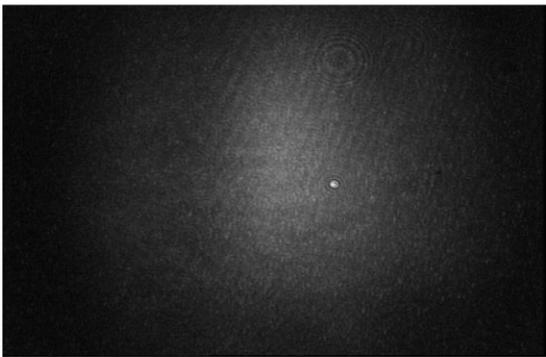
G



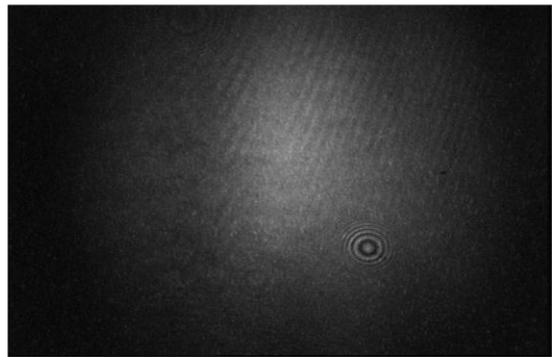
H



I



J

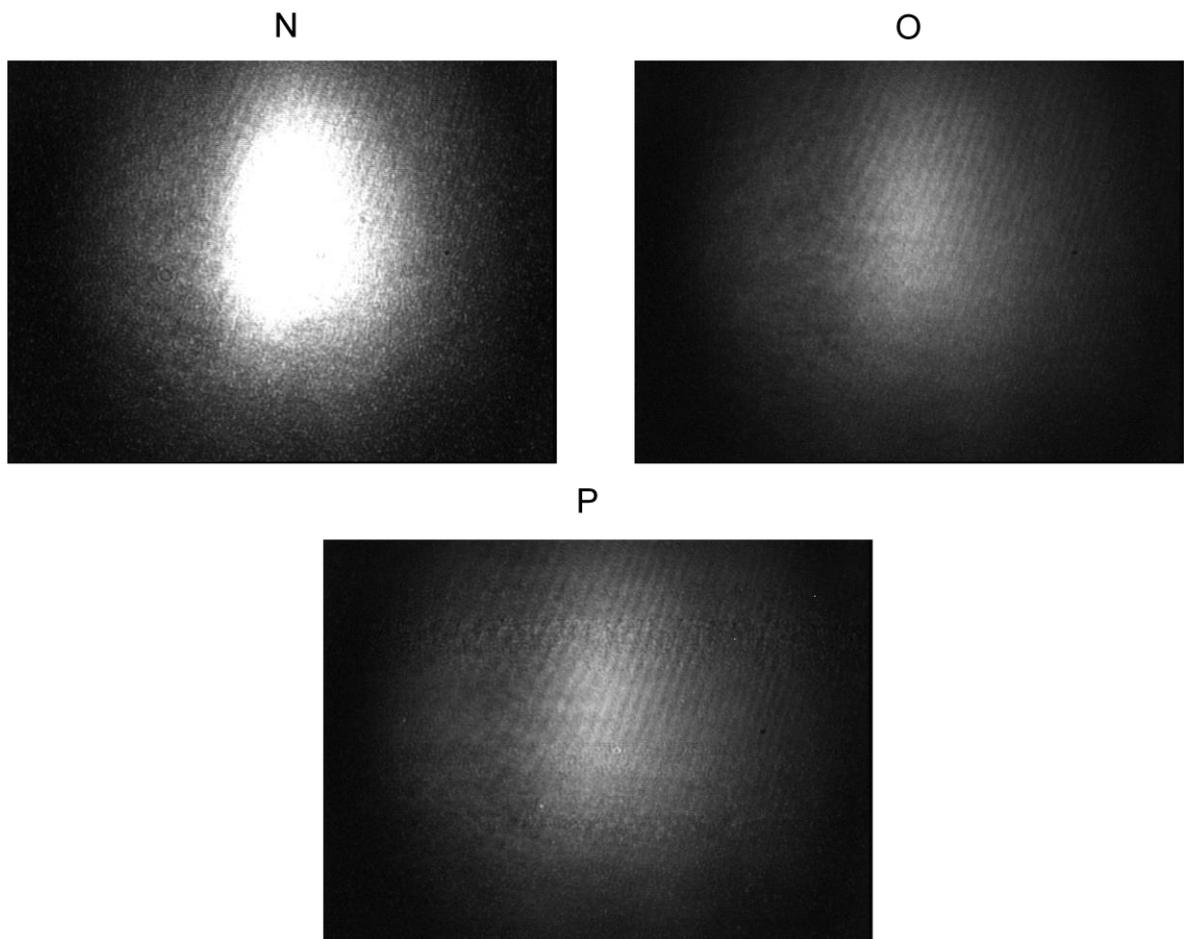


L



M





Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao utilizar uma ferramenta do software do BAM que permite reduzir o brilho, foi possível obter imagens do filme em valores de pressão de superfície após o colapso, Figura 19P. Mas, a BAM não foi capaz de mostrar possíveis mudanças de morfologias no filme. No entanto, a isoterma π -A e BAM permitiu escolher a pressão de 20 mN m^{-1} como um bom valor para a transferência de filmes LB, uma vez que a monocamada é compacta e homogênea nesta pressão. As caracterizações para os filmes sólidos, ultrafinos e nanoestruturados são apresentados nas próximas seções.

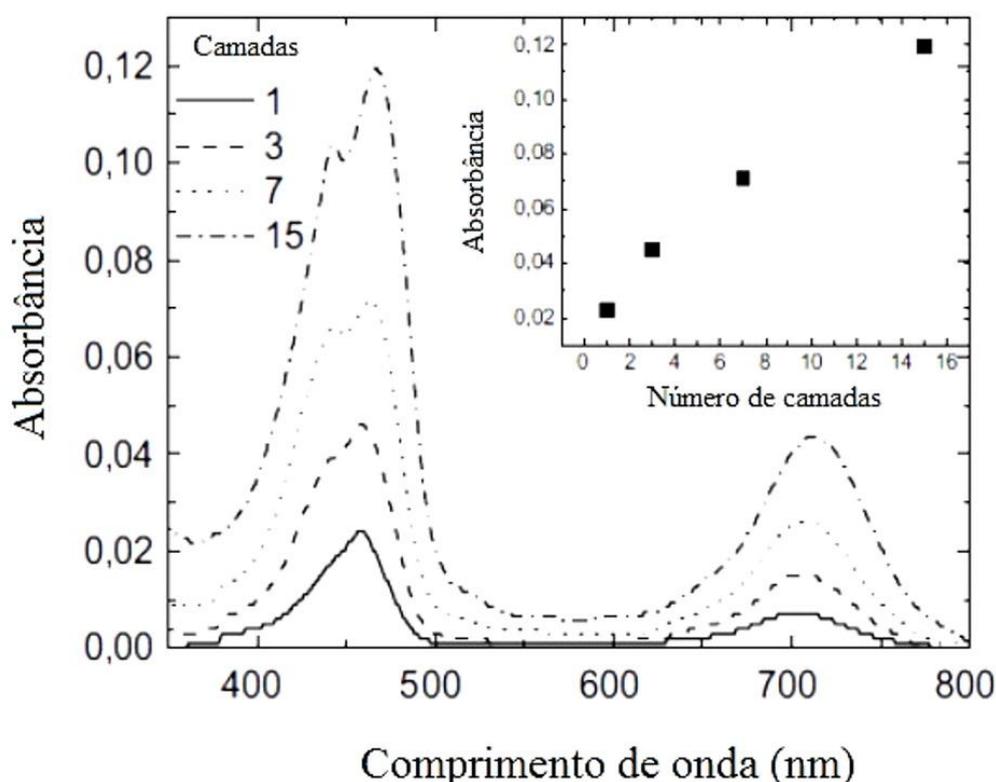
4.1.4 Caracterização espectroscópica dos Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Na obtenção dos filmes LB a velocidade de imersão do substrato foi cuidadosamente controlada em diferentes valores ($5\text{-}50 \text{ mm min}^{-1}$), dependendo do substrato, com o objetivo de depositar filmes LB da *meso*-porfirina de boa qualidade. A Figura 20 mostra o espectro de absorção de UV-vis para filmes LB com 1, 3, 7 e

15 camadas, escolhidos por apresentarem uma boa linearidade sem a necessidade de um grande número de pontos.

A intensidade da banda de Soret a $\lambda=462$ nm aumentou linearmente com o número de camadas, como mostrado na inserção da Figura 20, indicando que a mesma quantidade de material para cada camada foi depositada no substrato de quartzo. O mesmo foi observado para a banda centrada em $\lambda=442$ nm. A presença da banda em $\lambda\sim 700$ nm, também observada para os filmes de Langmuir, suporta a coexistência de monômeros e dímeros. O perfil espectral leva a concluir que a mesma organização do filme de Langmuir foi preservada após a deposição do filme sobre o substrato.

Figura 20 – Espectros de absorção UV-vis para filmes LB com 1, 3, 7 e 15 camadas em substrato de quartzo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros IV registrados no modo de transmitância, usando pastilhas de KBr, para a *meso*-porfirina livre, e no modo de reflexão para o filme LB de (15 camadas), utilizando substrato de Au, tem suas principais atribuições, indicadas na Tabela 1. A comparação entre os modos de transmissão e reflexão permitiu inferir a

organização molecular de filmes LB considerando as regras de seleção de superfície (ANTUNES *et al.*, 2001).

Tabela 1. Principais frequências vibracionais e suas atribuições obtidas para a *meso*-porfirina no filme LB e em pastilhas de KBr.

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuições
KBr	Filme LB em Au	
2916-2850	2925-2853	$\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$
1608-1580	1602-1584	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático
1470	1481	CHposições β pirrol
1245	1251	$\nu(\text{CN})$
1157-1173	1158-1177	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ C alifático e C aromático
3327 e 966		(N-H) centro da porfirina

Fonte: Elaborada pelo autor.

A deformação angular e estiramento em 966 e 3327 cm⁻¹, respectivamente, foram atribuídos a ligação NH central do macrociclo. Estas bandas não estão presentes no espectro do filme LB (modo reflexão), devido à organização das unidades do pirrol da *meso*-porfirina no substrato. A banda em 1245 cm⁻¹ (estiramento da ligação CN) no modo transmitância é deslocada no filme LB, o que corrobora com o fato de o macrociclo adotar uma configuração paralela ao substrato (DYER *et al.*, 2011).

A presença de duas bandas em 2916 e 2850 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico das unidades metileno [$\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$] respectivamente, estas frequências são conhecidos por serem sensíveis à conformação das cadeias de hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2006). Isto confirma a presença das cadeias laterais alifáticas do cardanol e as suas intensidades relativas são praticamente as mesmas nos filmes LB e em pastilha de KBr, o que indica que as longas cadeias laterais nos filmes LB são isotrópicas, sem nenhuma organização preferencial.

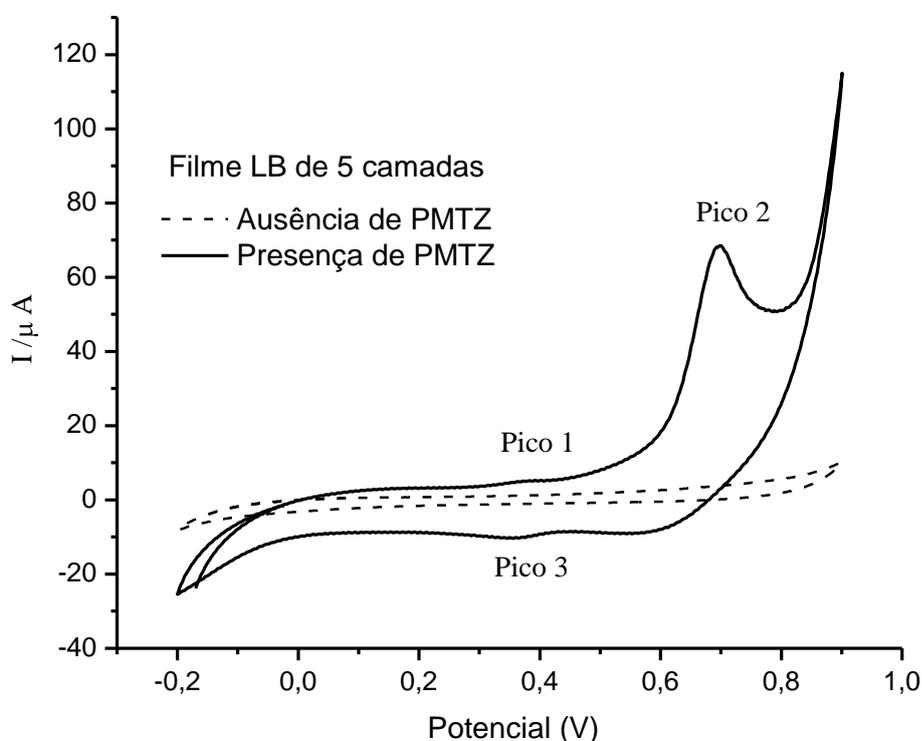
Algumas bandas da porfirina na pastilha de KBr foram deslocados em relação ao filme LB. Por exemplo, a banda em 752 cm⁻¹ na pastilha de KBr foi deslocada para 800 cm⁻¹ no filme fino. Isto sugere que as porfirinas são ligadas ao

substrato de ouro através de grupos CH das unidades do pirrol (LEWANDOWSKA, 2007).

4.1.5 Caracterização eletroquímica e aplicação como sensor para cloridrato de prometazina

Os filmes LB da *meso*-porfirina foram testados como eletrodos modificados para sensores eletroquímicos. Inicialmente foram realizados experimentos de voltametria cíclica para observar processos de redução e/ou oxidação do cloridrato de prometazina (PMTZ) usando como eletrodo de trabalho uma placa de vidro coberta com ouro e modificada com um filme LB contendo 5 camadas em uma solução tampão de Britton Robinson de pH 6, Figura 21.

Figura 21 - Voltamograma cíclico do filme LB de 5 camadas da *meso*-porfirina sobre substrato de ouro na ausência e na presença de PMTZ 20 μ M em tampão Britton-Robinson pH 6,0 a 100 mV s⁻¹.

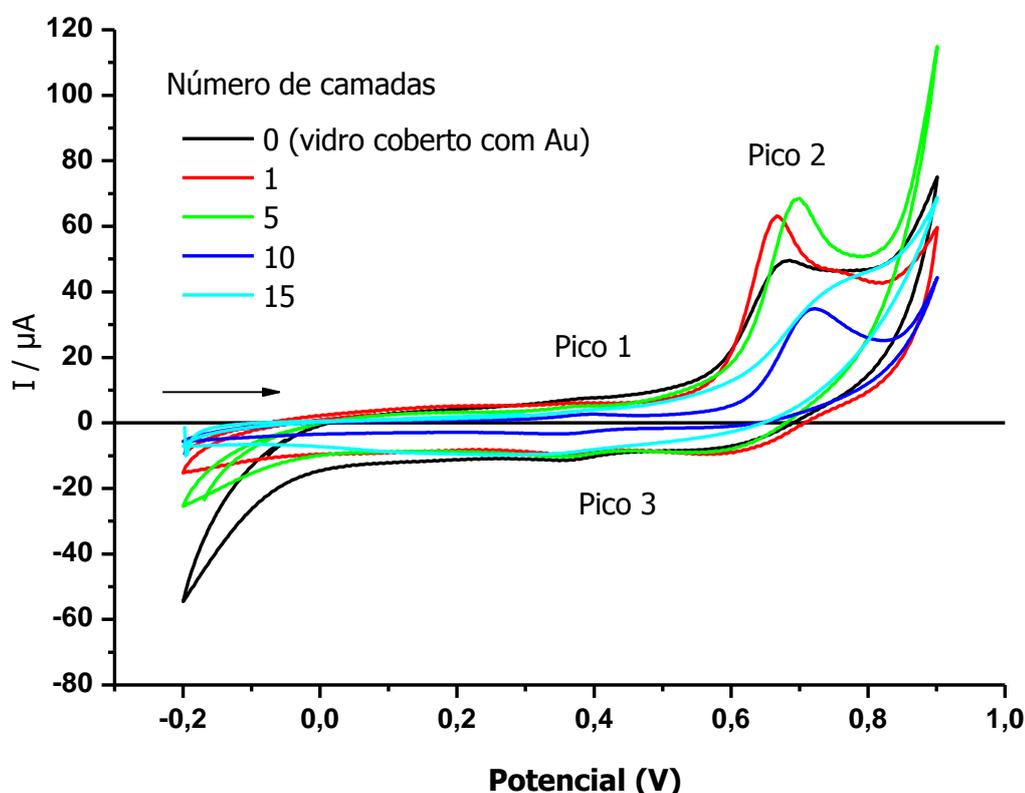


Fonte: Elaborada pelo autor.

A escolha por pH 6 foi devido ao fato das moléculas de PMTZ adsorverem na superfície do eletrodo em altos valores de pH (JESUS *et al.*, 2011b). Além disso, neste valor de pH (pH~6) as porfirinas base livre incorporadas servem como receptores dos grupos que formam ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas com o analito (GALE, 2003; LVOVA *et al.*,2009).

O voltamograma, Figura 21, do filme LB com a velocidade de varredura de 100 mV/s, na ausência de PMTZ apresentou apenas corrente capacitiva e, na presença do PMTZ mostrou dois processos redox. No primeiro, pode ser visto um par redox pouco definido com um pico de oxidação em 0,36 V (pico 1) e um de redução em 0,35 V (pico 3). No segundo processo, existe um pico de oxidação a 0,68 V (pico 2), com características de um processo irreversível, uma vez que o voltamograma não apresenta pico no sentido da varredura reversa. Este resultado indica que a prometazina apresentou forte afinidade pelo eletrodo modificado com a *meso*-porfirina.

Figura 22 – Voltamograma cíclico do filme LB de 1, 5, 10, 15 camadas da *meso*-porfirina sobre o substrato de ouro na presença de PMTZ 20 μ M em tampão Britton-Robinson (BR) pH 6,0 a 100 mV s⁻¹.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Eletrodos modificados com filmes LB de *meso*-porfirinas com diferentes números de camadas também foram testados para determinação de PMTZ e comparados com a superfície de Au. A Figura 22 mostra que a magnitude da corrente de pico do par redox da prometazina foi influenciada pela quantidade de *meso*-porfirina (diferentes números de camadas) depositada sobre a superfície do eletrodo.

O filme com uma camada apresentou maior valor de corrente de pico em relação a superfície de ouro, já revelando o potencial da modificação do eletrodo com o filme de porfirina na detecção da prometazina. O filme com 5 (cinco) camadas apresentou maior valor de corrente de pico e um deslocamento do potencial catódico para valores mais positivos.

Tanto o eletrodo modificado com o filme da *meso*-porfirina quanto o eletrodo de Au revelaram dois processos anódicos em 0,40 V (pico 1) e em 0,68 V (pico 2) e apenas um processo catódico em torno de 0,36 V (pico 3) durante a varredura inversa. Estes processos redox estão de acordo com a literatura que descrevem que o processo de oxidação da PMTZ ocorre com a remoção de um elétron do átomo de nitrogênio formando um cátion radical relativamente estável, o qual é então oxidado a sulfóxido de prometazina (CHEN *et al*, 2014; RIBEIRO *et al*, 2008).

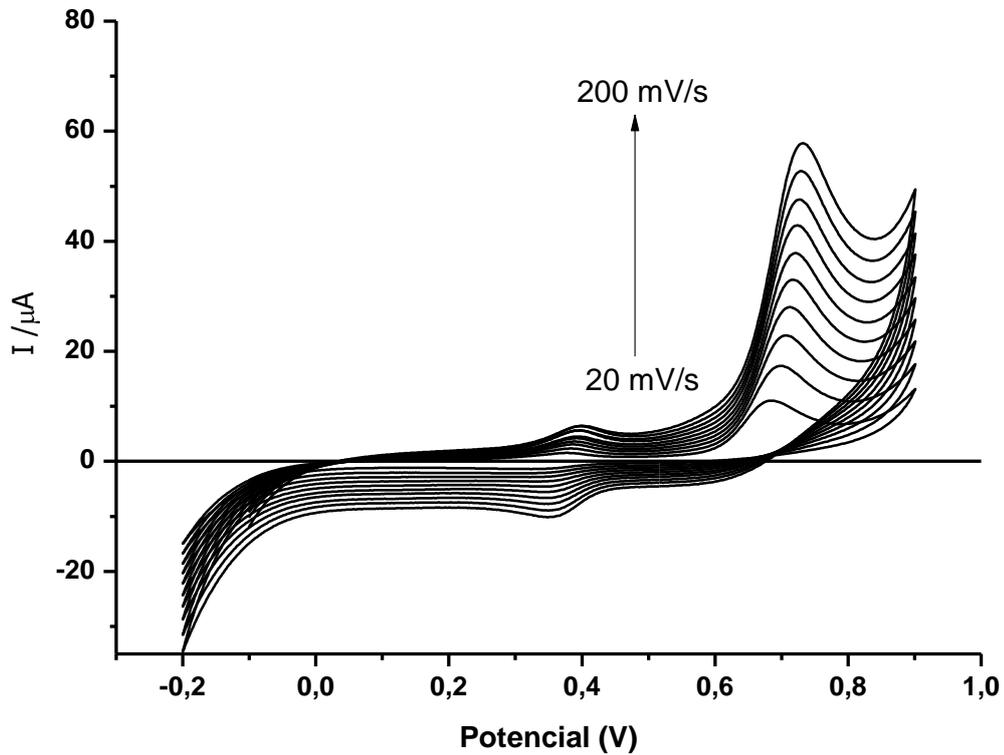
O pico 2 do eletrodo que Au apresentada uma corrente de 50 μ A menor que as apresentadas pelos eletrodos modificados com filme LB com 1 e 5 camadas (63 e 67 μ A, respectivamente). Em particular, o filme LB com uma camada apresentou o menor potencial de oxidação em 0,66 V (pico 2). Este valor é menor do que o obtido com outros eletrodos nanoestruturados modificados pela técnica de montagem camada por camada (*layer-by-layer*, LbL) de 0,79 V (atribuída ao pico 2) (JESUS *et al.*, 2011b).

Os filmes LB com 10 e 15 camadas apresentaram menor intensidade de corrente (35 e 42 μ A, respectivamente para o pico 2), atribuído a espessura do filme LB imobilizado na superfície do eletrodo que aumenta a resistividade e inibe o processo de transferência de elétrons (SANTOS *et al.*, 2012). Diante deste comportamento o filme LB de 5 camadas foi escolhido para determinação de PMTZ em solução.

A Figura 23 mostra os voltamogramas cíclicos para o filme LB de 5 camadas na presença de PMTZ numa concentração fixa de 20 μ M, variando a

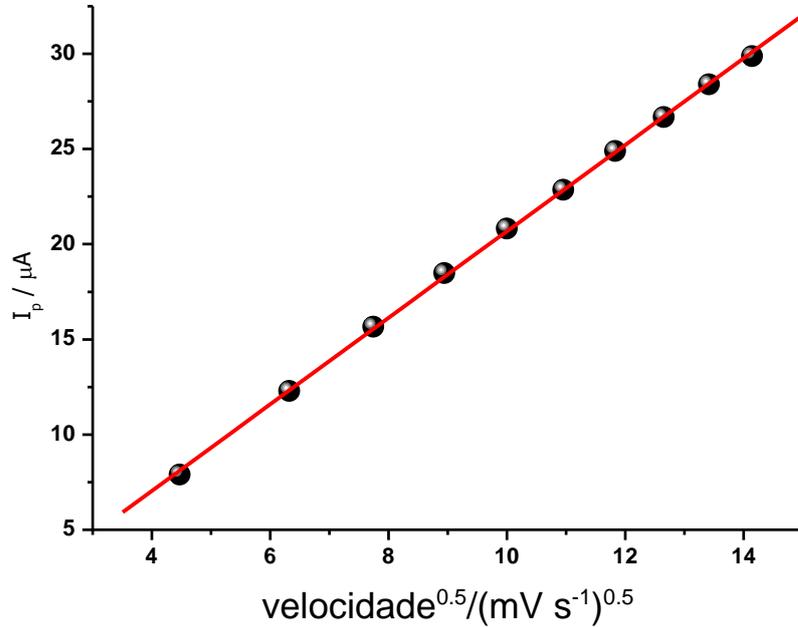
velocidade de varredura. A corrente de pico anódico da PMTZ a 0,68 V aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, como mostrado na Figura 24, indicando que a corrente de pico é controlada por difusão (CHEN *et al*, 2014).

Figura 23 – Voltamograma cíclico em tampão BR pH 6 para o filme LB de 5 camadas na presença de PMTZ 20 μM variando a velocidade de varredura de 20 a 200 mV/s.



Fonte: Elaborada pelo autor.

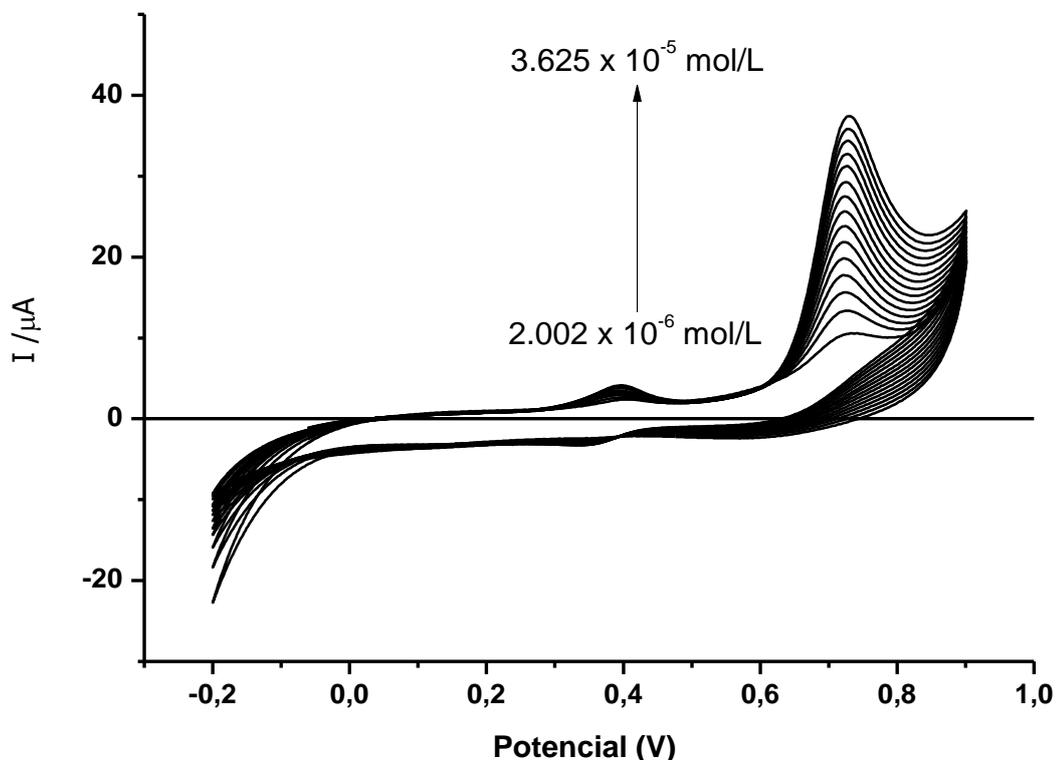
Figura 24 – Relação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{0.5}$ (mV s^{-1}) $^{0.5}$), para $20 \mu\text{mol/L}$ de PMTZ em meio de tampão BR pH 6,0 sobre eletrodo modificado com o filme LB (5 camadas) obtidos no intervalo de 20 a 200 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a caracterização voltamétrica do filme LB na presença de PMTZ, foram obtidas curvas analíticas no intervalo $2,00$ a $36,25 \mu\text{M}$ pelo método de adição de padrão, Figura 25. A mesma faixa de concentração foi estudada para outros eletrodos modificados, como eletrodo de ouro modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) (XIAO *et al.*, 2007) e eletrodo de pasta de nanotubos de carbono modificado com DNA (MARCO, 2013), os quais apresentam baixo limite de detecção atribuído à utilização de material condutor ou métodos de pré-tratamento.

Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos para PMTZ em meio de tampão BR pH 6,0 sobre eletrodo modificado com o filme LB (5 camadas) com concentração variando de $2,002 \times 10^{-6}$ a $3,392 \times 10^{-5}$ mol/L e potencial de varedura $V= 100$ Mv/s.



Fonte: Elaborada pelo autor.

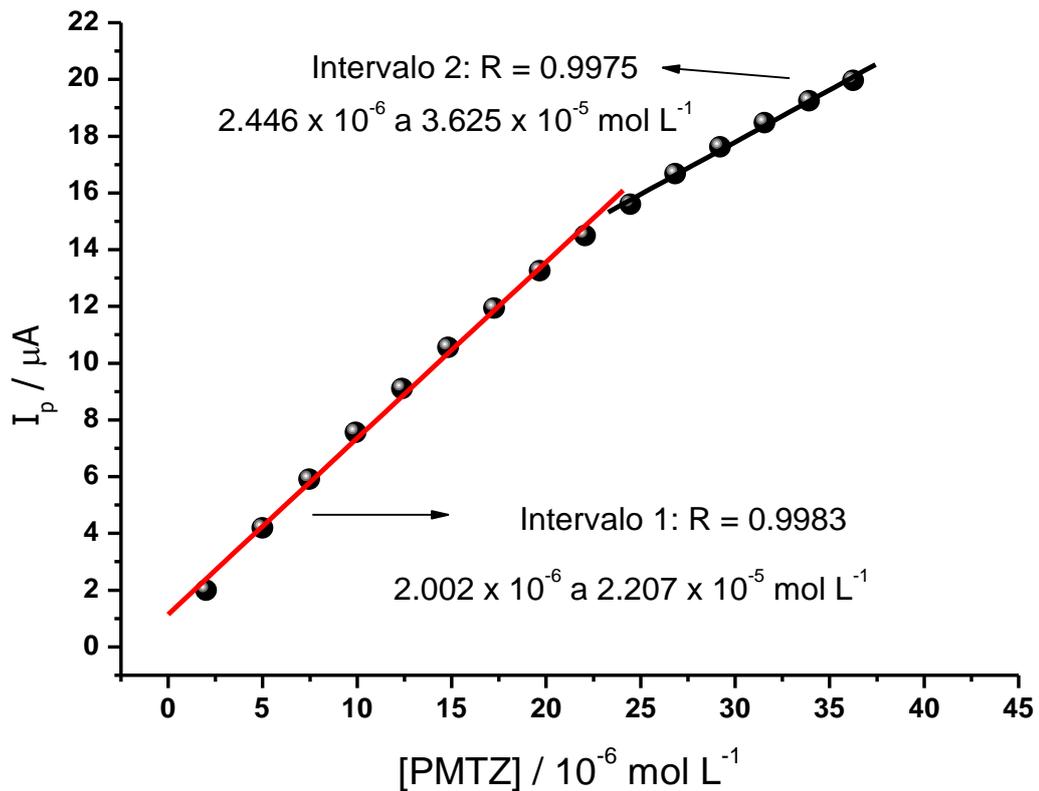
A Figura 26 mostra o gráfico de corrente de pico versus concentração de PMTZ usando o eletrodo modificado com porfirina (filme LB). O gráfico mostra dois segmentos de reta com coeficiente angular de 0,62071 e 0,36817 entre dois intervalos de concentração (de 2,00 a 22,07 μM e de 24,46 a 36,25 μM), respectivamente.

A diminuição na sensibilidade (coeficiente angular da reta) após o primeiro segmento linear surge devido a controle cinético (HONARMAND, 2014). Este comportamento é semelhante ao obtido por Honarmand (2014), o qual determinou o cloridrato de prometazina utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro (Au-NPs/CPE). Neste caso, a curva de corrente de pico versus concentração de PMTZ apresentou três segmentos de reta nos intervalos de concentração de 2,00 - 55,00; 55,00 - 165,00 e 165,00 - 225,00 μM .

A interação do filme LB nanoestruturado de porfirina com a PMTZ promoveu um aumento linear da corrente de pico com a concentração do analito, diferentemente do filme mais espesso não estruturado. Estes resultados mostram

que existe a possibilidade de desenvolver um novo sensor eletroquímico para a detecção de PMTZ baseado em filmes nanoestruturados usando porfirinas como agentes de modificação da superfície do eletrodo.

Figura 26 - Relação entre a corrente de pico e a concentração de PMTZ obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos de PMTZ em meio de tampão BR pH 6,0 sobre eletrodo modificado com o filme LB (5 camadas) com concentração variando de $2,002 \times 10^{-6}$ a $3,392 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e potencial $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

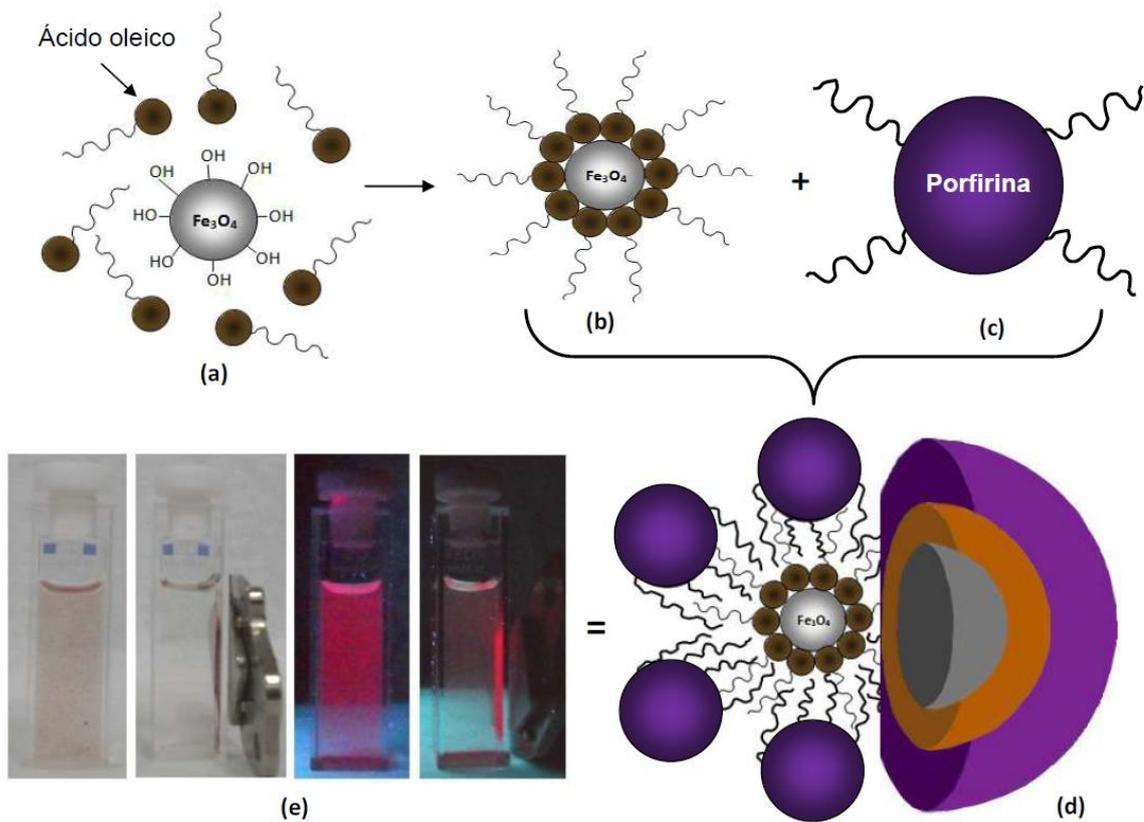
Os resultados apresentados são de interesse em estudos de identificação de drogas, especialmente aqueles que buscam por diagnósticos precoces de contaminações e comprovação de agentes responsáveis por sintomas.

4.2 Nanossistema superparamagnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$)

4.2.1 Síntese do nanossistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$

A rota sintética do nanossistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ é ilustrada na Figura 27. Trata-se de um sistema formado por um centro de nanopartículas de Fe_3O_4 revestido com uma camada interna de ácido oléico (AO) e uma camada mais externa da *meso*-porfirina base livre (*meso*-P).

Figura 27 – Diagrama esquemático de preparação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$: (a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$; (c) *meso*-porfirina; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$; (e) a influencia do campo magnético e da radiação UV ($\lambda=254\text{ nm}$) sobre uma suspensão de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ em 2-metoxietanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para obter este sistema, as nanopartículas de Fe_3O_4 (Figura, 27a) foram primeiramente revestidas com uma camada de ácido oléico, o qual protege as partículas da oxidação e promove a formação de um sistema fluido e superparamagnético (ferrofluido), denominado aqui de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$. Além disso, a

superfície deste sistema, composta pelas cadeias laterais do ácido oleico, permitem interações lipofílicas com as cadeias laterais do cardanol, presentes na estrutura da *meso*-porfirina da segunda camada.

O $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ (Figura 27b) foi utilizado para interagir com a *meso*-porfirina (Figura, 27c) para a adição de uma nova camada sobre o sistema. As *meso*-porfirinas foram ancoradas à superfície do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ por interações van der Waals entre as longas cadeias alquílicas do cardanol, presentes na estrutura da *meso*-porfirina, e as cadeias alquílicas do AO. A formação do produto de interesse pode ser monitorada diretamente por uma mudança de solubilidade.

Jing *et al.*, (2015) obtiveram um sistema semelhante, mas formado por porfirinas ligadas covalentemente a superfície de um sistema superparamagnético. Os autores primeiramente revestiram a superfície da ferrita com o ácido oléico e modificaram-na reagindo a camada de ácido oléico com um material polimérico, o qual possuía uma região formada por cadeia laterais hidrofóbica e na outra região uma cadeia lateral hidrofílica com grupamentos NH_2 livres. Segundo os autores, o polímero se ligou a superfície do ácido oléico por interações de van der Walls entre a sua região hidrofobia e as cadeias laterais do ácido oléico deixando exposta a região hidrofílica com os grupamentos NH_2 livre que foram então usados para se ligarem as porfirinas.

Diante disto, o $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ preparado neste trabalho se mostrou mais simples de ser obtido, tendo em vista que as cadeias laterais hidrofóbicas, derivadas do cardanol, presentes na estrutura da *meso*-porfirina dispensam o uso de intermediários de ligação entre a porfirina e a camada de ácido oléico.

Na obtenção do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$, o controle dos solventes foi essencial. O diclorometano foi usado para manter a solubilidade *meso*-porfirina no meio reacional e formar uma única fase. Quando a temperatura de 60 °C foi atingida parte do diclorometano evaporou e a *meso*-porfirina tornou-se insolúvel no meio. O resfriamento lento e sob repouso do sistema, permitiu que as *meso*-porfirinas fossem se aglomerando e a presença do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ com suas cadeias hidrofóbicas se tornam atrativas para interagirem com as *meso*-porfirinas. O 2-metoxietanol agiu como um agente passivante, evitando que as partículas se agreguem e cresçam descontroladamente e permaneçam em suspensão (COUTO, 2006).

As novas nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ (Figura 27d) possuem um forte núcleo magnético evidenciado pela atração das partículas pelo ímã, como

mostrado na Figura 27e. Por outro lado, a camada de *meso*-porfirina na superfície das nanopartículas foi evidenciada a partir da imagem fluorescente vermelho-brilhante (Figura 27e, à direita) gerada após exposição do sistema a luz UV ($\lambda=254$ nm). Este comportamento permitiu a visualização das primeiras evidências da *meso*-porfirina sobre a superfície das nanopartículas (GU *et al.*, 2005).

O produto obtido revelou-se estável quando suspenso e submetido à ultrassom em diferentes meios: como água, etanol, hexano e dimetilsulfóxido. Este comportamento permite que estudos voltados para aplicações diversificadas que exijam diferentes tipos de solventes como meio dispersante sejam possíveis.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

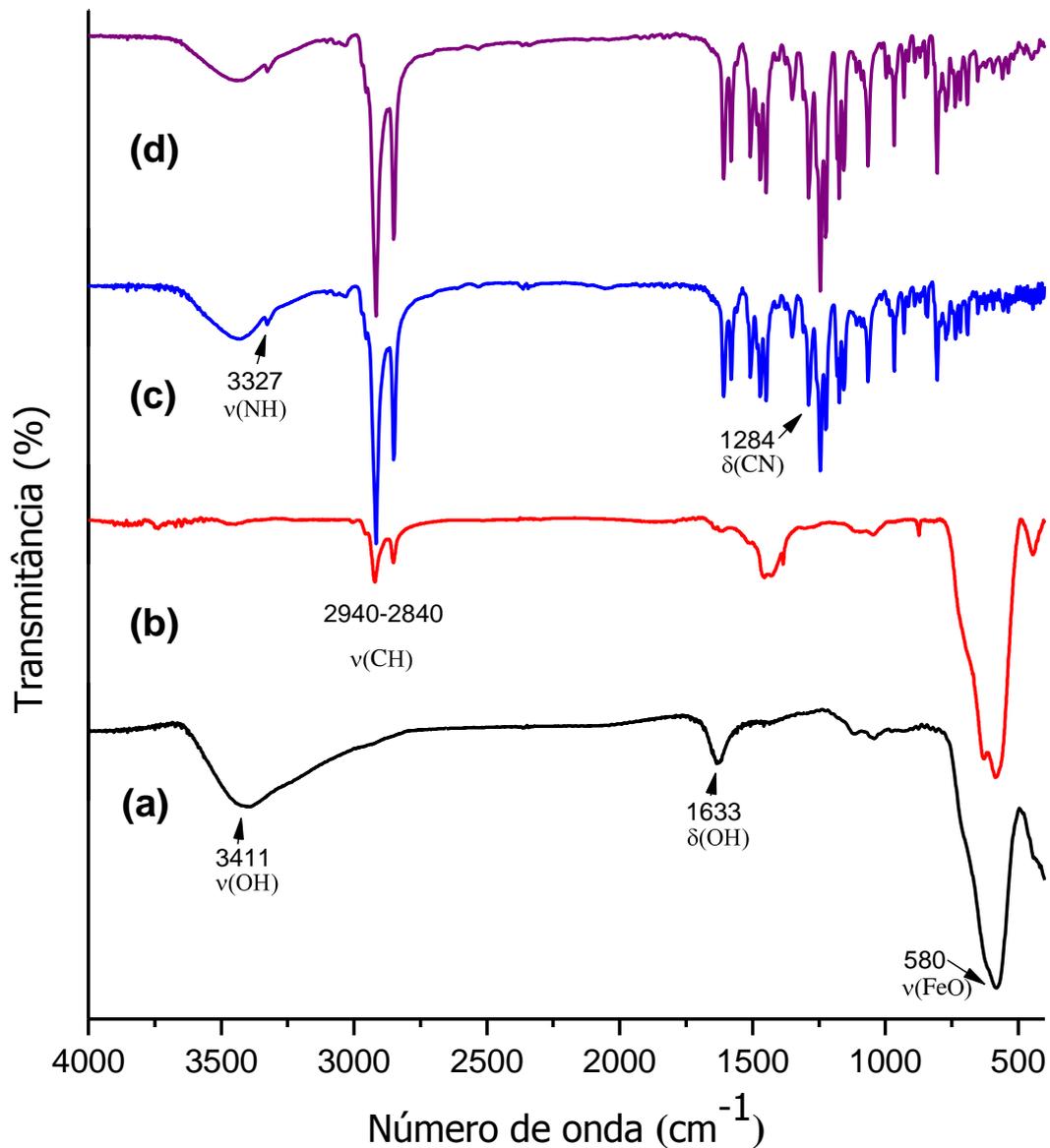
A análise de IV é uma das técnicas mais importantes para a identificação rápida e eficiente de sistemas encapsulados (KUMARI *et al.*, 2010). Na Figura 28a, foram observados picos característicos da ligação Fe-O em 580 cm^{-1} para Fe_3O_4 . A presença de grupos hidroxilas na superfície das nanopartículas foi evidenciada pela banda de absorção de estiramento O-H em 3411 cm^{-1} e pela banda referente à deformação angular O-H em 1633 cm^{-1} . A presença de grupos OH na superfície das nanopartículas ocorre devido procedimento empregado na síntese da ferrita, realizado em solução aquosa e em meio básico (pH~10).

Após o revestimento da Fe_3O_4 com ácido oleico (Figura 28b) duas bandas em 2940 e 2840 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações CH_2 presentes na cadeia alifática do ácido oleico. A ausência da banda característica do estiramento C=O do ácido oléico indica que as moléculas do ácido estão quimiosorvida na superfície da nanopartícula (ZHANG; HE; GU, 2006).

O espectro da *meso*-porfirina (Figura 28c) possui como principais bandas características, uma em 3327 cm^{-1} , de baixa intensidade, atribuída ao estiramento da ligação NH presente no núcleo de porfirina; duas bandas intensas em 2940 e 2840 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações CH_2 das cadeias laterais alifáticas derivadas do cardanol, uma banda em 1284 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C–N e em 1436 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C–H da posição β pirrol, indicando que a estrutura contém as subunidades do pirrol.

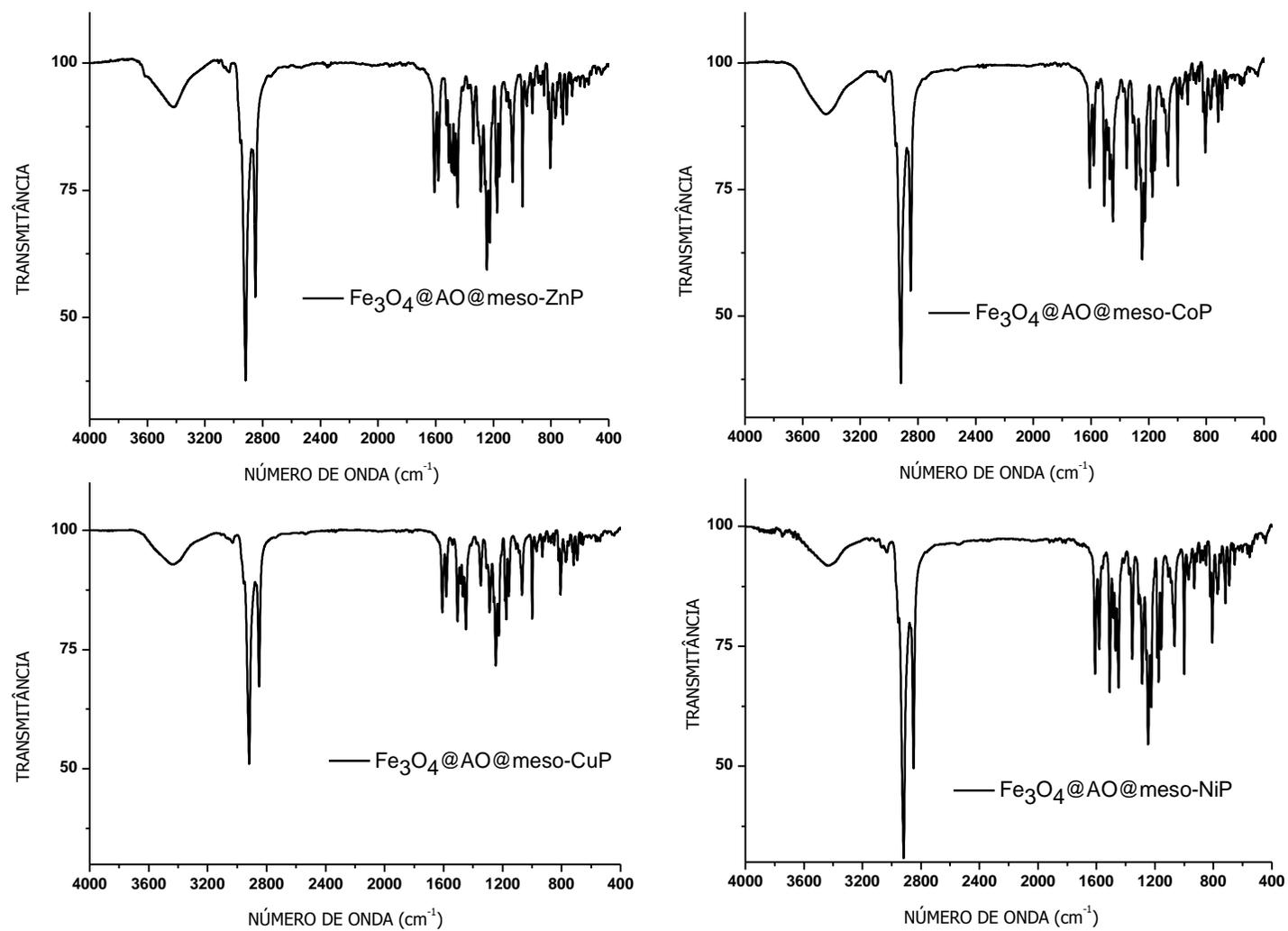
O espectro do nanossistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@meso\text{-P}$ (Figura 28d) foi semelhante ao da *meso*-porfirina, e não foram observadas frequências ou sinais referentes a ligação de Fe-O do Fe_3O_4 , devido às duas camadas sobre a superfície das partículas. Também não houve deslocamentos ou desaparecimento de bandas relativas à estrutura da porfirina, isto sugere que o centro magnético não afeta as propriedades da camada externa e o sistema final mantém as propriedades da porfirina.

Figura 28 – Espectros na região do infravermelho em pastilhas de KBr: (a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$; (c) *meso*-porfirina; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@meso\text{-P}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 – Espectros na região do infravermelho em pastilhas de KBr dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com a meso-porfirina metaladas com íons Zn(II), Co(II), Cu(II) e Ni(II).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 29 apresenta os espectros de IV dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com a *meso*-porfirina metaladas com os íons Zn(II), Co(II), Cu(II) e Ni(II). Os espectros foram caracterizados principalmente pela ausência da banda de estiramento da ligação NH, do centro da porfirina, em 3327 cm^{-1} , indicando que os hidrogênios centrais foram substituídos pelos íons metálicos. Da mesma forma que para o sistema revestido com porfirina base livre, os espectros dos sistemas revestidos com porfirinas metaladas mantiveram as propriedades das respectivas porfirinas metaladas.

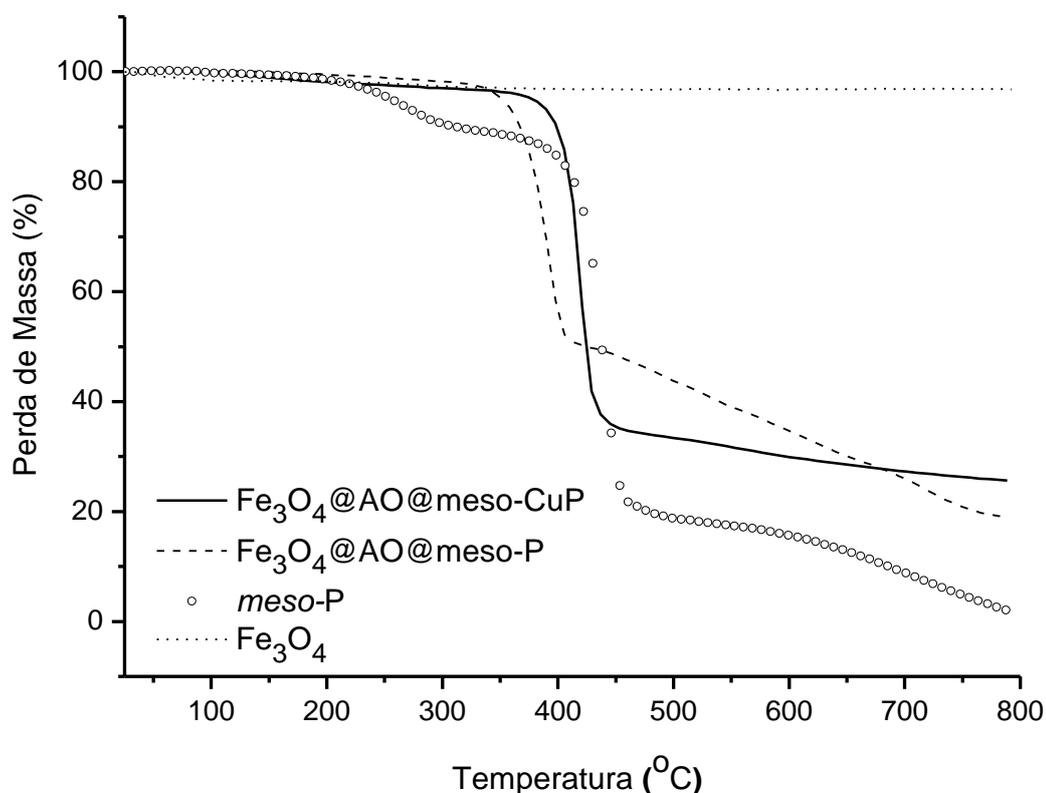
O comportamento dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 29 é semelhante aos resultados obtidos por Esmailpour e colaboradores (2012), os quais prepararam nanopartículas superparamagnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e revestiram com complexos de base de Schiff dos íons metálicos Co(II), Cu(II), Mn(II), Hg(II), Ni(II), Cd(II) e Cr(II), representando o sistema final como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{base de Schiff-M}$, onde M representa o íon metálico. Os perfis espectrais mostraram apenas as bandas vibracionais referentes à base de Schiff, indicando que a camada mais externa impede a visualização das frequências ativas no Infravermelho das nanopartículas presentes no centro do sistema.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 30 apresenta o perfil de degradação térmica de cada material estudado. Semelhante ao trabalho de Barreto *et al.*, (2012) as nanopartículas de Fe_3O_4 , mostrou praticamente nenhuma perda de massa, em função da sua elevada estabilidade térmica. No termograma da *meso*-porfirina livre (*meso*-P) foi possível observar dois estágios de degradação. O primeiro ocorreu na faixa de $216 - 370\text{ }^\circ\text{C}$ e o segundo de $380 - 497\text{ }^\circ\text{C}$ com perda de massas de 12 e 70 % respectivamente, e massa residual total de 2 %.

Por outro lado, o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$ apresentou apenas um evento de degradação térmica, na faixa $340 - 434\text{ }^\circ\text{C}$ com perda de massa de 50 % e massa residual de 20%. Este resultado mostrou um aumento significativo da massa residual quando comparado com a porfirina livre. Este valor está associado a quantidade de nanopartículas (Fe_3O_4) presente na amostra.

Figura 30 – Perfil de degradação térmica dos sistemas *meso-P*, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

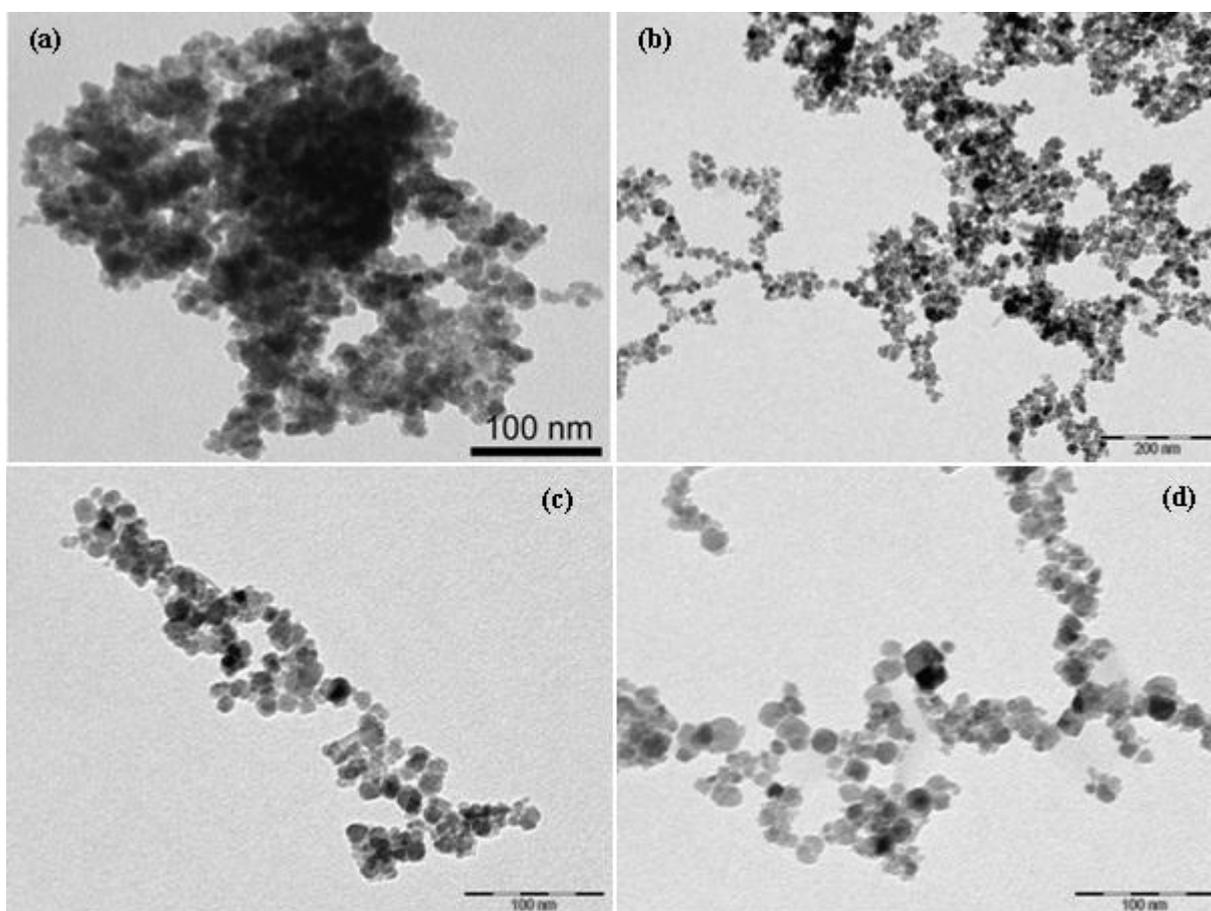
Semelhante ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ o sistema com a porfirina metalada com Cu ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$), apresentou somente um evento de degradação na faixa de 375–460 °C com perda de massa de 66 % e massa residual de 26%. O resultado mostrou que houve um aumento na temperatura de degradação nos sistemas superparamagnéticos em relação a porfirina base livre. Foi possível observar um pequeno aumento na massa residual de 6% no sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$ em relação ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$. Este resultado pode ser associado a presença do metal no centro da porfirina.

Outra observação importante foi a diminuição da faixa de degradação dos sistemas superparamagnético, tanto o formado pela porfirina base livre quanto pelo formado pela porfirina metalada com cobre, quando comparado com a *meso*-porfirina livre no segundo evento de degradação (que apresentou uma perda de massa mais elevada). Este comportamento pode está associado a presença das partículas de óxido de ferro, as quais se comportam como catalisadores na oxidação do material, diminuindo as temperaturas de decomposição (DURMUS *et al.*, 2011).

4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ foram monitoradas por MET e mostradas na Figura 31a-d. As nanopartículas de Fe_3O_4 , Figura 31a, exibiram um perfil arredondado e irregular com um tamanho médio de 11 nm e polidispersos com algumas partes aglomeradas devido as interações entre os dipolos magnéticos das nanopartículas as quais apresentam alta área superficial e, portanto, alta energia superficial, favorecendo a aglomeração.

Figura 31- Micrografias obtidas por MET: (a) Fe_3O_4 ; (b-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$.

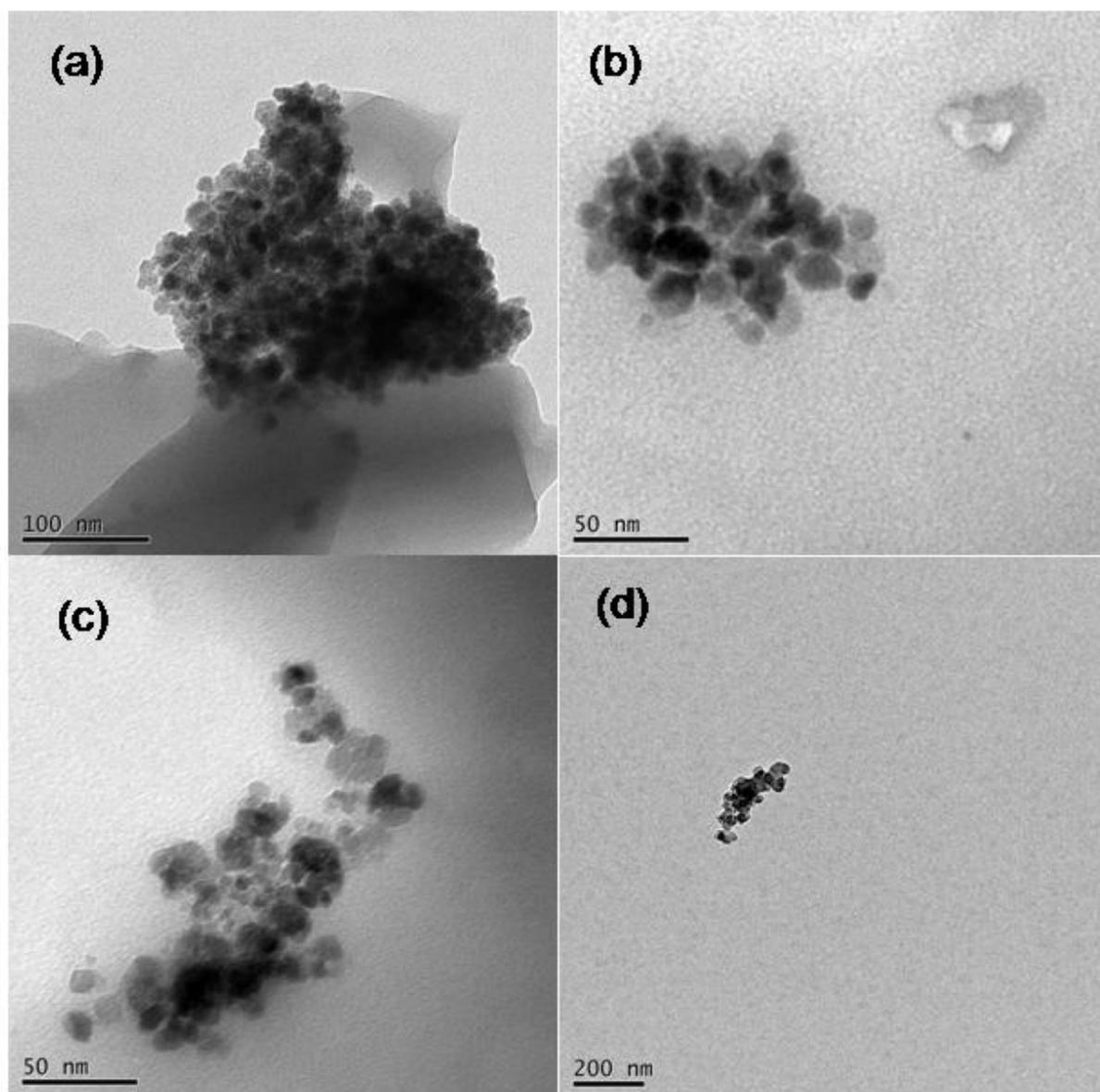


Fonte: Elaborada pelo autor.

Quanto ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$, Figura 31 b-d, apresentou menor tendência para se aglomerar, possivelmente devido à significativa redução da energia superficial e da atração dipolar do Fe_3O_4 pela presença dos compostos orgânicos da funcionalização (ácido oleico e *meso*-porfirina), bem como pela maior dispersão no solvente, favorecida pela camada de *meso*-porfirina.

A distribuição de tamanho das partículas, determinado por uma centena de nanopartículas livres, foi de 14 ± 2 nm. Comportamento semelhante foi observado em outros estudos envolvendo nanopartículas com superfícies modificadas (WEI *et al.*, 2012; YING *et al.*, 2011). O tamanho apresentado pelas partículas indica que esses sistemas podem ser produzidos e manipulados na escala nanométrica e, portanto aplicadas em sistemas que exijam esta ordem de grandeza.

Figura 32 – Micrografias obtidas por MET dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com as porfirinas metaladas. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-CoP}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-CuP}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-NiP}$ e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-ZnP}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

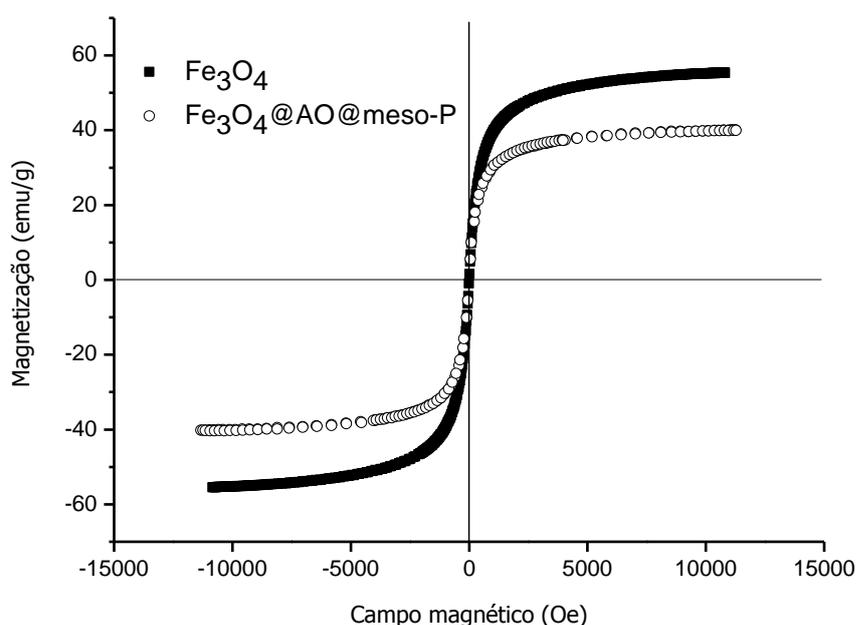
A Figura 32 apresenta as imagens obtidas por MET dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com a *meso*-porfirina metaladas com os íons Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II). De uma forma geral os sistemas se comportaram de maneiras semelhantes, com menos tendência de se agregar e tamanhos de partículas de $22\pm 8\text{nm}$, $14\pm 4\text{nm}$, $16\pm 3\text{nm}$ e $12\pm 3\text{nm}$ para os sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-CuP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-CoP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-NiP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-ZnP}$, respectivamente.

4.2.5 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

O comportamento magnético dos sistemas foi investigado por magnetometria de amostra vibrante e os resultados utilizados para comparar as propriedades magnéticas do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$ e do Fe_3O_4 à temperatura ambiente.

Na Figura 33, o perfil das curvas de magnetização mostram que não há nenhuma histerese magnética, o que indica que ambas as nanopartículas são superparamagnéticas. A magnetização de saturação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$ foi de 40 emu/g, um pouco inferior ao valor de magnetização das ferritas (55 emu/g) devido às duas camadas (uma de ácido oleico e outra de porfirina) que recobre a ferrita.

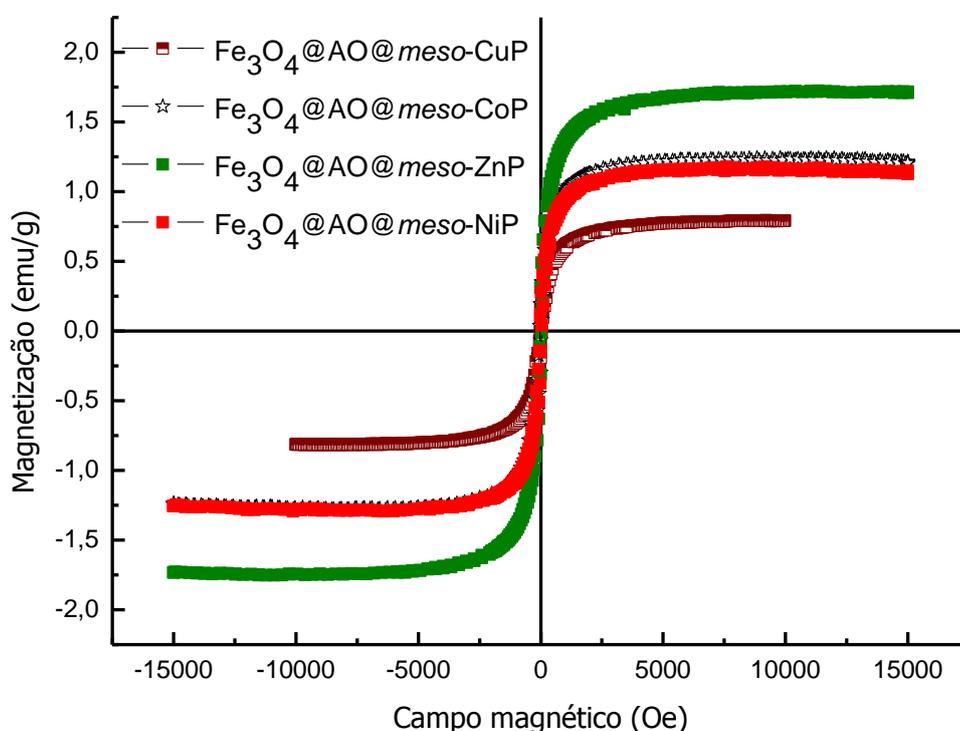
Figura 33 – Curvas de magnetização dos sistemas Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 34 mostra as curvas de magnetização dos nanossistemas sistemas superparamagnéticos revestidos com a *meso*-porfirina metaladas com os íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II). Nas curvas não são observadas histerese magnética o que confirma o comportamento superparamagnético de todas as amostras. A magnetização de saturação dos materiais foram 0,80 emu/g, 1,12 emu/g, 1,21 emu/g e 1,71 emu/g para os sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-CuP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-NiP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-CoP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-ZnP}$, respectivamente.

Figura 34 – Curvas de magnetização dos nanossistemas superparamagnéticos revestidos com as porfirinas metaladas com os íons: Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II).



Fonte: Elaborada pelo autor.

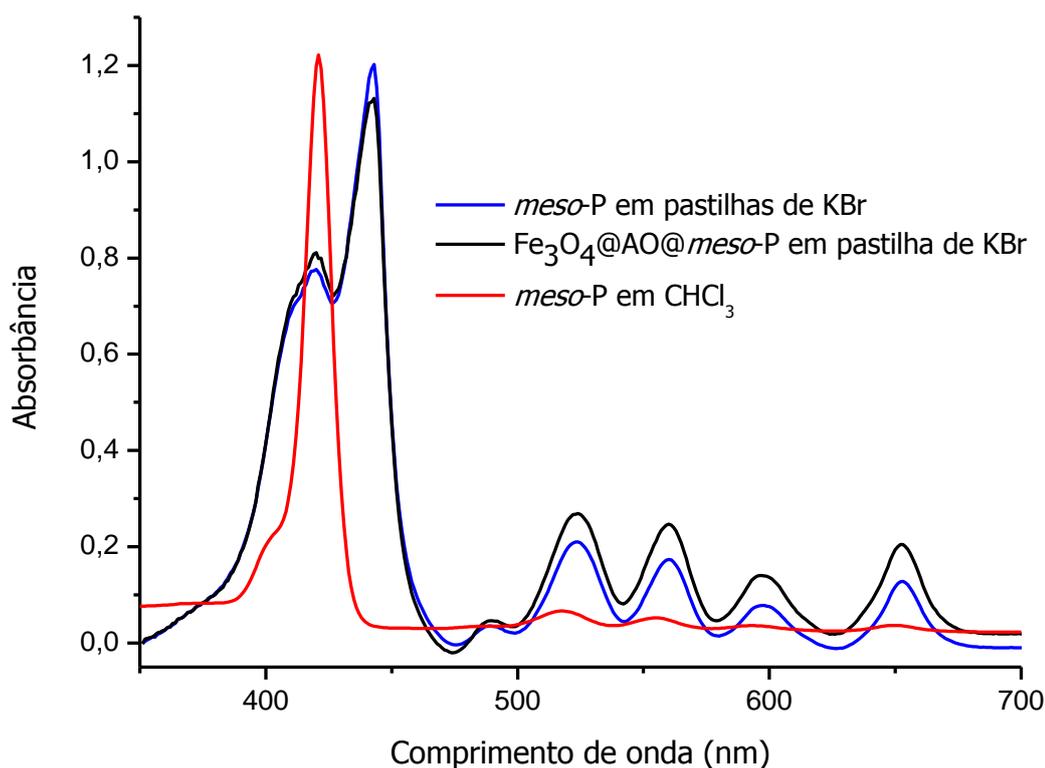
Estes valores são muito inferiores aos valores apresentados para a Fe_3O_4 (55 emu/g) e para $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$ (40 emu/g). Este comportamento pode ser decorrente da quantidade de material sobre a nanopartícula superparamagnética, uma vez que a magnetização de uma partícula por um campo externo é proporcional ao tamanho da partícula. Desta forma, como evidenciado pela MET as partículas contendo porfirinas metaladas com Cu apresentam maior tamanho e, conseqüentemente, maior quantidade de material suportado, o que provoca significativa diminuição na magnetização. Este comportamento é comum a outros sistemas contendo

complexos de metais de transição suportados sobre nanopartículas superparamagnéticas (ESMAEILPOUR, et al 2012, ESMAEILPOU, 2014, SHARMA,2014).

4.2.6 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos materiais estudados foram determinadas por espectroscopia de absorção na região UV-vis e por medidas de fluorescência de estado estacionário na região UV-vis. A Figura 35 mostra os espectros de absorção da *meso*-P base livre em solução de clorofórmio e no estado sólido e do sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$ também em estado sólido.

Figura 35 – Espectros de absorção na região UV-vis da *meso*-P em solução de clorofórmio (10^{-6} mol/L) e *meso*-P e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso\text{-P}$ em pastilha de KBr.



Fonte: Elaborada pelo autor

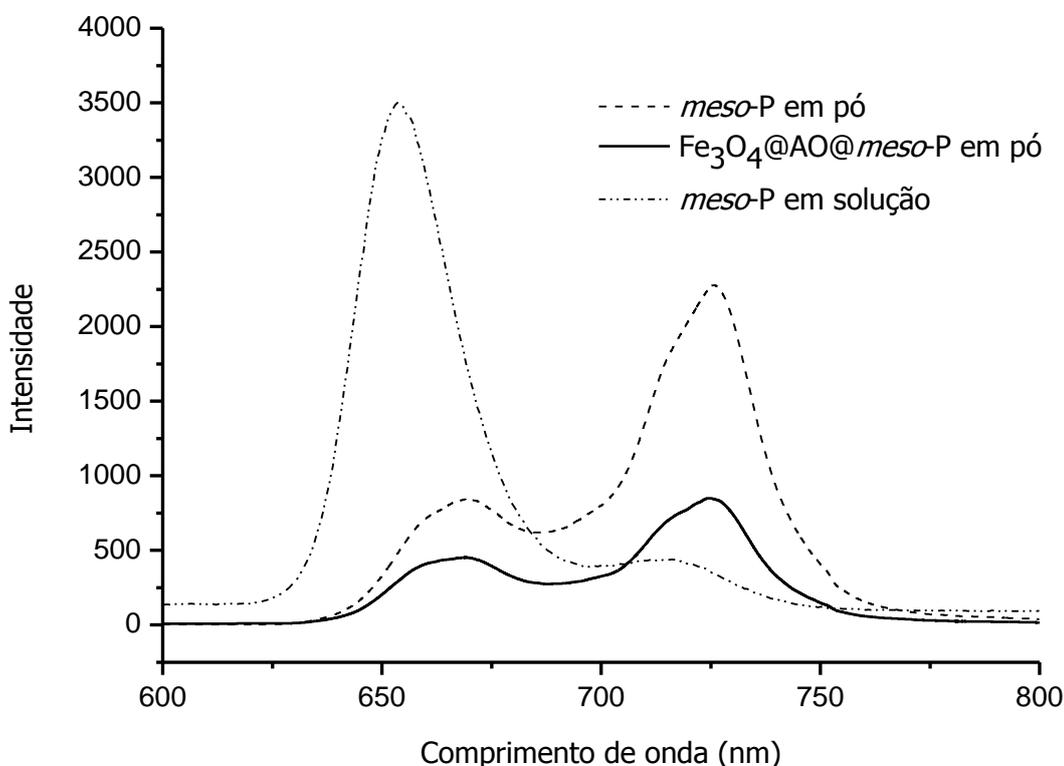
O espectro da porfirina em solução apresentou um perfil bem característico de porfirinas, com uma banda intensa, banda Soret, em $\lambda=421$ nm, e um conjunto de quatro bandas de menor intensidade na região de mais baixa energia (bandas Q) em $\lambda= 518\text{nm}$, 555nm , 593nm , e 650nm . Os espectros do

sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ e da *meso-P* em estado sólido apresentaram perfis espectrais semelhantes entre si.

Em Ambos os espectros, ocorreram desdobramentos da banda Soret, com dois máximos em $\lambda = 420$ e 443 nm, pequenos deslocamentos das bandas Q para $\lambda = 524, 560, 597$ e 653 nm e um significativo aumento na intensidade da banda em 653 nm, em relação à porfirina em solução. A banda em $\lambda = 420$ nm indica a presença de espécies monoméricas, semelhante à amostra em solução e as bandas em $\lambda = 443$ e 653 nm indicam a presença de espécies agregadas do tipo *J*-agregados.

A fluorescência é um método muito sensível para estudos de mudanças conformacionais e interações intermoleculares. A Figura 36 mostra os espectros de emissão em solução e em estado sólido da *meso-P* e do sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$.

Figura 36 – Espectros de emissão de fluorescência da *meso-P* em solução de clorofórmio (10^{-6} mol/L) e *meso-p* e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ na forma de pó.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro da amostra em solução mostra uma banda intensa em $\lambda = 653$ nm um ombro em $\lambda = 716$ nm. As amostras em estado sólido apresentaram perfis de

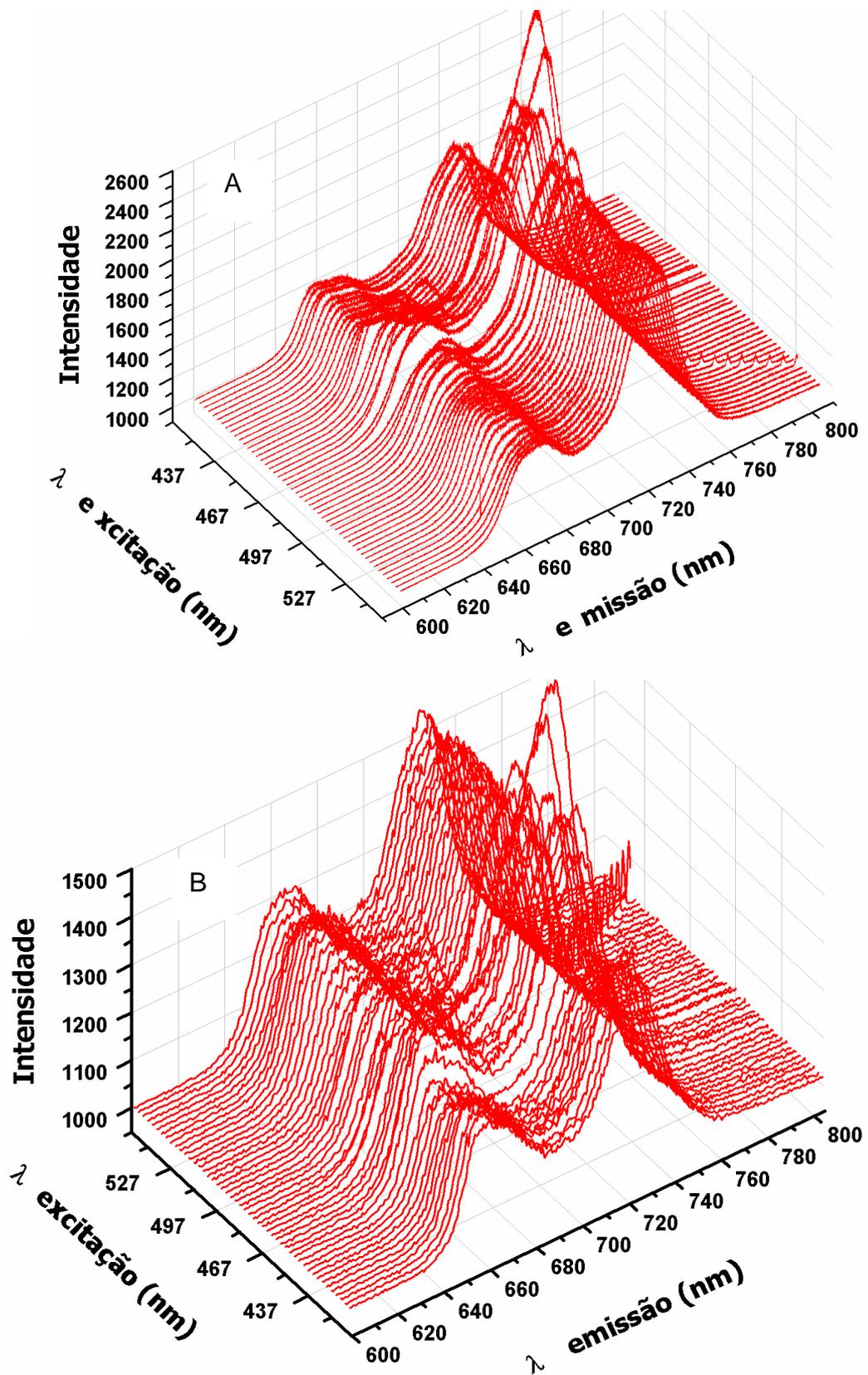
emissão semelhantes entre si, com máximos de emissão máximo em $\lambda = 668$ e 725 nm. A mudança do perfil espectral de absorção e emissão sugere que as amostras possuem tipo de organização preferencial no estado sólido. Os espectros de absorção e emissão mostram que o centro magnético não interfere nas propriedades ópticas da porfirina, no que se refere a alterações do perfil espectral e aos deslocamentos energéticos.

A razão entre as máximas intensidades de fluorescência das bandas em $\lambda = 668$ e 725 nm são similares para a porfirina e para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$, isto indica que o tipo de organização molecular é o mesmo para ambos os sistemas. No entanto, foi observado uma significativa redução na intensidade do sinal de fluorescência do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$.

A fluorescência molecular depende de fatores como solvente, pH, temperatura, da organização molecular e da interação com moléculas vizinhas. Diante disto, a diminuição da intensidade de fluorescência apresentada por $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ pode decorrer além da conformação adquirida pela porfirina sobre a superfície do sistema, como pela interação entre as longas cadeias laterais da porfirina com as longas cadeias alquílicas do ácido oleico, as quais promovem canais de decaimentos não radiativos e modificam os modos vibracionais das moléculas e provocam uma maior desativação do estado excitado da porfirina, causando diminuição da intensidade de fluorescência (CHOUDHURY *et al.*, 1998; ALDRED *et al.*, 2012).

A Figura 37 mostra um mapa de emissão em três dimensões da *meso*-porfirina (Figura 37A) e do $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$ (Figura 37B) ambos em estado sólido. Ambos os sistemas mostraram que a intensidade de fluorescência é dependente do comprimento de onda de excitação, mas o perfil espectral e o comprimento de onda de emissão permanecem os mesmos. Isto indica que o processo de desativação do estado excitado é o mesmo para ambos os sistemas e que existe mais que um tipo de organização molecular, como evidenciado pelo espectro de absorção, que indica a existência de espécies monoméricas e agregadas.

Figura 37 – Mapa de emissão 3D. (A) *meso-P* em estado sólido e (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}@\text{meso-P}$ em estado sólido.

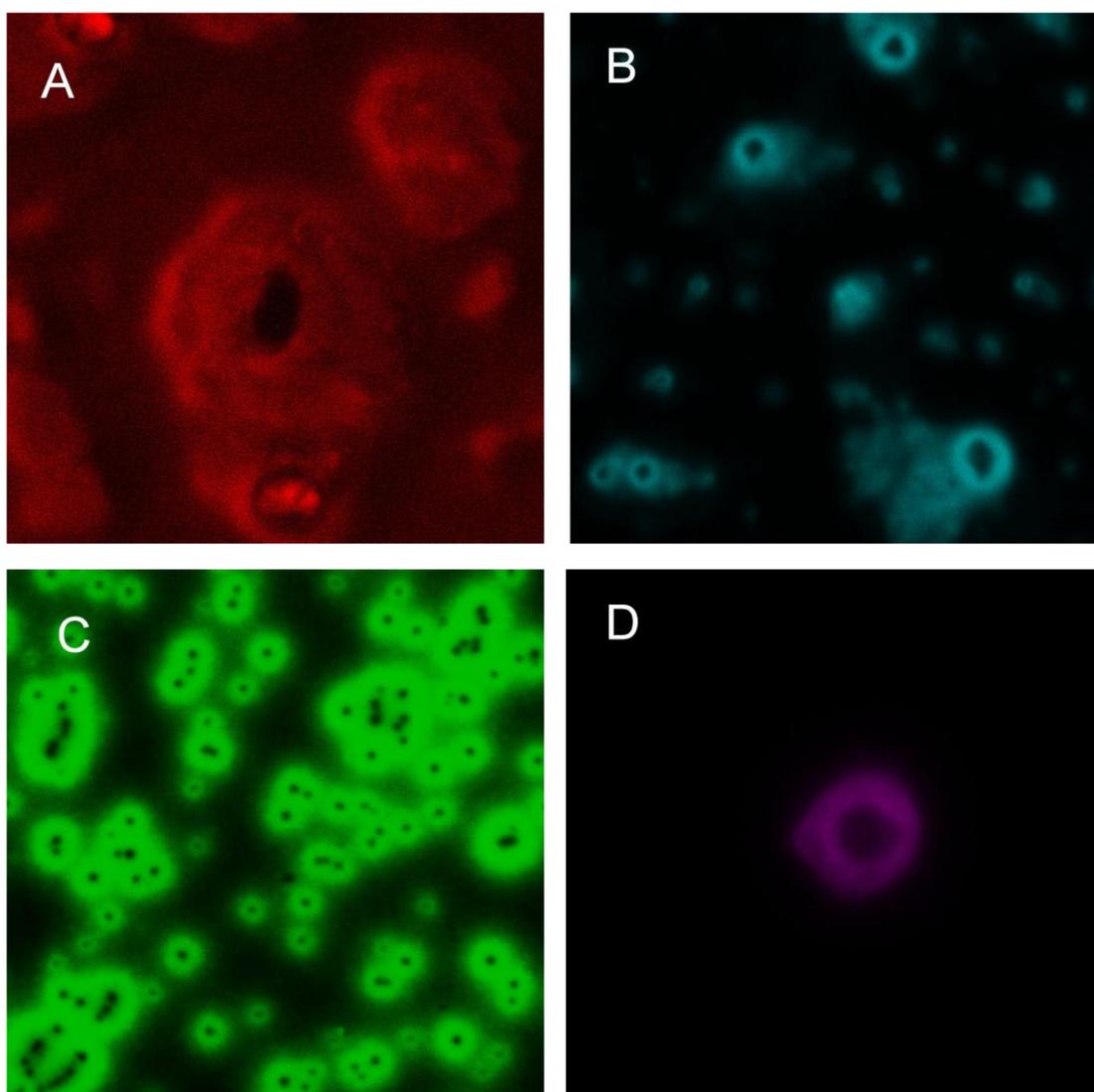


Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.7 Microscopia Confocal

A microscopia confocal permite obter imagens com informações sobre a morfologia e a distribuição de espécies químicas fluorescentes sobre uma superfície (PRICE; JEROME, 2011). Foram obtidas imagens com o intuito de determinar a morfologia e a distribuição das porfirinas sobre as nanopartículas magnéticas. A Figura 38 (A-D) mostra que as partículas apresentaram aspectos arredondados com uma espessa camada do material fluorescente (porfirina) envolta às nanopartículas magnéticas, presentes como pontos escuros no centro.

Figura 38 – Imagens obtidas por microscopia confocal dos sistemas. (A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-P$, (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-ZnP$, (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CoP$, (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO@meso-CuP$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As imagens mostram que algumas partículas apresentaram formas mais irregulares e agregadas com tamanhos bastante variados. As colorações apresentadas nas imagens foram obtidas com o auxílio de uma ferramenta do software e possui apenas efeitos didáticos. As imagens permitiram entender o mecanismo de formação das partículas, confirmando que estas são formadas por um centro magnético com camadas de porfirinas sobre a superfície. Além disto, microscopia confocal apresentou seu potencial de ser utilizada como ferramenta de localização das partículas fluorescentes em aplicações que envolvem tanto sistemas *in vivo* quanto *in vitro*.

5 CONCLUSÃO

A *meso*-porfirina base livre com cadeias laterais derivadas do cardanol, e seus derivados metalados com os íons Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foram obtidos e caracterizados com sucesso. Foram preparados e caracterizados filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett. A espécie base livre formou uma monocamada estável em subfase acidificada (pH 1), mostrando que a presença de íons H⁺ no meio promove a formação de ligações de hidrogênio com os nitrogênios centrais ao anel macrocíclico da *meso*-porfirina. Para diferentes valores de pH e para as formas metaladas da porfirina não foram possíveis a obtenção dos filmes de Langmuir. Estes resultados mostram que a porfirina interage com a subfase pelo seu anel central.

A espectroscopia de UV-vis da *meso*-porfirina mostrou que os filmes de Langmuir formam dímeros e *J*-agregados semelhante a outros macrociclos sintéticos. A homogeneidade do filme foi atestada por microscopia BAM para filmes de Langmuir. A espectroscopia de UV-vis e medidas de FT-IR foram usadas para inferir que os anéis de porfirina aderem paralelo ao substrato nos filmes LB, com uma orientação semelhante aos adotados nas monocamadas de Langmuir na superfície da água. A aplicabilidade dos filmes ultrafinos nanoestruturados como sensor eletroquímico para prometazina foi demonstrado com uma faixa linear para que a molécula indo 2,00-36,25 μ M.

Foi desenvolvida uma nova metodologia de obtenção de um sistema superparamagnético revestido com a *meso*-porfirina e seus derivados metalados. O sistema foi formado através de interações de van der Waals entre o ferrofluido (Fe₃O₄-AO) e a *meso*-porfirina base. Estas interações permitiram a formação de um nanossistema superparamagnético e fluorescente denominado de Fe₃O₄@AO@*meso*-P, que mostrou uma boa estabilidade e reprodutibilidade sintética, além de excelente magnetização e tamanho de partícula de escala nanométrica, como mostrado nas medidas de magnetização e TEM, respectivamente. Os espectros de absorção e de emissão mostraram que a presença do centro magnético não altera as propriedades ópticas da porfirina.

Diante disto, é possível concluir que o material desenvolvido neste estudo (*meso*-porfirina) é vantajoso, possui metodologia sintética reprodutível e de fácil manipulação. Foi produzido a partir de um componente químico (cardanol) oriundo

de um subproduto (LCC) da agroindústria local. Além disso, é versátil, pois permite diferentes aplicações devido a sua natureza molecular. Desta forma estudos futuros se tornam possíveis visando o desenvolvimento de novos sistemas e diversificadas aplicações.

REFERÊNCIAS

- ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; FINARELLI, J. D.; GOLDMACHER, J.; ASSOUR, J.; KORSAKOFF, L. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. **J. Org. Chem.**, v. 32, p. 476 - 476, 1967.
- ALDRED, M. P.; LI, C.; ZHANG, G. F.; GONG, W. L.; LI, A. D. Q.; DAI, Y.; MA, D.; ZHU, M. -Q. Fluorescence quenching and enhancement of vitrifiable oligofluorenes end-capped with tetraphenylethene. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 7515–7528, 2012.
- ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R.; DUFF, J. Reflection absorption infrared spectra of thin solid films. Molecular orientation and film structure. **Appl. Spectrosc.**, v. 55, p. 1341–1346, 2001.
- ATTANASI, O. A.; DEL SOLE, R.; FILIPPONE, P.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G. Synthesis of novel lipophilic porphyrin-cardanol derivatives. **J. Porphyr. Phthalocya.** v. 8, p. 1276–1284, 2004.
- BAI, D.; WANG, Q.; SONG, Y.; LI, B.; JING, H. Synthesis of cyclic carbonate from epoxide and CO₂ catalyzed by magnetic nanoparticle-supported porphyrin. **Catal. Commun.** v. 12, p. 684–688, 2011.
- BAKSHAYESH, S.; DEGHANI, H. Synthesis of magnetite porphyrin nanocomposite and its application as a novel magnetic adsorbent for removing heavy cations. **Mater. Res. Bull.** v. 48, p. 2614–2624, 2013.
- BALACHANDRAN, V. S.; JADHAV, S. R.; VEMULA, P. K.; JOHN, G. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.** v. 42, p. 427-438, 2013.
- 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.; FECHINE, P. B. A. Novel ferrofluids coated with a renewable material obtained from cashew nut shell liquid. **Microfluid Nanofluid.** v. 12, p. 677–686, 2012.
- BASSIOUK, M.; BASIUK, V. A.; BASIUK, E. V.; ALVAREZ-ZAUICO, E.; MARTINEZ-HERRERA M.; ROJAS-AGUILAR, A.; PUENTE-LEE, I. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with Porphyrins. **App. Surf. Sci.**, v. 275, p. 168–177, 2013.
- BLANKERT, B.; HAYEN, H.; van LEEUWEN, S. M.; KARST, U.; BODOKI, E.; LOTREAN, S.; SANDULESCU, R.; MORA DIEZ, N.; DOMINGUEZ, O.; ARCOS, J.; KAUFFMANN, J.-M. Electrochemical, Chemical and Enzymatic Oxidations of Phenothiazines. **Electroanal.** v. 17, p. 1501-1510, 2005.
- BLODGETT, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. **J. Am. Chem. Soc.** v. 57, p.1007–1022, 1935.

BONAR-LAW, R. P. Porphyrin Synthesis in Surfactant Solution: Multicomponent Assembly in Micelles. **J. Org. Chem.**, v. 61, p. 3623–3634, 1996.

BRASIL – Ministério da Saúde – Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME). Disponível em <<http://portalsaude.saude.gov.br/images/pdf/2015/janeiro/13/Rename-2014.pdf>>. acesso em: 24 mar. 2015.

CHEN, Y.; LIU, H.; LUI, Y.; YANG, Z. Sensitive electrochemical determination of promethazine hydrochloride based on the poly(p-aminobenzene sulfonic acid)/flowerlike ZnO crystals composite film. **Anal. Methods.**, v. 6, p. 1203- 1209, 2014.

CHOUHDURY, B.; WEEDON, A. C.; BOLTON, J. R. Effects of Molecular Organization on Photophysical Behavior. Steady-State Fluorescence and Fluorescence Quantum Yield Studies of Langmuir–Blodgett Monolayers of Some Surfactant Porphyrins. **Langmuir**, v. 14, p. 6192–6198, 1998.

COSTA Jr., A. E.; BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; MAIA, F. J. N.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Thermal and mechanical properties of biocomposites based on a cashew nut shell liquid matrix reinforced with bamboo fibers. **J. Compos. Mater.**, p. 1-13, 2014.

COUTO, G. G. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. 2006. Dissertação (Mestrado em química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

JESUS, C. G.; FORTE, C. M. S.; WOHNATH, K.; PESSÔA, C. A.; De SÁ SOARES, J.E.; FUJIWARA, S.T.; De LIMA-NETO, P.; Correia, A. N. Electroanalytical performance of (SiPy+Cl⁻/CuTsPc)₅ LbL film for detecting promethazine hydrochloride. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1814–1820, 2011.

DURMUS, Z.; ERDEMI, H.; ASLAN, A.; TOPRAK, M. S.; SOZERI, H.; BAYKAL, A. Synthesis and characterization of poly(vinyl phosphonic acid) (PVPA)–Fe₃O₄ nanocomposite. **Polyhedron**, v. 30, p. 419–426, 2011.

DYER, M. S.; ROBIN, A.; HAQ, S.; RAVAL, R.; PERSSON, M. Understanding the interaction of the porphyrin macrocycle to reactive metal substrates: structure, bonding, and adatom capture. **ACS Nano**, v. 5, p. 1831 –1838, 2011.

EL-HACHEMI, Z.; ESCUDERO, C.; ACOSTA-REYES, F.; CASAS, M. T.; ALTOE, V.; ALONI, S.; ONCINS, G.; SORRENTI, A.; CRUSATS, J.; CAMPOS, J. L.; RIBÓ, J. M. Structure vs. properties—chirality, optics and shapes—in amphiphilic porphyrin J-aggregates. **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 3337-3346, 2013.

ESMAEILPOURA, M.; JAVIDI, J.; DODEJI, F. N.; ABARGHOU M. M. Facile synthesis of 1- and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper(II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. **J. Mol. Catal. A Chem.** v. 393, p. 18–29, 2014.

ESMAEILPOURA, M.; SARDARIANA, A. R.; JAVIDI, J. Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions. **Appl. Catal. A Gen.** v. 445–446, p. 359–367, 2012.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA JÚNIOR, O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Quim.Nova.** v. 28, p. 502–510, 2005.

GALE, P.A. Anion and ion-pair receptor chemistry: highlights from 2000 and 2001. **Coord.Chem. Rev.**, v. 240, p. 191–221, 2003.

GERALDO, V. P.N.; PAVINATTO, F. J.; NOBRE, T. M., CASELI, L.; OLIVEIRA JR., O. N. Langmuir films containing ibuprofen and phospholipids. **Chem. Phys. Lett.** v. 559, p. 99–106, 2013.

GIJS, M. A. M.; LACHARME, F.; LEHMANN, U. Microfluidic Applications of Magnetic Particles for Biological Analysis and Catalysis. **Chem. Rev.**, v.110, p.1518–1563,2010.

GIRARD-EGROT, A. P.; GODOY, S.; BLUM, L. J.; Enzyme association with lipid Langmuir–Blodgett films: interests and applications in nanobioscience. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 116, p. 205–225, 2005.

GOUTERMAN, M. Spectra of Porphyrins. **J. Mol. Spect.**, v. 6, p. 138-163, 1961.

GRADILLAS, A.; DEL CAMPO, C.; SINISTERRA, J. V.; LLAMA, E. F. Novel synthesis of 5,10,15,20-tetraarylporphyrins using high-valent transition metal salts. **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, 1., p. 2611–2613, 1995.

GRAEDEL, T. E. Green chemistry as systems science. **Pure Appl. Chem.** v. 73, p. 1243–1246, 2001.

GRIEVE, M.B.; HUDSON, A. J.; RICHARDSON, T.; JOHNSTONE, R. A. W.; SOBRAL, A. J. F. N.; ROCHA-GONSALVES, A. M. d'A. An investigations of the optical properties of tetraphenylporphyrin derivatives in Langmuir and Langmuir–Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 243, p. 581–586, 1994.

GU, H.; XU, K.; YANG, Z.; CHANG, C.K.; XU, B. Synthesis and cellular uptake of porphyrin decorated iron oxide nanoparticles a potential candidate for bimodal anti-cancer therapy. **Chem. Commun.**, v. 34, p. 4270–4272, 2005.

GUO, Y-C.; MELE, G.; MARTINA, F.; MARGAPOTI, E.; VASAPOLLO, G.; XIAO, W-J. An efficient route to biscardanol derivatives and cardanol-based porphyrins via olefin metathesis. **J. Organomet. Chem.** v. 691, p. 5383-5390, 2006.

HAJIMOHAMMADI, M.; SAFARI, N.; MOFAKHAM, H.; DEYHIMI, F. Highly selective, economical and efficient oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by air and sunlight or visible light in the presence of porphyrins sensitizers. **Green Chem.** v. 13, p. 991–997, 2011.

HONARMAND, E.; MOTAGHEDIFARD, M. H.; GHAMARI, M. Electroanalytical approach for determination of promethazine hydrochloride on gold nanoparticles incorporated carbon paste electrode as a nanosensor. **RSC Adv.** v. 4, p. 35511-35521, 2014.

HORVÁTH, I.T.; ANASTAS, P.T. Innovations and Green Chemistry. **Chem. Rev.** v. 107, p. 2169–2173, 2007.

HU, X.J.; WANG, J.S.; LIU, Y.G.; LI, X.; ZENG, G.M.; BAO, Z.; ZENG, X.X.; CHEN, A-W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. **J. Hazard. Mater.** v. 185, p. 306-314, 2011.

JING, J.; ZHANG, Y.; FENG, J.; Li, W.; Yu, W. W. Facile preparation and high performance of magnetically separable metalloporphyrin. **Chem. Eng. J.**,v. 263, p.385–391, 2015.

JO, S.-H.; HONG, H. -K.; CHONG, S. H.; LEE, H. S.; CHOE, H. H1 antihistamine drug promethazine directly blocks hERG K⁺ channel. **Pharmacol.Res.** v. 60, p. 429–437, 2009.

KUMARI, A.; YADAV, S. K.; PAKADE, Y. B.; SINGH, B.; YADAV, S. C. Development of biodegradable nanoparticles for delivery of quercetin. **Colloids Surf., B.** v. 80, p.184–192, 2010.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids.II. Liquids. **J. Am. Chem. Soc.** v. 39, p. 1848–1906, 1917.

LAURENT, S.; DUTZ, S.; HAFELI, U. O.; MAHMOUDI, M. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 166, p. 8-23, 2011.

LEUNG, K. C.-F.; LEE, S.-F.; CHAK, C.-P.; LAI, J. M.Y.; ZHU, X.-M.; WANG, Y.-X. J.; SHAM, K. W.Y.; WONG, C.-H.; CHENG, C. H. K. Nanoparticle–DNA–polymer composites for hepatocellular carcinoma cell labeling, sensing, and magnetic resonance imaging. **Method.** v. 64, p. 315–321, 2013.

LEWANDOWSKA, K. IR reflection–absorption spectroscopic study of Langmuir–Blodgett films. **J. Photochem. Photobiol., A.** v. 188, p. 12–18, 2007.

LI, X.; ZHANG, L.; MU, J. Formation of new types of porphyrin H- and J-aggregates. **Colloid.Surface.A.** v. 311, p. 187–190, 2007.

LINDSEY, J. S.; MACCRUM, K. A.; TYHONAS, J. S.; CHUANG, Y. Y. Investigation of a Synthesis of meso-Porphyrins Employing High Concentration Conditions and an Electron Transport Chain for Aerobic Oxidation. **J. Org. Chem.**, v. 59, p. 579–587, 1994.

LONETTI, B.; LO NOSTRO, P.; NINHAM, B.W.; BAGLIONI, P. Anion effects on ca-

lixarenemonolayers: A Hofmeister series study. **Langmuir**, v. 21, p. 2242–2249, 2005.

LVOVA, L.; Di NATALE, C.; D'AMICO, A.; PAOLESSE, R. Corrole-based ion-selective electrodes. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v. 13, p. 1168–1178, 2009.

LVOVA, L.; Di NATALE, C.; PAOLESSE, R. Porphyrin-based chemical sensors and multisensor arrays operating in the liquid phase. **Sens. Actuators, B.**, v. 179, p. 21–31, 2013.

MAIA, F. J. N.; RIBEIRO, F. W. P.; RANGEL, J. H. G.; LOMONACO, D.; LUNA, F. M. T.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; MAZZETTO, S. E. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. **Ind. Crop. Prod.** v. 67, p. 281–286, 2015.

MARCO, J. P.; BORGES, K. B.; TARLEY, C.R.T.; RIBEIRO, E.S.; PEREIRA, A.C. Development of a simple, rapid and validated square wave voltametric method for determination of promethazine in raw material and pharmaceutical formulation using DNA modified multiwall carbon nanotube paste electrode. **Sens. Actuators, B**, v. 177, p. 251–259, 2013.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Quim. Nova**. v. 35, p. 1434–1446, 2012.

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

MELE, G.; DEL SOLE, R.; VASAPOLLO, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; PALMISANO, L.; MAZZETTO, S. E.; ATTANASI, O. A.; FILIPPONE, P. Polycrystalline TiO₂ impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. **Green Chem.** v. 6, p. 604–608, 2004.

MELE, G.; LI, J.; MARGAPOTI, E.; MARTINA, F.; VASAPOLLO, G. Synthesis of novel porphyrins cardanol based via cross metathesis. **Catal.Today**.v. 140, p. 37–43, 2009.

MIGUEL, G.; HOSOMIZU, K.; UMEYAMA, T.; MATANO, Y.; IMAHORI, H.; PÉREZ-MORALES, M.; MARTÍN-ROMERO, M. T.; CAMACHO, L. J-aggregation of a sulfonated amphiphilic porphyrin at the air–water interface as a function of pH. **J. Colloid Interf. Sci.** v. 356, p. 775–782, 2011.

NI, Y.; WANG, L.; KOKOT, S. Voltammetric determination of chlorpromazine hydrochloride and promethazine hydrochloride with the use of multivariate calibration. **Anal.Chim.Acta**. v. 439, p. 159–168, 2001.

OLAJIRE, A. A.; AMEEN, A. B.; ABDUL-HAMMED, M.; ADEKOLA, F. A. Occurrence and distribution of metals and porphyrins in Nigerian coal minerals. **J. Fuel Chem. Technol.**, v. 35, p. 641–647, 2007.

PARK, H.; NA, K. Conjugation of the photosensitizer Chlorin e6 to pluronic F127 for enhanced cellular internalization for photodynamic therapy. **Biomaterials**, v. 34, p. 6992-7000, 2013.

PAVINATO, F. J. Interação entre quitosana e modelos de membranas celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). 2010. Tese (Doutorado – programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

PAVINATTO F.J., GAMEIRO JÚNIOR. A.F.; HIDALGO, A.A.; DINELLI, L.R.; ROMUALDO, L.L.; BATISTA, A.A.; BARBOSA NETO, N.M.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JÚNIOR, O.N. Langmuir and Langmuir–Blodgett (LB) films of tetrapyridylmetalloporphyrins. **Appl. Surf. Sci.** v.254, p. 5946–5952, 2008.

PEIXOTO, M. Cajucultores querem parcelar dívidas. **Diário do nordeste**, Fortaleza, 28 março 2015. Disponível em: <<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cADERNOS/regional/cajucultores-querem-parcelar-dividas-1.1254476>>. Acesso em: 30 mar. 2015.

PRICE, R. L.; JEROME, W. G. (Jay). **Basic Confocal Microscopy**. Springer, 2011.

PROBST, C.E.; ZRAZHEVSKIY, P.; BAGALKOT, V.; GAO, X. Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design. **Adv. Drug Delivery Rev.** v. 65, p. 703–718, 2013.

PUANGMALEE, S.; PETSOM, A.; THAMYONGKIT, P. A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. **Dyes Pigments**, v. 82, p. 26-30, 2009.

QIAN, D.-J.; LIU, H. -G.; JIANG, J. Monolayers and Langmuir–Blodgett films of (phthalocyaninato)(tetra-4-pyridylporphyrinato)cerium double-decker heterocomplex. **Colloids Surf., A** v. 163, p. 191–197, 2000.

RIBEIRO, F.W.P.; CARDOSO, A. S.; PORTELA, R. R.; LIMA, J. E. S.; MACHADO, S.A.S.; De LIMA-NETO, P.; SOUZA, D.; CORREIA, A. N. Electroanalytical determination of promethazine hydrochloride in pharmaceutical formulations on highly boron-doped diamond electrodes using square-wave adsorptive voltammetry. **Electroanal.**, v. 20, p. 2031 –2039, 2008.

ROTHEMUND, P. A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 58, p. 625–627, 1936.

SANTOS, V.; De JESUS, C.G.; SANTOS, M.; CANESTRARO, C.D.; ZUCOLOTTO, V.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R. PESSOA, C. A.; WOHN RATH, K. Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. **J. Nanopart. Res.**, v. 14, p. 1081, 2012.

SHARMA R. K.; MONGA, Y.; PURI, A. Magnetically separable silica@Fe₃O₄ core-shell supported nano-structured copper(II) composites as a versatile catalyst for the reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. **J. Mol. Catal. A Chem.** v. 393, p. 84–95, (2014).

TEMELLI, B.; UNALEROGLU, C. Synthesis of meso-tetraphenylporphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosylimines. **Tetrahedron**, v. 65, p. 2043 - 2050, 2009.

VOLLHARDT, D. Brewster angle microscopy: A preferential method for mesoscopic characterization of monolayers at the air/water interface. **Curr. Opin. Colloid. In.** v. 19, p. 183-197, 2014.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. Amino functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **J. Colloid Interface Sci.** v. 349, p. 293–299, 2010.

WANG, Y.; DU, X.; GUO, L.; LIU, H. Chain orientation and headgroup structure in Langmuir monolayers of stearic acid and metal stearate (Ag, Co, Zn, and Pb) studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. **J. Chem. Phys.**, v.124, p.134706, 2006.

WEI, Y.; HAN, B.; HU, X.; LIN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. **Procedia Eng.** v. 27, p. 632–637, 2012.

WITH, T. K. A short history of porphyrins the porphyrias and the porphyrias. **Int. J. Biochem.** v. 11, p. 189-200, 1980.

XIAO, P.; Wu, W.; Yu, J.; Zhao, F. Voltammetric sensing of promethazine on a multi-walled carbon nanotubes coated gold electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 2, p. 149–157, 2007.

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. **Sci. Total Environ.** v. 424, p.1–10, 2012.

YING, X. Y.; DU, Y. Z.; HONG, L. H.; YUAN, H.; HU, F.–Q. Magnetic lipid nanoparticles loading doxorubicin for intracellular delivery: Preparation and characteristics. **J. Magn. Magn. Mater.**, 323:1088-1093, 2011.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H. C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Appl. Surf. Sci.**, v. 253, p. 2611–2617, 2006.

ZHU, Y.; SILVERMAN, R. B. Electronic Effects of Peripheral Substituents at Porphyrin Meso Positions. **J. Org. Chem.** v.72, p. 233-239, 2007.

APÊNDICE A – ARTIGO: FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT DA *meso*-PORFIRINA.

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 425 (2013) 68–75



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir–Blodgett films applied for sensing



Bianca Sandrino^{a,*}, Claudenilson da Silva Clemente^b,
Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira^c, Francisco Wirley Paulino Ribeiro^c,
Felippe José Pavinatto^d, Selma Elaine Mazzetto^b, Pedro de Lima-Neto^c,
Adriana Nunes Correia^c, Christiana Andrade Pessoa^a, Karen Wohnrath^a

^a Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 84035-900, Ponta Grossa-PR, Brazil

^b Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Bloco 940 Campus do Pici, 60455-970, Fortaleza-CE, Brazil

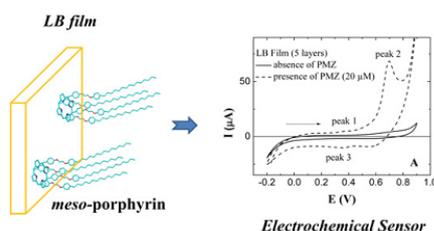
^c Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Bloco 940 Campus do Pici, 60455-970, Fortaleza-CE, Brazil

^d Instituto de Física de São Carlos, Universidade São Paulo, 13560-970, São Carlos-SP, Brazil

HIGHLIGHTS

- ▶ Nanostructured films were formed using amphiphilic *meso*-porphyrin derived from cardanol.
- ▶ Acidified water reduce the self-aggregation of the *meso*-porphyrin in Langmuir films.
- ▶ Preferential orientation perpendicular to the water and parallel to the substrate surface.
- ▶ Langmuir–Blodgett films were tested as a promethazine sensor.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2012

Received in revised form 18 February 2013

Accepted 19 February 2013

Available online 28 February 2013

Keywords:

Porphyrins
Cardanol
Langmuir
Langmuir–Blodgett films
Nanostructured film
Promethazine

ABSTRACT

This study presents the preparation of a nanostructured films with an amphiphilic *meso*-porphyrin whose side chains are derived from cardanol, a byproduct of the cashew industry. The Langmuir films were prepared on acidified water to reduce the self-aggregation of the complex and the mean molecular area for the *meso*-porphyrin measured by surface pressure isotherms was 177 \AA^2 and confirmed by compressibility modulus. The 700 nm band observed in the Langmuir films supports the coexistence of monomers and dimers similar to the spectra of the solution ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$). The formation of bright block domains with different sizes and shapes for the monolayer disappears after surface pressure starts to increase ($\pi \geq 2 \text{ mN m}^{-1}$), as observed by Brewster angle microscopy measurements. Results of UV–vis spectra of the Langmuir films and FTIR reflection of the Langmuir–Blodgett (LB) films of *meso*-porphyrin indicated that the molecules exhibit preferential orientation with the planes perpendicular to the water (Langmuir) and parallel to the substrate (LB) surface. The LB films were tested as a promethazine sensor, which detected a concentration of 2 \mu M , a value greater than those obtained by other nanostructured systems.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +55 4232203731; fax: +55 4232203042.
E-mail address: biancasandrino@yahoo.com.br (B. Sandrino).

1. Introduction

Porphyrins are a class of macrocyclic compounds with interesting optical properties, e.g. a high optical absorption coefficient for UV–visible light and extended conjugation length that spreads all over the central core of the structure [1]. Such characteristics

APÊNDICE B – ARTIGO: NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS REVESTIDAS COM A *meso*-PORFIRINA

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_3O_4 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_3O_4 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