

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RICARDO PINHEIRO DOS SANTOS FILHO

ARQUITETURAS POROSAS À BASE DE SÍLICA COMO PLATAFORMAS PARA
ENCAPSULAMENTO DE FTALOCIANINAS: uma abordagem versátil para
aplicações fotoquímicas avançadas

Rio de Janeiro
2026

RICARDO PINHEIRO DOS SANTOS FILHO

ARQUITETURAS POROSAS À BASE DE SÍLICA COMO PLATAFORMAS PARA
ENCAPSULAMENTO DE FTALOCIANINAS: uma abordagem versátil para
aplicações fotoquímicas avançadas

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Instituto de
Química, Universidade Federal do Rio de
Janeiro como requisito para a obtenção do
título de mestre em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Emerson Schwingel
Ribeiro

Coorientador: Prof.Dr.Rodrigo José Corrêa

Rio de Janeiro

2026

CIP - Catalogação na Publicação

S237a Santos Filho, Ricardo Pinheiro Dos
ARQUITETURAS POROSAS À BASE DE SÍLICA COMO
PLATAFORMAS PARA ENCAPSULAMENTO DE FTALOCIANINAS:
uma abordagem versátil para aplicações fotoquímicas
avançadas / Ricardo Pinheiro Dos Santos Filho. --
Rio de Janeiro, 2026.
149 f.

Orientador: Emerson Schwingel Ribeiro.
Coorientador: Rodrigo José Corrêa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2026.

1. sílica mesoporosa. 2. ftalocianina de zinco.
3. fotossensibilização. 4. terapia fotodinâmica. 5.
nanomateriais. I. Schwingel Ribeiro, Emerson ,
orient. II. José Corrêa, Rodrigo , coorient. III.
Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

RICARDO PINHEIRO DOS SANTOS FILHO

ARQUITETURAS POROSAS À BASE DE SÍLICA COMO PLATAFORMAS PARA
ENCAPSULAMENTO DE FTALOCIANINAS: uma abordagem versátil para
aplicações fotoquímicas avançadas

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Instituto de
Química, Universidade Federal do Rio de
Janeiro como requisito para a obtenção do
título de mestre em Ciências.

Aprovada em: 27/04/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (Orientador)
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dra. Michelle Jakeline Cunha Rezende
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Dedico esse trabalho a todos responsáveis
pela minha formação e a todos que
acreditam na educação e trabalham para
torná-la mais acolhedora

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, às pessoas que me colocaram neste mundo e que transmitiram ensinamentos valiosos para que eu pudesse me tornar um cidadão capaz de enfrentar os desafios dessa epopeia que é a vida. A eles, Vera Lucia Sardinha Campista e Ricardo Pinheiro dos Santos, externo toda a minha gratidão.

Meus demais agradecimentos vão para todas as pessoas que contribuíram para a minha formação e, graças a cada uma delas, pude adquirir o preparo e a sabedoria necessários para me tornar um mestre na área pela qual sou tão apaixonado: a Química.

Especificamente, externo meu agradecimento aos meus orientadores, Emerson Schwingel Ribeiro e Rodrigo José Corrêa, por todos os ensinamentos e conselhos ao longo dessa jornada.

Não poderia deixar de mencionar a pessoa que me apresentou à pesquisa científica e despertou meu interesse em aprofundar o conhecimento nessa área tão desafiadora que é a Química de Materiais: professor Marcos Tadeu Couto, você também foi essencial para a minha formação profissional.

Agradeço, ainda, ao meu amigo e colega de laboratório Lucas Renan Pinheiro por toda a parceria nessa jornada, que às vezes pode ser bastante solitária. Sua companhia nos laboratórios LaDANM e de Fotoquímica foi fundamental durante esse processo.

A equipe de profissionais do laboratório de multiusuários do Instituto de Química 628, Thacyla Campos do Carmo e Tadeu Lima Montagnoli, por toda dedicação na realização das análises dos meus materiais.

Agradeço também à equipe do Laboratório LESPA da Universidade Federal Fluminense por ter me possibilitado a realização da análise de microscopia eletrônica de varredura dos meus materiais.

Em memória do nosso amado e inesquecível Pérsio, companheiro felino que, por tantos anos, encheu nossa casa de amor, ternura e lealdade. Ele nos deu o melhor de si e recebeu todo o nosso carinho em troca. Sentiremos sua falta para sempre.

Às instituições UFRJ e IFRJ, deixo minha profunda gratidão por proporcionarem uma formação de excelência.

“Se, em algum cataclisma, todo o conhecimento científico for destruído e só uma frase puder ser passada para a próxima geração, qual seria a afirmação que conteria maior quantidade de informação na menor quantidade de palavras? Eu acredito que seria a hipótese atômica de que todas as coisas são feitas de átomos...” (Feynman, Leighton, & Sands, 2009, p. 1-2).

RESUMO

Santos Filho, Ricardo Pinheiro Dos. **Arquiteturas porosas à base de sílica como plataformas para encapsulamento de ftalocianinas: uma abordagem versátil para aplicações fotoquímicas avançadas**. Rio de Janeiro, 2026. Dissertação (mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2026.

O desenvolvimento de nanomateriais funcionalizados com propriedades fotoativas tem despertado crescente interesse em diversas áreas, incluindo terapias médicas e tecnologias ambientais. Neste trabalho, foram desenvolvidas arquiteturas porosas à base de sílica com estrutura núcleo–casca, em que o núcleo é constituído de magnetita e a casca de sílica mesoporosa, empregadas como plataformas para o encapsulamento de ftalocianina de zinco (ZnPc), um fotossensibilizante com reconhecida eficiência na geração de oxigênio singlete sob irradiação de luz visível. A imobilização da ZnPc nos poros da matriz de sílica visa aumentar sua estabilidade em meios aquosos e biológicos, além de preservar sua atividade fotodinâmica, minimizando a agregação molecular que reduz a eficiência quântica do material livre. As nanopartículas e o fotossensibilizante obtidos foram caracterizados por ANÁLISE ELEMENTAR (CHN), FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRF), MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA/ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV/EDS), DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX), ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR), ESPECTROSCOPIA RAMAN, ESPECTROSCOPIA UV-VIS e ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA, bem como por métodos diretos e indiretos de caracterização de oxigênio singlete, confirmando a funcionalização, o encapsulamento e as propriedades ópticas, estruturais e elementares do sistema. Ensaios preliminares avaliaram a eficiência dos materiais em dois contextos: geração de oxigênio singlete para terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT) e fotodegradação de corantes orgânicos como modelo para tratamento de efluentes recalcitrantes. Os resultados indicam que as arquiteturas porosas de sílica núcleo–casca ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) funcionalizadas com (ZnPc) representam uma abordagem promissora, combinando estabilidade estrutural, eficiência fotossensibilizante e potencial multifuncional para aplicações fotoquímicas avançadas em contextos biomédicos e ambientais.

Palavras-chave: sílica mesoporosa; ftalocianina de zinco; fotossensibilização; terapia fotodinâmica; fotocatalise; nanomateriais.

ABSTRACT

Santos Filho, Ricardo Pinheiro Dos. **Porous silica-based architectures as platforms for phthalocyanine encapsulation: a versatile approach for advanced photochemical applications.** Rio de Janeiro, 2026. Master's thesis (Master's in Science) – Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2026.

Development of functionalized nanomaterials with photoactive properties has attracted growing interest in fields such as medical therapies and environmental technologies. In this work, porous silica-based core-shell architectures were prepared, in which the core consists of magnetite and the shell of mesoporous silica, employed as platforms for the encapsulation of zinc phthalocyanine (ZnPc), a photosensitizer with recognized efficiency in singlet oxygen generation under visible light irradiation. Immobilization of ZnPc in the silica matrix pores aims to enhance its stability in aqueous and biological media, while preserving its photodynamic activity by minimizing molecular aggregation that reduces the quantum efficiency of the free material. The nanoparticles and photosensitizer obtained were characterized by ELEMENTAL ANALYSIS (CHN), X-RAY FLUORESCENCE (WDXRF), SCANNING ELECTRON MICROSCOPY/ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (SEM/EDS), X-RAY DIFFRACTION (XRD), FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR), RAMAN SPECTROSCOPY, UV-VIS SPECTROSCOPY and FLUORESCENCE EMISSION SPECTROSCOPY, as well as by direct and indirect methods for singlet oxygen characterization, confirming functionalization, encapsulation and the optical, structural and elemental properties of the system. Preliminary assays evaluated the efficiency of the materials in two contexts: singlet oxygen generation for photodynamic therapy (PDT) and photodegradation of organic dyes as a model for the treatment of recalcitrant effluents. The results indicate that silica-based core-shell architectures ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) functionalized with ZnPc represent a promising approach, combining structural stability, photosensitizing efficiency and multifunctional potential for advanced photochemical applications in biomedical and environmental contexts.

Keywords: mesoporous silica; zinc phthalocyanine; photosensitization; photodynamic therapy; photocatalysis; nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Johann Heinrich Schulze.....	22
Figura 2. Princípio de Grotthuss-Draper.....	23
Figura 3. Ilustração esquemática de (A) os três elementos fundamentais da terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT) : fotossensibilizador, oxigênio e luz, e (B) vias mecanísticas de fotossensibilização tipo I e tipo II correspondentes envolvidas na PDT.	27
Figura 4. Janela óptica no tecido. Os espectros de absorção de cromóforos teciduais importantes, como água, oxi- e desoxi-hemoglobina e melanina, são plotados em escala logarítmica.	29
Figura 5. Comparação de Penetração. Comparação da profundidade de penetração de várias modalidades de excitação (a) e da profundidade de penetração da luz (b).	32
Figura 6. (a) Diagrama de orbitais moleculares do oxigênio tripleto e singleto; (b) remodelação distinta da função de onda para os estados $^3\Sigma_g^-$ (esquerda) e $^1\Delta_g$ (direita). O buraco de Fermi reduz as repulsões eletrônicas, fazendo com que os elétrons desemparelham.	33
Figura 7. Transições dos níveis de energia eletrônica mais baixos e esquema dos orbitais moleculares do oxigênio (O_2).	34
Figura 8. Estruturas básicas do macrociclo de tetrapirróis.	36
Figura 9. Relação da ftalocianina com o macrociclo de porfirina.	37
Figura 10. Estruturas químicas dos corantes (A) azul de metileno (MB) e (B) Rosa Bengala (RB).	38
Figura 11. Estrutura molecular básica do corante BODIPY. Visão esquemática das modificações estruturais e reações químicas.	38
Figura 12. Estruturas químicas de hipocrelinas e hipericina.	39
Figura 13. Estrutura química dos produtos naturais (A) Curcumina e (B) Riboflavina.	39
Figura 14. Arcabouço estrutural básico da ftalocianina	44
Figura 15. Estrutura geral da ftalocianina livre de metal (esquerda) e do complexo de ftalocianina metálica (direita), com representação esquemática de possíveis locais de modulação estrutural e numeração de anéis.	46

Figura 16. Modelo de orbitais de Gouterman mostrando transições eletrônicas e a origem das bandas Q e B para ftalocianinas metálicas (MPc) e livres de metal (H ₂ Pc).	47
Figura 17. Esquema geral de condições de reação para a síntese de ftalocianinas a partir de ácido ftálico, anidrido ftálico, ftalimida, 1,3-diiminoisoindolina ou ftalonitrila. Nenhum sal metálico é necessário para a síntese de derivados isentos de metal.	50
Figura 18. Esquema da rota sintética de síntese da ftalocianina de zinco	57
Figura 19. Síntese da ftalocianina de zinco	59
Figura 20. Balão de reação após o termino do aquecimento	60
Figura 21. Ftalocianina após secagem	61
Figura 22. Reação antes da coprecipitação (adição de amônia)	63
Figura 23. Sistema reacional após adição de Amônia (nanopartícula magnética formada)	64
Figura 24. Mecanismo de formação de nanopartículas de núcleo-casca de magnetita-sílica	65
Figura 25. Sistema reacional após a adição da fonte de sílica (TEOS)	66
Figura 26. Mecanismo de encapsulamento da ftalocianina de zinco nos poros da nanopartícula magnetita-sílica com estrutura núcleo casca Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	68
Figura 27. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FlexSEM 1000 II da Hitachi.	70
Figura 28. Reação de ¹ O ₂ com DPBF	74
Figura 29. Composição elementar da amostra SUB-0 por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF).	75
Figura 30. Composição elementar da amostra SUB-1 por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF).	76
Figura 31. análise elementar (CHN) do material FtZn, mostrando os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos em duas medições independentes.	78
Figura 32. análise elementar (CHN) do material SUB-0, mostrando os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos em duas medições independentes.	78
Figura 33. análise elementar (CHN) do material SUB-1, mostrando os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos em duas medições independentes.	79

Figura 34. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra SUB-0 - nanopartículas de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)	80
Figura 35. Análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra SUB-0, referente às nanopartículas núcleo-casca de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	81
Figura 36. espectro obtido por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) referente à amostra SUB-0, composta por nanopartículas núcleo-casca de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	81
Figura 37. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra SUB-1, composta por nanopartículas núcleo-casca de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) contendo ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada nos poros da camada de sílica.	83
Figura 38. Mapeamento por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra SUB-1, evidenciando a distribuição dos elementos na matriz das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ contendo ZnPc encapsulada.....	84
Figura 39. espectro obtido por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) referente à amostra SUB-1 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{ZnPc}$).....	84
Figura 40. Difratoograma da ftalocianina de zinco sintetizada.	86
Figura 41. Difratoograma das nanopartículas núcleo-casca de magnetita-sílica sintetizadas SUB-0.....	88
Figura 42. Difratoograma de raios X da amostra SUB-0 e calculadora de Scherrer indicando tamanho de cristalito de 44,1 nm.....	89
Figura 43. Difratoograma da ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca SUB-1.	90
Figura 44. Difratoograma de raios X da amostra SUB-1 e calculadora de Scherrer indicando tamanho de cristalito de 21,6 nm.	91
Figura 45. Espectro de Infravermelho da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn)	92
Figura 46. Espectros FTIR de SUB-0 ã cal (azul) e SUB-0 CAL (preto), evidenciando a remoção do CTAB após a calcinação.	94
Figura 47. Espectro de infravermelho da nanopartícula de magnetita-sílica SUB-0 não calcinada	95
Figura 48. Espectro de infravermelho da nanopartícula de magnetita-sílica SUB-0 calcinada	96

Figura 49. Espectro de infravermelho da Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca – SUB-1	98
Figura 50. Espectro Raman da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn)	99
Figura 51. Espectro Raman da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-0	102
Figura 52. Espectro Raman da ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada em nanopartícula de magnetita revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	103
Figura 53. Espectro de absorção Uv-vis da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn) dissolvida em DMSO.....	106
Figura 54. Espectros de excitação de fluorescência normalizados da ftalocianina de zinco livre (FtZn, azul) e da nanopartícula núcleo-casca magnética/sílica com FtZn encapsulada (SUB-1, marrom), registrados entre 500 e 700 nm.	107
Figura 55. Espectro de excitação de fluorescência normalizado da ftalocianina de zinco livre (FtZn).....	108
Figura 56. Espectro de excitação de fluorescência normalizado da nanopartícula núcleo-casca magnética/sílica contendo FtZn encapsulada (SUB-1).	108
Figura 57. Espectro de emissão de geração de oxigênio singlete da ftalocianina de zinco com excitação em 670 nm.	110
Figura 58. Espectro de emissão de geração de oxigênio singlete da nanopartícula magnetita-sílica núcleo e casca com a ftalocianina encapsulada com excitação em 670 nm.	111
Figura 59. Reator utilizado nos ensaios fotoquímicos. a) sem acionamento da luz; b) com o acionamento das 6 lâmpadas de mercúrio de média pressão com filtro vermelho de 8 w.....	112
Figura 60. Fotossensibilizante ftalocianina de zinco sem incidência de luz no reator (foto da esquerda) e com incidência de luz vermelha no reator (foto da direita).	113
Figura 61. Espectro UV-VIS da solução de DPBF 1,3-difenilisobenzofurano (em DMSO) e decaimento da banda ao longo do tempo com luz vermelha e ação do fotossensibilizante FtZn.....	114
Figura 62. Evidência visual da degradação fotoquímica do DPBF mediada por fotossensibilizante: Béqueres contendo 10 ml de solução de DPBF 50 μM em DMSO com 0,5 ml de ftalocianina de zinco livre 100 μM em DMSO sob irradiação com luz vermelha. (A) Tempo inicial ($t = 0$ min): solução apresenta coloração verde característica do DPBF íntegro. (B) Após 5 minutos de irradiação ($t = 5$ min): solução	

apresenta descoloração significativa, evidenciando a degradação oxidativa do DPBF pela produção de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) gerado pelo fotossensibilizante. A mudança visual corrobora os dados espectrofotométricos obtidos e demonstra a eficiência fotossensibilizante.	115
Figura 63. Regressão linear para cálculo da constante de velocidade.	117
Figura 64. Espectros de absorção UV-Vis demonstrando a degradação fotoquímica do DPBF mediada pelo nanomaterial SUB-1.	120
Figura 65. Demonstração das propriedades magnéticas e de dispersibilidade do nanomaterial SUB-1. Soluções contendo DPBF 50 μM em DMSO com adição de 10 mg do nanomaterial SUB-1 (ftalocianina de zinco encapsulada em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). (A) Solução sem aplicação de campo magnético externo: coloração marrom homogênea evidenciando excelente dispersibilidade das nanopartículas no meio, garantindo distribuição uniforme e máximo contato para reações fotoquímicas. (B) Solução após aplicação de campo magnético externo com ímã de neodímio: clarificação significativa do sobrenadante devido à separação magnética eficiente das nanopartículas, que migram para a interface sólido-líquido.	120
Figura 66. Imagem MEV - SUB-0 1000x	141
Figura 67. Imagem MEV - SUB-0 2000x	142
Figura 68. Imagem MEV - SUB-0 3000x	143
Figura 69. Imagem MEV - SUB-0 5000x	144
Figura 70. Imagem MEV - SUB-1 500x	145
Figura 71. Imagem MEV - SUB-1 1000x	146
Figura 72. Imagem MEV SUB-1 1500x	147
Figura 73. Imagem MEV - SUB-1 3000x	148
Figura 74. Espectro de referência para a ftalocianina de zinco	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimento de Onda x Penetração Tecidual na PDT.....	30
Tabela 2. Reagentes e solventes empregados na síntese da ftalocianina de zinco .	56
Tabela 3. Reagentes e solventes empregados na síntese das nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	56
Tabela 4. Reagentes e solventes empregados no encapsulamento da ftalocianina de zinco nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca..	56
Tabela 5. Estequiometria da reação.....	58
Tabela 6. Estequiometria da reação.....	61
Tabela 7. Tabela de composição elementar (EDS) da amostra SUB-0.	82
Tabela 8. Composição elementar obtida por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra SUB-1, correspondente às nanopartículas núcleo-casca de magnetita-sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) com ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada nos poros da camada de sílica.....	85
Tabela 9. Medida de absorvância em 417 nm ao longo do tempo com ação de luz vermelha e do fotossensibilizante FtZn.	115
Tabela 10. Cálculo de $\ln(A/A_0)$ para determinação da constante de velocidade	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALA. *Ácido 5-aminolevulínico*

BODIPY. *4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza- s -indaceno*

CTAB. *brometo de cetiltrimetilamônio*

DBB. *1,2-dibenzoilbenzeno*

DMRI. *Degeneração macular relacionada à idade*

DMSO. *Dimetilsulfóxido*

DNA. *ácido desoxirribonucleico*

DPBF. *1,3-difenilisobenzofurano*

Fe₃O₄. *magnetita*

Fe₃O₄@SiO₂. *Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca*

FeCl₂ . 4H₂O. *cloreto ferroso tetra-hidratado*

FeCl₃ . 6H₂O. *cloreto férrico hexa-hidratado*

GMP. *Boas Práticas de Fabricação*

H₂O₂. *Peróxido de hidrogênio*

HIF-1α. *fator induzível por hipóxia 1-alfa*

HOMO. *Orbital molecular ocupado mais alto*

HpD. *Hematoporfirina derivada*

ISC. *Cruzamento intersistema*

LEDs. *Diodos emissores de luz*

LUMO. *Orbital molecular mais baixo*

MB. *azul de metileno*

MPcs. *metaloftalocianinas*

NIR. *Infravermelho próximo*

ODS. *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*

Pcs. *Ftalocianinas*

PD. *Fotodeteção*

PDT. *Terapia fotodinâmica*

POAs. *Processos oxidativos avançados*

PpIX. *Protoporfirina IX*

PS. *fotossensibilizador*

RB. *Rosa Bengala*

RGD. *ácido arginilglicilaspártico*

ROS. *Espécies reativas de oxigênio*

TEA. *trietaanolamina*

TEOS. *tetraetil ortossilicato*

THF. *Tetrahidrofurano*

TiO₂. *Dióxido de titânio*

TTA. *aniquilação tripleto-triplete*

UFF. *Universidade Federal Fluminense*

UFRJ. *Universidade Federal do Rio de Janeiro*

USP. *Universidade de São Paulo*

UV. *Ultravioleta*

WDXRF. *o Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda*

ZnO. *óxido de zinco*

ZnPC. *Ftalocianina de zinco*

LISTA DE SÍMBOLOS

O_2	oxigênio molecular
1O_2	oxigênio singlete
3O_2	oxigênio triplete
$O_2^{\bullet -}$	ânion superóxido
$OH^{\bullet}$	radical hidroxila
$ROO^{\bullet}$	radical peroxila
$^1\Delta_g$	Primeiro estado excitado do oxigênio molecular
$^1\Sigma^+_g$	Segundo estado excitado do oxigênio molecular
$^3\Sigma^-_g$	Estado fundamental do oxigênio molecular
S_0	Estado fundamental singlete
S_1	Primeiro estado excitado singlete
S_2	Segundo estado excitado singlete
T_1	Estado excitado triplete.
$\Phi\Delta$	Rendimento quântico da geração de 1O_2

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. TERAPIA FOTODINÂMICA.....	25
1.1.1. Contexto histórico	25
1.1.2. Mecanismo de ação.....	26
1.2. PILARES DA TERAPIA FOTODINÂMICA (PHOTODYNAMIC THERAPY - PDT)	28
1.2.1. Luz	28
1.2.1.1. Fontes de luz utilizadas na pdt.....	28
1.2.1.2. Penetração da luz no tecido e janela terapêutica	28
1.2.1.3. Dosimetria da luz: fluência, taxa de fluência e modo de entrega.....	30
1.2.1.4. Desafios atuais e potenciais.....	30
1.2.2. Oxigênio	32
1.2.2.1. Mecanismo de ação do oxigênio molecular na pdt.....	32
1.2.2.2. Propriedades únicas do oxigênio singlete.....	33
1.2.2.3. Estratégias inovadoras para superar a hipóxia tumoral.....	34
1.2.3. Fotossensibilizante	35
1.2.3.1. Classificação dos fotossensibilizadores.....	36
1.2.3.1.1. Tetrapirróis	36
1.2.3.1.2. Corantes sintéticos	37
1.2.3.1.3. Produtos naturais	38
1.2.3.1.4. Sistemas direcionados	39
1.2.3.2. Evolução dos fotossensibilizadores.....	40
1.2.3.2.1. Primeira geração	40
1.2.3.2.2. Segunda geração: ftalocianinas	40
1.2.3.2.3. Terceira geração: nanotecnologia aplicada à pdt.....	40
1.2.3.3. Perspectivas futuras e desafios.....	41
1.3. FOTOSENSIBILIZANTE PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL – DEGRADAÇÃO DE POLUENTES PERSISTENTES	42
1.4. FTALOCIANINAS	44

1.5. SÍLICA MESOPOROSA E SUAS PROPRIEDADES QUE A TORNAM
ESPECIAIS NO PROCESSO DE CARREAMENTO DE FOTOSSENSIBILIZANTES

51

1.6. SINERGIA DAS INTERAÇÕES ENTRE FTALOCIANINAS E SÍLICA
MESOPOROSA53

2. OBJETIVO55

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS55

3. METODOLOGIA56

3.1. MATERIAIS56

3.2. MÉTODO.....57

3.2.1. Síntese e purificação da ftalocianina de zinco57

**3.2.2. Síntese em etapa única de nanopartículas de magnetita-sílica com
estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$61**

**3.2.3. Encapsulamento da ftalocianina nos poros da nanopartícula de
magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$67**

4. TÉCNICAS DE ANÁLISE.....69

4.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO
EM COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF).....69

4.2. ANÁLISE ELEMENTAR CHN.....69

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À
ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV/EDS) ..69

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAIS (DRX)71

4.5. ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE
FOURIER (FTIR)71

4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN71

4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS72

4.8. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO UV-VIS72

4.9. CARACTERIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ E RENDIMENTO QUÂNTICO
DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ ($\Phi\Delta$)72

72

4.9.1. Método direto72

4.9.2. Método indireto.....73

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO75

5.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF).....	75
5.2. ANÁLISE ELEMENTAR CHN.....	77
5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV/EDS) ..	79
5.3.1. Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – sub-0.....	79
5.3.2. Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – sub-1.....	82
5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAIS (DRX)	85
5.4.1. Ftalocianina de zinco sintetizada – FtZn	85
5.4.2. Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca	86
5.5. ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)	91
5.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN	98
5.6.1. Ftalocianina de zinco (FtZn)	98
5.6.2. Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – sub-0	101
5.6.3. Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – sub-1.....	102
5.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	106
5.8. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO UV-VIS	106
5.9. CARACTERIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ E RENDIMENTO QUÂNTICO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ ($\Phi\Delta$)	109
5.9.1. Método direto.....	109
5.9.2. Método indireto.....	111
5.9.2.1. Ftalocianina de zinco livre em solução	111
5.9.2.2. Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – (sub-1).....	118
6. CONCLUSÃO	122
REFERÊNCIAS.....	124

APÊNDICE A – DADOS DA ANÁLISE DE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) DA AMOSTRA SUB- 0	139
APÊNDICE B – DADOS DA ANÁLISE DE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) DA AMOSTRA SUB- 1	140
APÊNDICE C – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA SUB-0 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA-SÍLICA COM ESTRUTURA NÚCLEO- CASCA $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	141
APÊNDICE D – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA SUB- 1($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{ZnPC}$) FTALOCIANINA DE ZINCO ENCAPSULADA NOS POROS DA NANOPARTÍCULA DE MAGNETITA-SÍLICA COM ESTRUTURA NÚCLEO- CASCA	145
APÊNDICE E – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FTALOCIANINA DE ZINCO EXTRAÍDO DA BASE DE DADOS SDBS - SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS	149

1. INTRODUÇÃO

A fotoquímica, ciência dedicada ao estudo das reações químicas induzidas pela luz, percorreu uma longa trajetória desde suas manifestações empíricas nas civilizações antigas até se firmar como um campo central nas ciências modernas. Inicialmente observada em práticas como a preservação de tecidos pelos egípcios (1), há também relatos curiosos de que materiais fotocrômicos, substâncias que mudam de cor sob a luz solar, teriam sido utilizados de forma intuitiva muito antes da compreensão científica desses fenômenos (2). Um exemplo notável é atribuído ao período de Alexandre, o Grande, cujos contemporâneos teriam explorado a mudança de cor em tecidos tratados com corantes sensíveis à luz como forma de comunicação visual (3). Embora não se tenha registro da composição química envolvida, esse episódio destaca uma manifestação precoce de um processo fotoquímico, revelando como a observação empírica da interação entre luz e matéria precedeu em séculos a consolidação teórica dessa área do conhecimento (4). Assim, a fotoquímica emergiu não apenas de aplicações práticas, mas também de percepções intuitivas que lançaram as bases para seu desenvolvimento científico (3).

A consolidação científica da fotoquímica avançou significativamente a partir do século XVIII, com contribuições como as de Johann Heinrich Schulze (retratado na figura 1), que comprovou o papel da luz, e não do calor, nas reações dos sais de prata (5), (6).

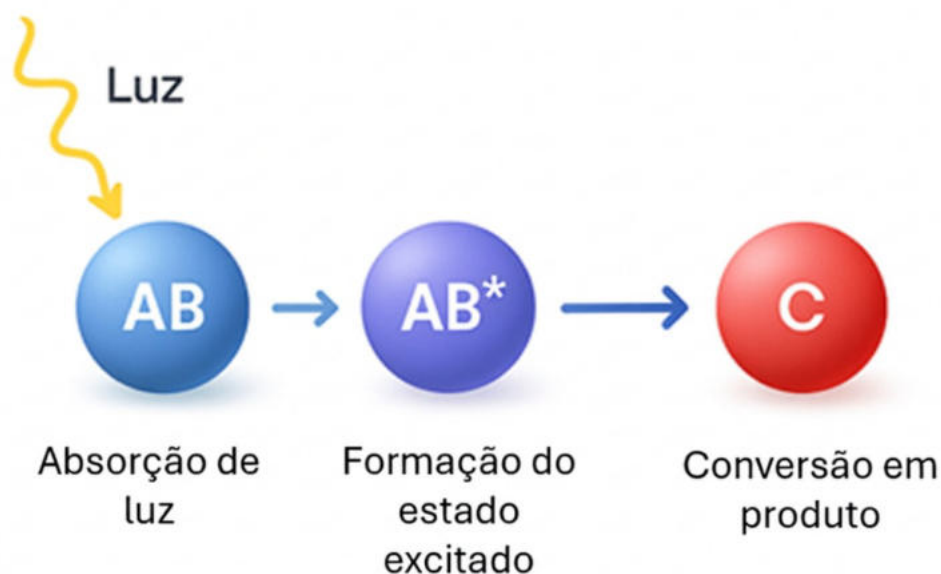
Figura 1. Johann Heinrich Schulze



Fonte: (6)

No século XIX, o Princípio de Grotthuss-Draper (figura 2) estabeleceu um marco teórico ao afirmar que apenas a luz absorvida é capaz de provocar transformações químicas (7), lançando as bases para a formalização das leis fotoquímicas.

Figura 2. Princípio de Grotthuss-Draper



Fonte: autoria própria

A partir do século XX, com o desenvolvimento da teoria quântica e os avanços em espectroscopia e técnicas de análise ultrarrápidas, a compreensão dos processos fotoquímicos foi significativamente ampliada (8). A quantização da energia luminosa, proposta por Einstein para explicar o efeito fotoelétrico (9), possibilitou interpretações mais precisas sobre como a energia da luz pode ser convertida em reatividade química. Paralelamente, a aplicação prática da fotoquímica se expandiu de forma notável, com o desenvolvimento de fotocatalisadores, células solares avançadas e terapias médicas baseadas em luz (10), (11), (12).

Na atualidade, a fotoquímica se encontra no cerne de diversas tecnologias sustentáveis e de grande impacto social. Destacam-se, entre elas, a terapia fotodinâmica, que utiliza a geração controlada de oxigênio singlete para o tratamento de doenças como o câncer (13), (14), (15), (16), (17). Os processos de fotocatalise heterogênea aplicados à degradação de poluentes orgânicos tóxicos e persistentes em ambientes aquáticos (18), (19), (20). Tais aplicações se baseiam na ativação de

espécies químicas por radiação eletromagnética, geralmente na faixa do visível, o que reforça a importância de fotossensibilizantes eficientes e seletivos capazes de absorver luz e transferir energia ou elétrons de forma controlada (16), (17).

Esse contexto revela a importância crescente dos fotossensibilizantes, moléculas-chave em diversos processos fotoquímicos, cujo papel se estende desde a ativação seletiva de oxigênio molecular até o desencadeamento de reações específicas em ambientes complexos. A escolha e o design racional desses materiais são atualmente pautados por abordagens interdisciplinares que envolvem desde a química de materiais até a bioengenharia e a nanotecnologia (16), (21), (22), (23), (24).

Frente a essa demanda, observa-se um crescente interesse no desenvolvimento de sistemas fotoativos que possam ser aplicados de maneira eficiente e seletiva em ambientes complexos, tanto para fins terapêuticos quanto ambientais. A pesquisa em fotoquímica aplicada tem contribuído para soluções inovadoras que dialogam diretamente com desafios globais contemporâneos, como a busca por tratamentos médicos menos invasivos e mais eficazes, o controle de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos e o uso de fontes renováveis de energia. Tais avanços estão alinhados a compromissos internacionais de sustentabilidade, contribuindo especialmente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável relacionados à saúde e bem-estar (ODS 3), ao acesso à água limpa e saneamento (ODS 6), à inovação e infraestrutura sustentável (ODS 9), à produção e consumo responsáveis (ODS 12) e à mitigação das mudanças climáticas (ODS 13). Nesse contexto, abre-se um leque de aplicações emergentes que vêm transformando áreas críticas da saúde e do meio ambiente, impulsionado pela demanda por terapias não invasivas, métodos de purificação ambiental mais eficientes e estratégias sustentáveis de aproveitamento da energia solar, o que incentiva o desenvolvimento de novos sistemas fotoativos com maior seletividade, estabilidade e eficiência energética (25), (26), (27), (28).

1.1. TERAPIA FOTODINÂMICA

A terapia fotodinâmica (*Photodynamic Therapy* - PDT) é uma das abordagens mais interessantes e promissoras para o tratamento de doenças oncológicas, não oncológicas e infecciosas. Baseando-se na interação dinâmica entre um fotossensibilizador (Photosensitizer - PS), luz em um comprimento de onda específico e oxigênio molecular, a PDT gera espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species - ROS) que promovem a destruição seletiva do tecido-alvo (29). Essa técnica, que teve seus primórdios no século XIX, evoluiu significativamente, tornando-se uma modalidade terapêutica versátil e minimamente invasiva.

1.1.1. Contexto histórico

A utilização da luz no tratamento de doenças remonta à antiguidade, com civilizações como os egípcios, indianos e chineses empregando a fototerapia para tratar condições como psoríase, vitiligo e até mesmo câncer (30). No entanto, foi apenas no século XX que os fundamentos científicos da fotoquímica e da terapia fotodinâmica (*Photodynamic Therapy* - PDT) foram estabelecidos, culminando em uma das terapias mais promissoras para o tratamento do câncer e de outras doenças (31). No início desse século, o estudante de medicina Oscar Raab, trabalhando com o professor Herman von Tappeiner em Munique, fez uma descoberta acidental que marcou o início da fotoquímica médica: ao observar que a combinação do corante acridina vermelha com luz tinha um efeito letal sob protozoários, percebeu-se que nem a luz nem o corante, isoladamente, causavam esse efeito. Essa constatação levou à compreensão de que a interação entre luz e certas substâncias químicas poderia gerar compostos tóxicos para células, fenômeno que Von Tappeiner denominou "ação fotodinâmica" em 1907 (32). Na década de 1920, o pesquisador francês Policard notou que tumores em ratos emitiam fluorescência vermelha sob luz ultravioleta, devido à presença de porfirinas. Esse achado foi confirmado nas décadas seguintes por Auler e Banzer (1942) e Figge e Weiland (1948), que demonstraram que porfirinas se acumulavam preferencialmente em tecidos tumorais, estabelecendo as bases para a fotodeteção (PD) e para a PDT (30), (31), (32). Na década de 1950, Schwartz e colaboradores purificaram a hematoporfirina, originando a hematoporfirina derivada (HpD), que apresentava maior afinidade por tumores e eficácia fototóxica (32). Na Clínica Mayo, Lipson e Baldes utilizaram a HpD para detectar tumores em humanos por meio de endoscopia, contribuindo significativamente para o uso diagnóstico e

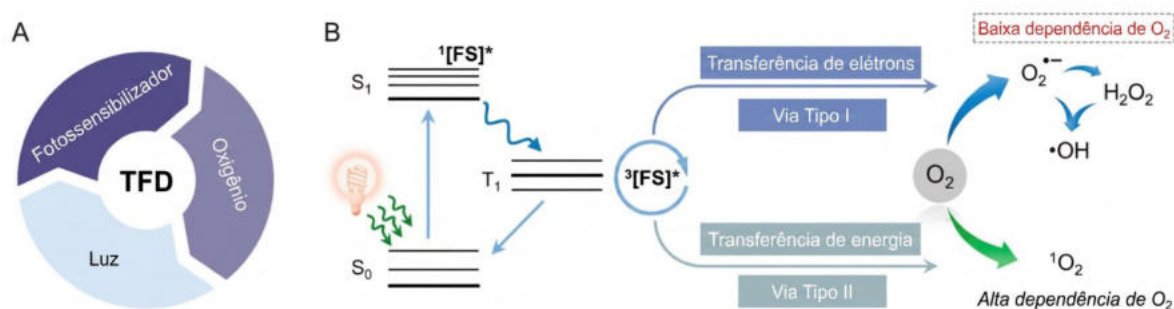
terapêutico da substância (30,32). Em 1972, Diamond e colaboradores publicaram um estudo no *The Lancet* demonstrando que a combinação de hematoporfirina e luz destruía células de glioma em ratos; três anos depois, Dougherty e sua equipe no Instituto de Câncer Roswell Park relataram a primeira cura completa de tumores em animais utilizando HpD e luz vermelha, consolidando a PDT como uma alternativa terapêutica viável. A primeira aplicação da PDT em humanos ocorreu em 1976, quando Kelly e Snell trataram pacientes com câncer de bexiga utilizando HpD. Nos anos seguintes, Dougherty e outros pesquisadores ampliaram o uso da terapia para diversos tipos de câncer, como de pele, pulmão, esôfago e bexiga, com destaque para casos em que tratamentos convencionais haviam falhado (30,32). A partir da década de 1990, novos fotossensibilizadores foram desenvolvidos para superar as limitações da HpD, como a fotossensibilidade prolongada. Entre eles, destacam-se o ácido 5-aminolevulínico (ALA), precursor da protoporfirina IX (PpIX), amplamente utilizado em tratamentos tópicos com menor fotossensibilidade sistêmica; a verteporfina (Visudyne), aprovada para o tratamento da degeneração macular relacionada à idade (DMRI), evidenciando o potencial da PDT além da oncologia; e compostos como texafirinas e clorinas, que apresentam maior penetração tecidual e eficácia em tumores profundos (31), (33). Atualmente, a PDT é uma terapia bem estabelecida para diferentes tipos de câncer e condições não malignas, como doenças dermatológicas e oftalmológicas. Suas principais vantagens incluem a seletividade pelo tecido-alvo, a possibilidade de repetição do tratamento e a preservação de estruturas saudáveis. As pesquisas mais recentes buscam aprimorar a especificidade dos fotossensibilizadores, otimizar a entrega de luz e aprofundar o entendimento dos mecanismos moleculares envolvidos, sinalizando um futuro promissor para a ampliação e a sofisticação dessa abordagem terapêutica (31).

1.1.2. Mecanismo de ação

Na terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT), a geração de espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species - ROS) ocorre a partir de reações fotoquímicas que envolvem um fotossensibilizador (Photosensitizer - PS) ativado pela luz (29), (34). Esse processo (ilustrado na figura 3) tem início quando o PS absorve um fóton de luz em um comprimento de onda específico, o que promove a excitação de um elétron do seu estado fundamental (singleto, S_0) para um estado excitado de singleto (S_1 ou S_2). Esse estado é instável e tende a perder energia

rapidamente por meio da emissão de fluorescência ou por conversão interna. No entanto, parte dessa energia é desviada através de um cruzamento intersistema (Intersystem crossing - ISC), no qual o elétron muda seu spin, dando origem a um estado excitado de tripleto (T_1), caracterizado por uma multiplicidade diferente, com spins paralelos (35). Esse estado de tripleto é essencial para a eficácia da PDT, sobretudo por duas razões principais: ele possui um tempo de vida mais prolongado, variando de microssegundos a milissegundos, o que permite uma maior interação com moléculas vizinhas, e oferece uma transferência de energia eficiente para a formação das espécies reativas de oxigênio. A partir do estado T_1 , o PS pode seguir duas rotas principais para gerar essas espécies: na reação do Tipo I, o fotossensibilizador excitado transfere elétrons para moléculas próximas, como lipídios ou proteínas, gerando radicais livres, como o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que pode ser convertido em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e, posteriormente, em radical hidroxila ($OH^{\bullet}$), altamente reativo e tóxico para as células. Já na reação do Tipo II, a energia do fotossensibilizador é transferida diretamente para o oxigênio molecular (O_2), formando oxigênio singleto (1O_2), uma espécie altamente reativa que provoca danos estruturais às células. Ambas as reações podem ocorrer simultaneamente, mas a do Tipo II tende a ser predominante na terapia fotodinâmica, dependendo do tipo de fotossensibilizador utilizado e da quantidade de oxigênio disponível no tecido tratado. A eficiência desses mecanismos depende da taxa de conversão intersistema, quanto maior for essa eficiência, mais moléculas atingem o estado T_1 , e da concentração local de oxigênio, sendo que tecidos bem oxigenados favorecem a via do Tipo II. (29), (36), (37), (38), (39), (40), (41).

Figura 3. Ilustração esquemática de (A) os três elementos fundamentais da terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT) : fotossensibilizador, oxigênio e luz, e (B) vias mecanísticas de fotossensibilização tipo I e tipo II correspondentes envolvidas na PDT.



Fonte: (41)

1.2. PILARES DA TERAPIA FOTODINÂMICA (PHOTODYNAMIC THERAPY - PDT)

1.2.1. Luz

A luz é um elemento central na Terapia Fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT), pois sua função é ativar o fotossensibilizador (Photosensitizer - PS) administrado ao paciente, desencadeando a produção de espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species - ROS) responsáveis pela destruição seletiva de células-alvo. A eficácia do tratamento está intrinsecamente ligada à escolha adequada da fonte de luz, à dosimetria empregada e à capacidade da luz de atingir eficientemente o tecido alvo (42), (43), (44).

1.2.1.1. Fontes de luz utilizadas na PDT

Diversos tipos de fontes luminosas têm sido empregados em PDT, cada qual com vantagens e limitações. Os lasers apresentam alta direcionalidade e precisão espectral, sendo ideais para ativação de PSs em comprimentos de onda específicos, mas possuem alto custo e requerem sistemas ópticos auxiliares para tratar áreas extensas (29), (45).

Fontes não laser, como lâmpadas incandescentes ou halógenas, podem ser utilizadas em conjunto com filtros e fibras ópticas, mas geram calor excessivo, o que pode provocar efeitos colaterais indesejados. Diodos emissores de luz (LEDs) têm emergido como uma alternativa promissora: são acessíveis, seguros, energeticamente eficientes, termicamente não destrutivos e podem ser organizados em matrizes flexíveis que se adaptam a diferentes superfícies (29), (44), (45).

Adicionalmente, a luz natural tem sido explorada em terapias de superfície, especialmente na forma de PDT com luz do dia, indicada para ceratose actínica. Essa abordagem apresenta vantagens como menor desconforto ao paciente e menor tempo clínico, possibilitando o tratamento domiciliar com eficácia comparável à PDT convencional (46), (47).

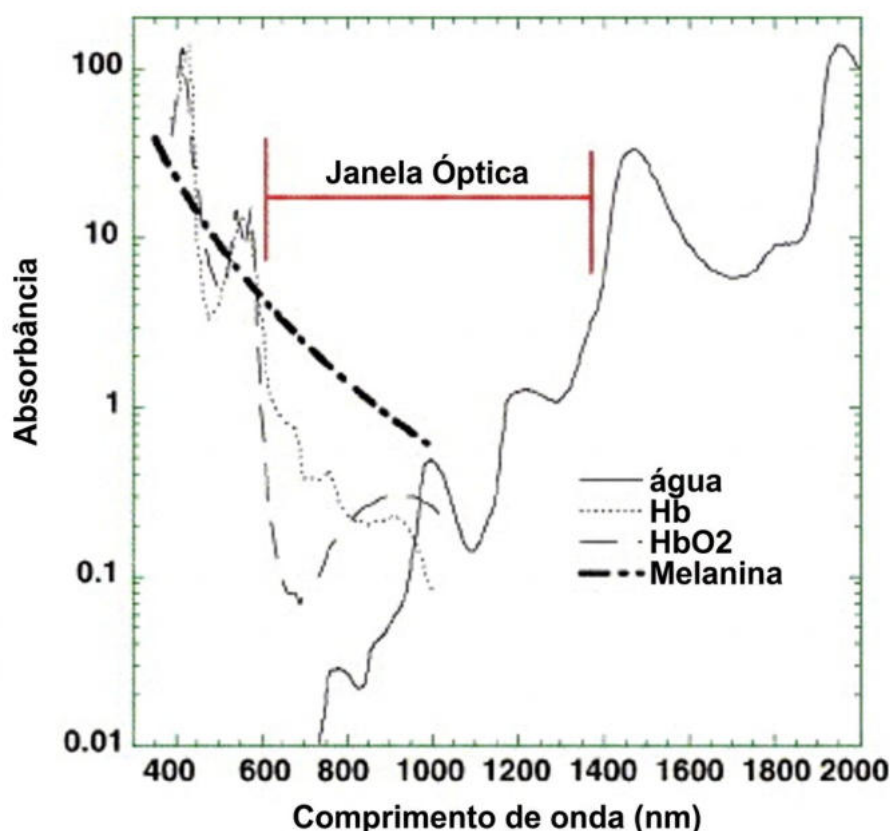
1.2.1.2. Penetração da luz no tecido e janela terapêutica

A penetração da luz nos tecidos biológicos é um dos principais fatores limitantes da PDT. A luz, ao interagir com o tecido, pode ser absorvida, refletida ou espalhada, sendo a dispersão geralmente o fator predominante na limitação da

profundidade de penetração (48). Além disso, a presença de cromóforos endógenos como hemoglobina, melanina e citocromos compete com o fotossensibilizador pela absorção da luz, reduzindo sua eficácia terapêutica (29), (34) (48).

A chamada “janela óptica do tecido”(ilustrada na figura 4), que se estende aproximadamente entre 600 e 1200 nm, representa a faixa espectral onde a absorção e a dispersão da luz pelos tecidos são minimizadas, permitindo maior penetração. No entanto, apenas comprimentos de onda de até aproximadamente 850 nm são eficazes na produção de espécies reativas de oxigênio, pois valores mais longos não possuem energia suficiente para excitar o oxigênio ao seu estado singlete (29), (34), (45) A “janela fototerapêutica” (600–850 nm) é, portanto, a faixa mais amplamente utilizada na prática clínica da PDT.

Figura 4. Janela óptica no tecido. Os espectros de absorção de cromóforos teciduais importantes, como água, oxi- e desoxi-hemoglobina e melanina, são plotados em escala logarítmica.



Fonte: (47)

Estudos apontam que, por exemplo, a luz a 630 nm penetra cerca de 1 a 3 mm em tecidos, enquanto comprimentos entre 700 e 850 nm podem dobrar essa profundidade, o que é desejável para atingir alvos tumorais mais profundos (48, 33).

1.2.1.3. Dosimetria da luz: fluência, taxa de fluência e modo de entrega

A dosimetria luminosa incluindo a fluência (J/cm^2), a taxa de fluência (W/cm^2) e o tempo de exposição é crucial para o sucesso da PDT. Baixas taxas de fluência têm sido associadas a maior seletividade na indução de apoptose celular em vez de necrose, além de reduzir a depleção rápida de oxigênio tecidual, o que comprometeria a geração de ROS (29),(43), (44) .

O modo de entrega (único, fracionado ou metronômico) também influencia os resultados clínicos e pode ser ajustado com base nas características da lesão e no tipo de PS utilizado. Sistemas avançados de dosimetria, ainda em fase experimental, estão sendo desenvolvidos para medir a distribuição e intensidade da luz em tempo real nos tecidos tratados, aumentando a precisão terapêutica (45).

1.2.1.4. Desafios atuais e potenciais

A penetração insuficiente da luz continua sendo um dos maiores desafios da Terapia Fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT), sobretudo para o tratamento de tumores localizados em tecidos profundos. A heterogeneidade óptica do tecido humano, aliada à complexa interação da luz com estruturas celulares, organelas e matrizes extracelulares, dificulta a previsão e o controle preciso da dose efetiva de luz entregue ao alvo terapêutico (48) como ilustrado esquematicamente na Figura 5. Complementarmente, as diferentes faixas de comprimento de onda, suas profundidades de penetração em tecido biológico e principais vantagens e limitações encontram-se resumidas na Tabela 1.

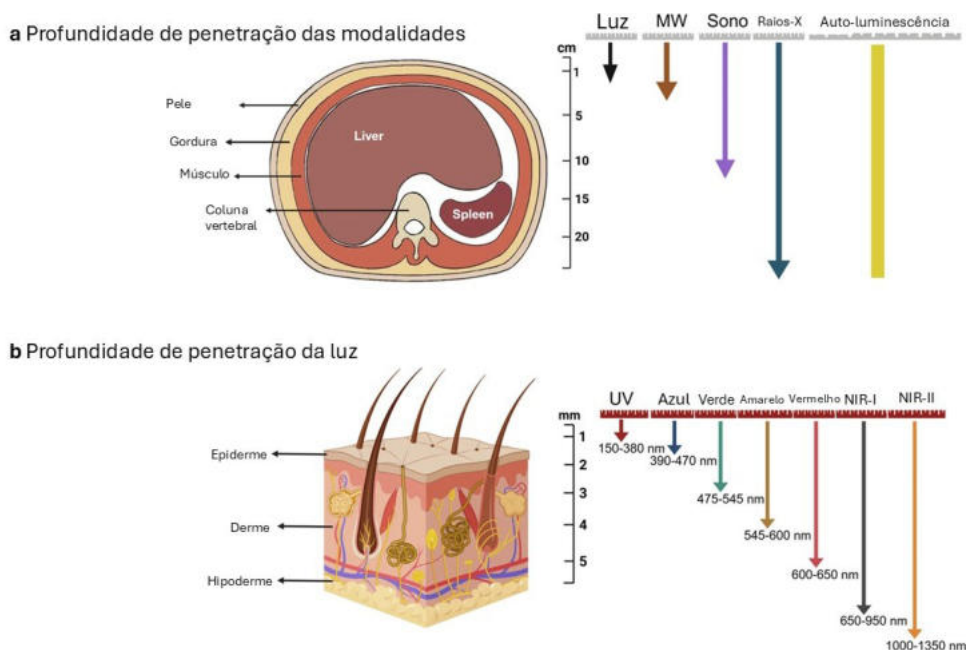
Tabela 1. Comprimento de Onda x Penetração Tecidual na PDT.

Faixa de Comprimento de Onda	Profundidade de Penetração	Vantagens	Inconvenientes
UV (150–380 nm)	< 0,1 mm	Alta energia fotônica (pode ativar moléculas com baixa energia de excitação)	Penetração extremamente superficial; alta absorção e dispersão; potencial mutagênico
Azul (390–470 nm)	~0,1 – 1 mm	Alta energia fotônica; útil para lesões muito superficiais	Baixa penetração tecidual; alta fotossensibilização da pele; alta absorção por

			cromóforos endógenos
Verde (475–545 nm)	~1 – 2 mm	Boa ativação de certos PSs; menor risco térmico do que luz vermelha	Baixa penetração; espalhamento elevado
Amarelo (545–600 nm)	~2 – 3 mm	Compromisso entre penetração e ativação eficaz de PSs	Absorção ainda significativa; pouco explorada clinicamente
Vermelho (600–650 nm)	~1 – 3 mm	Boa penetração tecidual; ativação eficiente da maioria dos PSs clínicos	Limitações para tumores profundos; risco de aquecimento local
Infravermelho próximo – NIR (650–850 nm)	~3 – 5 mm (ou mais)	Excelente penetração; ideal para tecidos profundos; menor absorção/dispersão	Energia insuficiente para ativar alguns PSs diretamente; menor geração de $^1\text{O}_2$
> 850 nm até 1300 nm	Potencial > 5 mm	Ótima penetração tecidual; ideal com nanomateriais/sistemas implantáveis	Energia insuficiente para reações fotodinâmicas clássicas; requer ativação indireta

Para superar essa limitação, diversas estratégias tecnológicas vêm sendo desenvolvidas. Entre elas, destacam-se os nanomateriais auto-luminescentes, capazes de gerar luz internamente no tecido, eliminando a necessidade de uma fonte externa (34). Outra abordagem é o uso de fotossensibilizadores ativáveis por luz na faixa do infravermelho próximo (NIR), que penetram mais profundamente nos tecidos, mesmo apresentando menor energia fotônica (34), (50), (51) (52). Adicionalmente, alternativas à ativação por luz visível têm sido exploradas, como a PDT não fotoinduzida, utilizando raios-x, ultrassom ou micro-ondas para contornar as limitações impostas pela óptica tecidual (34), (53). Por fim, sistemas implantáveis e sem fio vêm sendo projetados para fornecer iluminação localizada diretamente no local da lesão, aumentando a precisão do tratamento e reduzindo a exposição de tecidos saudáveis (34). Essas inovações representam avanços promissores na ampliação da eficácia da PDT, especialmente em casos de neoplasias internas ou de difícil acesso, estendendo significativamente o potencial terapêutico da técnica.

Figura 5. Comparação de Penetração. Comparação da profundidade de penetração de várias modalidades de excitação (a) e da profundidade de penetração da luz (b).



Fonte: (34)

1.2.2. Oxigênio

Entre os pilares da terapia fotodinâmica, o oxigênio molecular é absolutamente essencial, pois participa diretamente da geração de espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species - ROS), notadamente o oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), que é o agente citotóxico primário na maioria das reações do tipo II da PDT. A eficácia terapêutica da PDT está intimamente relacionada à disponibilidade, distribuição e reatividade do oxigênio no microambiente tumoral.

1.2.2.1. Mecanismo de Ação do Oxigênio Molecular na PDT

O processo da PDT inicia-se com a ativação do PS pela absorção de luz em um comprimento de onda específico. Esse estímulo promove o PS ao estado excitado singleto (S_1), seguido de conversão intersistema para o estado tripleto (T_1), onde ocorre a transferência de energia para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), presente no microambiente tumoral. Este evento culmina na geração de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), a principal ROS responsável pelos efeitos citotóxicos da PDT (29), (34), (54).

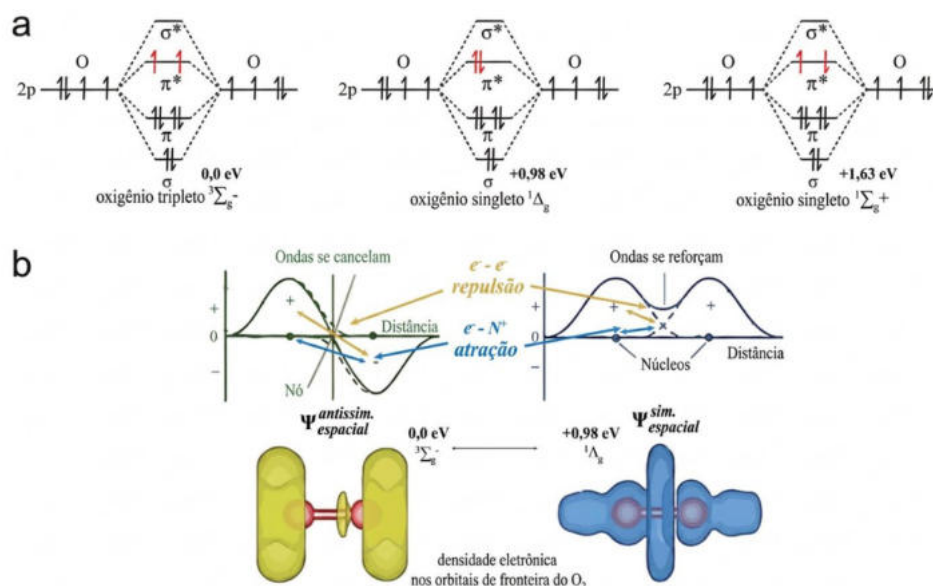
O mecanismo pode seguir duas vias: (i) Reações tipo I, com transferência direta de elétrons ou átomos de hidrogênio do PS para substratos biológicos, gerando

radicais livres, e (ii) Reações tipo II, predominantemente dependentes do oxigênio molecular, resultando na conversão de $^3\text{O}_2$ em $^1\text{O}_2$ via aniquilação tripleto-triplete (TTA) (54), (55), (56).

1.2.2.2. Propriedades Únicas do Oxigênio Singlete

Do ponto de vista estrutural, o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) representa uma forma excitada eletronicamente do O_2 , com os dois elétrons de maior energia ocupando orbitais π com spins opostos. As formas principais são $^1\Delta_g$ (estado mais estável e reativo) e $^1\Sigma_g^+$ (estado mais energético, com decaimento ultrarrápido para $^1\Delta_g$) (40), (57) (58), (59), como ilustrado na Figura 6, que compara os diagramas de orbitais moleculares e a distribuição de densidade eletrônica nos estados tripleto e singlete do oxigênio.

Figura 6. (a) Diagrama de orbitais moleculares do oxigênio tripleto e singlete; (b) remodelação distinta da função de onda para os estados $^3\Sigma_g^-$ (esquerda) e $^1\Delta_g$ (direita). O buraco de Fermi reduz as repulsões eletrônicas, fazendo com que os elétrons desemparelhem.



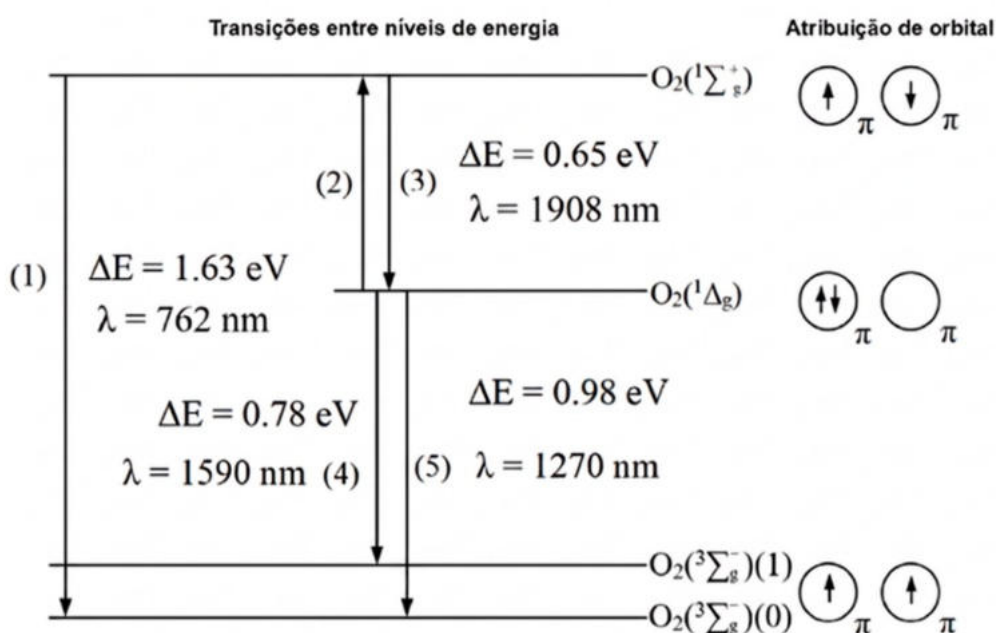
Fonte: (59).

O $^1\text{O}_2$ apresenta alta reatividade oxidante (potencial redox padrão de 2,23 V), conferindo-lhe capacidade de danificar lipídios, proteínas e DNA por oxidações seletivas. Entretanto, essa reatividade é contrabalançada por sua curta meia-vida (de nanossegundos a microssegundos) e pequena distância de difusão (20–150 nm), o que restringe sua ação ao microambiente onde é gerado (40), (60).

A emissão de luminescência do $^1\text{O}_2$, com banda em torno de 1270 nm, é uma característica explorada para sua detecção e monitoramento em sistemas biológicos

(40), (61), como representado na Figura 7, que mostra as transições entre os diferentes estados eletrônicos do oxigênio molecular e os respectivos comprimentos de onda de emissão. O tempo de vida e a eficiência de sua produção são modulados pela presença de agentes de têmpera físicos (ex.: β -caroteno) ou químicos (ex.: aminas, ascorbato) que reduzem sua concentração por extinção de energia ou reações diretas (62).

Figura 7. Transições dos níveis de energia eletrônica mais baixos e esquema dos orbitais moleculares do oxigênio (O_2).



Fonte: adaptado da referência (40)

1.2.2.3. Estratégias Inovadoras para Superar a Hipóxia Tumoral

Diante da limitação imposta pela baixa disponibilidade de oxigênio nos tumores sólidos, diversas estratégias têm sido desenvolvidas para contornar esse obstáculo e potencializar a eficácia da PDT. Uma dessas abordagens é o fornecimento exógeno de oxigênio ao microambiente tumoral, utilizando transportadores artificiais como perfluorocarbonos, hemoglobina modificada ou mesmo o emprego de oxigenoterapia hiperbárica. Essas técnicas visam aumentar localmente a concentração de oxigênio disponível para a geração de espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species - ROS) durante a irradiação (29), (34), (54). Em paralelo, estratégias voltadas para a geração endógena de oxigênio têm ganhado destaque. Estas incluem o uso de enzimas como a catalase, que decompõe o peróxido de hidrogênio intracelular em

água e oxigênio molecular, e o emprego de nanomateriais catalíticos que atuam como "nanoenzimas" capazes de produzir oxigênio in situ, a partir de substratos presentes no próprio tumor (54), (63), (64).

Além disso, a modulação da fluência de luz durante a PDT é uma estratégia relevante para evitar a depleção rápida de oxigênio. Reduzir a intensidade da luz ou aplicar a irradiação de forma fracionada permite que haja tempo para reoxigenação entre os pulsos, otimizando a produção de ROS. O uso de sensores em tempo real para monitorar os níveis de oxigênio durante a terapia possibilita ajustes dinâmicos na fluência, promovendo um uso mais racional da luz (29), (65), (66). Também se investigam inibidores seletivos da respiração mitocondrial tumoral, com o intuito de reduzir o consumo basal de oxigênio pelas células cancerígenas. Ao limitar a atividade das mitocôndrias, essas estratégias aumentam a disponibilidade de oxigênio para a PDT, tornando o processo fotodinâmico mais eficiente (67), (68) .

Outra linha promissora é o desenvolvimento de fotossensibilizadores que promovam reações do tipo I, baseadas na transferência de elétrons e formação de radicais livres, mecanismos que são menos dependentes de oxigênio molecular. Paralelamente, abordagens alternativas como a ativação de reações tipo Fenton (que geram radicais hidroxila a partir de peróxidos e íons metálicos como o ferro) vêm sendo exploradas para ampliar a geração de ROS mesmo em condições hipóxicas (34), (54). Por fim, estratégias destinadas à remodelação do microambiente tumoral, como a normalização da vasculatura e o bloqueio de vias de sinalização associadas à hipóxia (especialmente HIF-1 α), têm se mostrado eficazes na melhora da perfusão tecidual, aumento da oxigenação e redução da resistência tumoral à terapia fotodinâmica (34), (54).

1.2.3. Fotossensibilizante

Fotossensibilizadores (PSs) são compostos capazes de induzir reações fotoquímicas ao absorver luz em comprimentos de onda específicos. Esses compostos representam a base molecular da terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT), atuando como mediadores cruciais na conversão de energia luminosa em efeitos citotóxicos. Seu mecanismo de ação baseia-se na absorção de energia luminosa, que é transferida para o oxigênio molecular ($^3\text{O}_2$), convertendo-o em oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), uma espécie altamente reativa que desencadeia uma cascata de eventos bioquímicos, levando à morte celular seletiva (17), (29). A escolha do

fotossensibilizador depende de fatores como comprimento de onda de ativação, eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio (Tipo I ou II) e aplicação desejada (câncer, infecções ou terapias localizadas) (69).

1.2.3.1. Classificação dos Fotossensibilizadores

Os fotossensibilizadores são classificados em quatro grupos principais, de acordo com sua origem, estrutura e propriedades espectroscópicas:

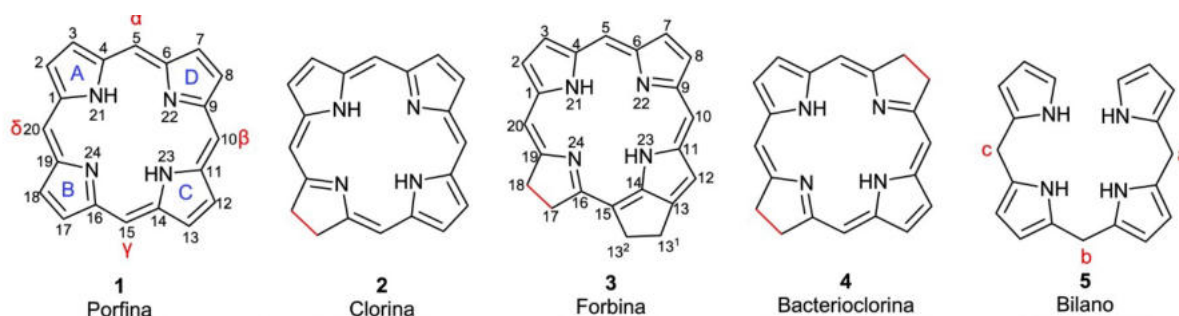
1.2.3.1.1. Tetrapirróis

Os tetrapirróis são amplamente utilizados em aplicações oncológicas, destacando-se por sua elevada capacidade de geração de oxigênio singlete, como ilustrado na Figura 8, que apresenta as estruturas básicas de porfirinas, clorinas, bacterioclorinas e bilanos. Incluem:

- Porphirinas (ex.: Photofrina®, Protoporfirina IX), que absorvem luz em ~630 nm;
- Clorinas (ex.: Foscan, Verteporfina) e bacterioclorinas (ex.: TOOKAD Solúvel), com absorção estendida até 800 nm;
- Ftalocianinas (ex.: ZnPC, PC4), pertencentes à segunda geração, com absorção intensa na faixa de 670–780 nm, maior estabilidade química e alto rendimento quântico de $^1\text{O}_2$ ($> 0,5$) (69), (70).

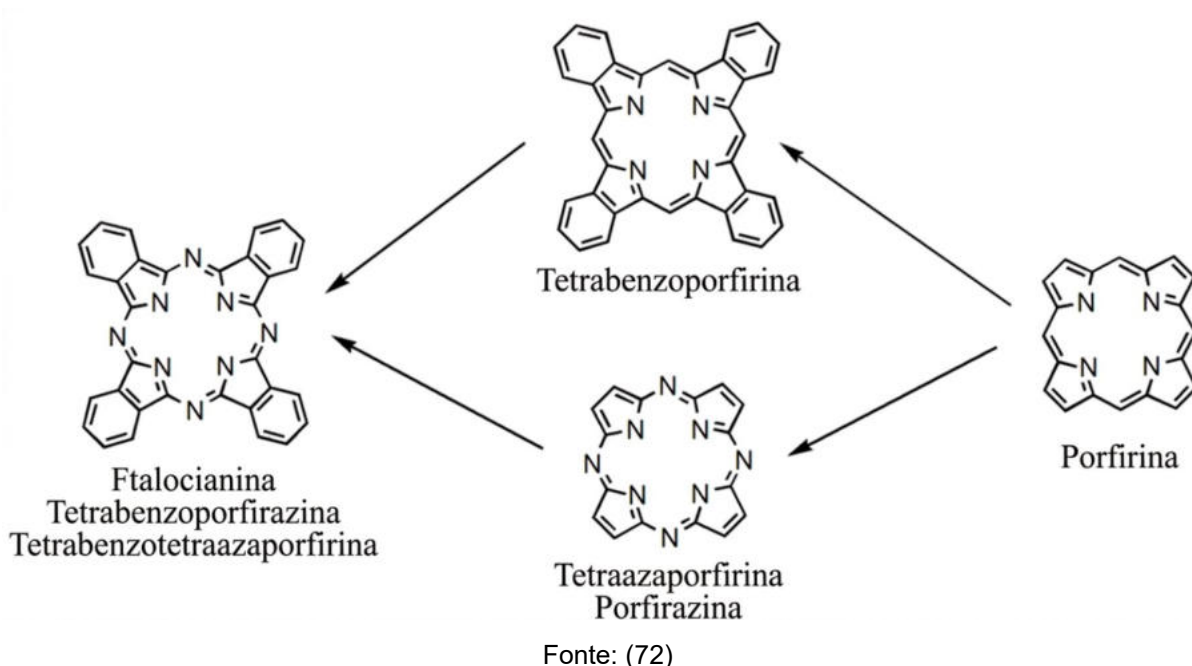
As relações estruturais entre porfirinas, ftalocianinas e porfirazinas encontram-se esquematicamente representadas na Figura 9.

Figura 8. Estruturas básicas do macrociclo de tetrapirróis.



Fonte: (71)

Figura 9. Relação da ftalocianina com o macrociclo de porfirina.



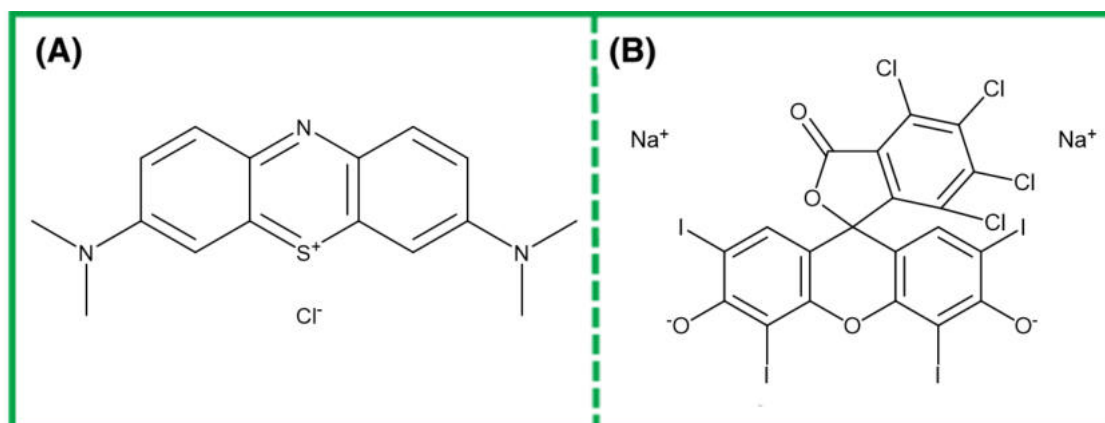
1.2.3.1.2. Corantes Sintéticos

Essa categoria engloba compostos com estrutura diversa e faixas espectrais variadas (380–670 nm). Os principais exemplos incluem:

- Azul de metileno (fenotiazínio);
- Rosa Bengala (xanteno);
- Derivados iodados de BODIPY;
- Complexos metálicos de rutênio e irídio, que oferecem versatilidade fotoquímica e propriedades redox ajustáveis.

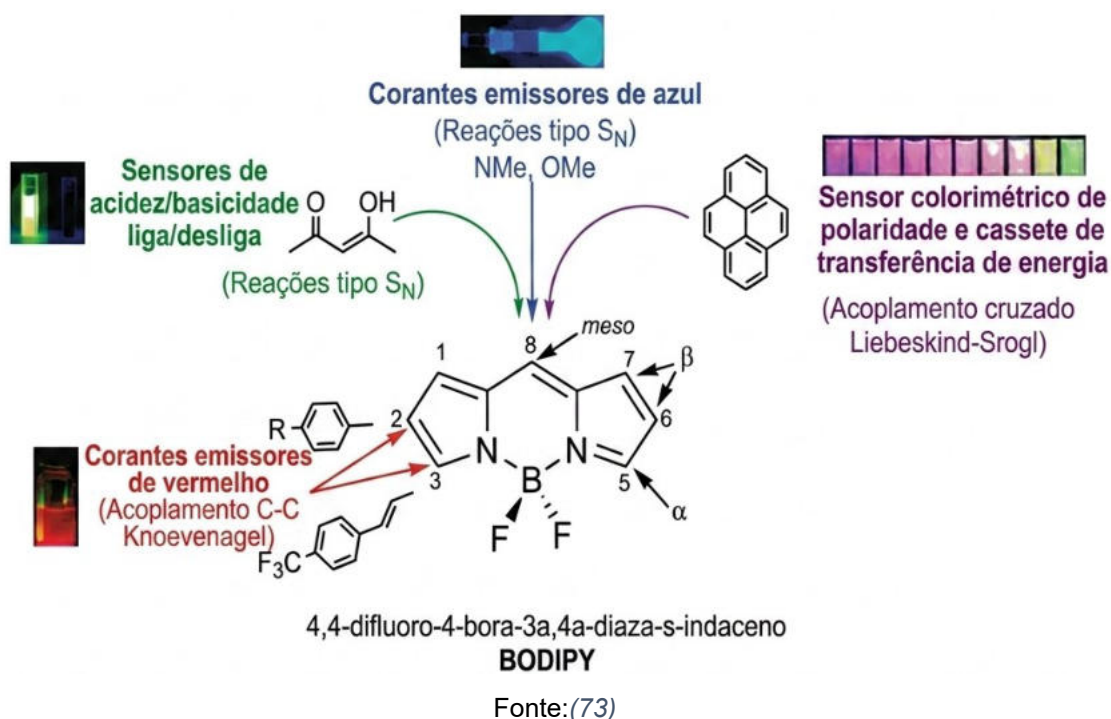
As estruturas representativas do azul de metileno e da Rosa Bengala são mostradas na Figura 10, enquanto a versatilidade estrutural e fotofísica do núcleo BODIPY, amplamente explorado no desenho de novos fotossensibilizadores, é ilustrada na Figura 11. São empregados em terapias antimicrobianas e aplicações oncológicas experimentais (69).

Figura 10. Estruturas químicas dos corantes (A) azul de metileno (MB) e (B) Rosa Bengala (RB).



Fonte: Elaboração própria no ChemDraw

Figura 11. Estrutura molecular básica do corante BODIPY. Visão esquemática das modificações estruturais e reações químicas.



1.2.3.1.3. Produtos Naturais

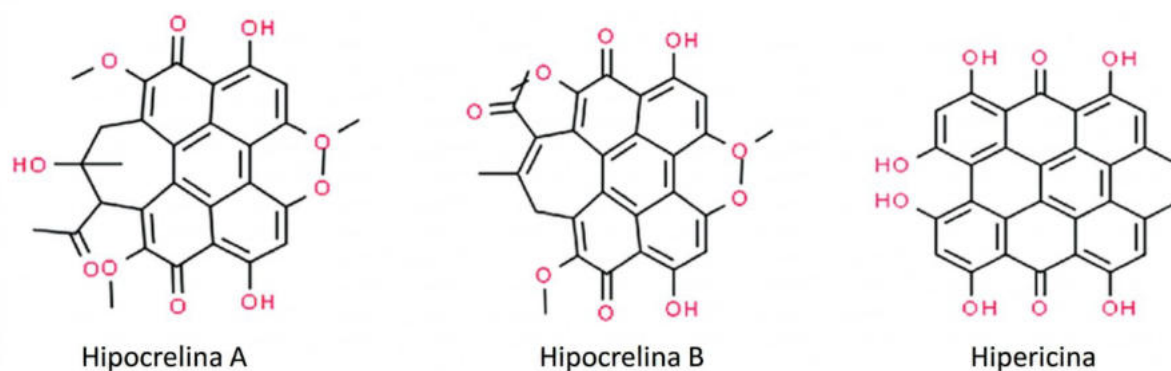
Os PSs naturais incluem compostos de origem vegetal, microbiana ou alimentar, como:

- Hipericina (600 nm), derivada da planta *Hypericum perforatum*;
- Hipocrelina (470 nm), produzida por fungos;
- Curcumina (420 nm), extraída do açafrão-da-terra;

- Riboflavina (vitamina B₂), ativada por luz UVA/azul, amplamente utilizada em protocolos de desinfecção.

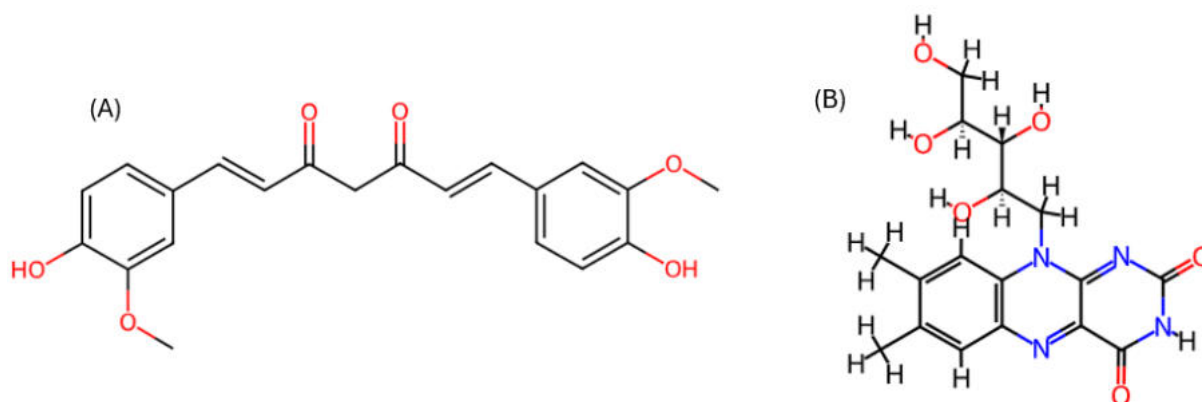
As estruturas representativas da hipericina e das hipocrelinas A e B são mostradas na Figura 12, enquanto as estruturas da curcumina (A) e da riboflavina (B) encontram-se ilustradas na Figura 13. Apesar do potencial terapêutico, tais compostos exigem formulações específicas para melhorar a solubilidade e biodisponibilidade (69).

Figura 12. Estruturas químicas de hipocrelinas e hipericina.



Fonte: ChemSpider (chemspider.com)

Figura 13. Estrutura química dos produtos naturais (A) Curcumina e (B) Riboflavina.



Fonte: ChemSpider (chemspider.com)

1.2.3.1.4. Sistemas Direcionados

PSs conjugados a biomoléculas, como anticorpos monoclonais, peptídeos (ex.: O ácido arginilglicilaspártico -RGD) ou ácido fólico, apresentam maior seletividade por

células-alvo. Esses sistemas visam ampliar a especificidade terapêutica da PDT, reduzindo efeitos colaterais sistêmicos e otimizando o acúmulo tumoral (69)

1.2.3.2. Evolução dos Fotossensibilizadores

1.2.3.2.1. Primeira Geração

A primeira geração de fotossensibilizadores (PSs) é representada por compostos como a Photofrina®, que, embora pioneira no uso clínico da terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT), apresentava limitações importantes: fotossensibilidade cutânea prolongada (até seis semanas), absorção subótima em 630 nm, composição química heterogênea e necessidade de longos intervalos entre a administração e a ativação luminosa (48 a 72 horas) (29), (69), (74), (75), (76).

1.2.3.2.2. Segunda Geração: Ftalocianinas

As ftalocianinas, com estrutura macrocíclica π -conjugada, constituem a segunda geração de PSs. Suas principais vantagens incluem absorção intensa na região do vermelho/infravermelho próximo, maior estabilidade térmica e química, alta eficiência quântica de geração de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e capacidade de funcionalização para aplicações específicas (40), (70), (77), (78), (79).

1.2.3.2.3. Terceira Geração: Nanotecnologia Aplicada à PDT

O surgimento de sistemas nanoestruturados revolucionou a PDT. Nanopartículas, lipossomas, micelas poliméricas e sistemas híbridos permitiram o aumento da solubilidade de PSs hidrofóbicos, prevenção da agregação molecular, direcionamento ativo e passivo para tecidos tumorais via efeito EPR (Enhanced Permeability and Retention), fenômeno pelo qual a vasculatura tumoral, estruturalmente irregular e com paredes mais permeáveis do que os vasos normais, permite o extravasamento e a retenção preferencial de nanopartículas no microambiente tumoral, sem a necessidade de ligantes específicos e aumento da eficiência fotoquímica em até dez vezes. Destaque especial merece o desenvolvimento de nanopartículas de sílica mesoporosa com núcleo de magnetita (Fe_3O_4), que combinam direcionamento magnético, alta capacidade de carga de PSs, propriedades teranósticas (ressonância magnética e terapia) e efeito de hipertermia localizado (variação de temperatura de 5 a 10°C) (80). Outros avanços incluem nanopartículas de ouro (com amplificação plasmônica), nanoconversores ópticos

(upconversion) e materiais com propriedades fotossensibilizantes intrínsecas, como TiO_2 e fulerenos. Modelos pré-clínicos indicam redução de até 80% na dose terapêutica efetiva, maior profundidade de penetração (>3 cm), menores efeitos colaterais sistêmicos e integração com diagnóstico por imagem (26), (69), (81), (82), (83), (84).

1.2.3.3. Perspectivas Futuras e Desafios

O avanço contínuo da PDT depende do desenvolvimento de PSs inteligentes, ativáveis por múltiplos estímulos (pH, enzimas, temperatura, luz), e da conjugação com imunoterapias e outras estratégias de tratamento sistêmico. No entanto, permanecem desafios relevantes, tais como a otimização da farmacocinética de nanoformulações, o escalonamento industrial em conformidade com as Boas Práticas de Fabricação (GMP), o estudo aprofundado das interações nano-bio e as avaliações toxicológicas de longo prazo. A evolução dos PSs das porfirinas clássicas às nanoestruturas multifuncionais reflete o progresso da PDT como tecnologia terapêutica promissora. Combinando seletividade, capacidade de ativação controlada e integração com estratégias diagnósticas, a PDT se consolida como ferramenta indispensável da medicina de precisão no século XXI (17), (69), (85), (86), (87).

1.3. FOTOSSENSIBILIZANTE PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL – DEGRADAÇÃO DE POLUENTES PERSISTENTES

O tratamento de efluentes industriais e domésticos representa um desafio crescente frente à diversidade e persistência dos poluentes orgânicos presentes nas águas residuais (88). Compostos como pesticidas, fármacos, corantes sintéticos, hidrocarbonetos e derivados fenólicos são amplamente utilizados em diferentes setores e caracterizam-se por elevada estabilidade química e baixa biodegradabilidade (89). Essa resistência aos processos tradicionais de tratamento, como métodos biológicos ou físico-químicos, compromete a eficiência das estações de tratamento e agrava os riscos à saúde humana e ao meio ambiente (88), (90).

Nesse contexto, os Processos oxidativos avançados (POAs) têm se consolidado como uma alternativa promissora (91). Esses processos se baseiam na geração de espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species - ROS), como o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e peroxila ($\text{ROO}^\bullet$), com alta capacidade oxidativa e potencial para mineralizar poluentes complexos, transformando-os em dióxido de carbono, água e subprodutos menos tóxicos (92), (93), (94). Dentre os diversos métodos de ativação existentes, os POAs mediados por fotossensibilizadores (PSs) têm se destacado por combinarem alta eficiência de degradação com a possibilidade de utilização da luz solar como fonte de energia renovável e abundante (95).

Além disso, a possibilidade de imobilização dos fotossensibilizadores em suportes sólidos como óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO), sílicas mesoporosas (ex.: MCM-41, SBA-15), zeólitas, nanotubos de carbono, polímeros condutores e nanopartículas magnéticas amplia significativamente seu potencial de aplicação (89). A imobilização promove maior estabilidade operacional, facilita a separação pós-tratamento e permite a reutilização do sistema, atendendo aos requisitos de economia circular. Estratégias como adsorção física, encapsulamento e ligação covalente têm sido exploradas, cada uma com vantagens e limitações específicas. A adsorção é simples, mas pode levar à lixiviação do PS. A encapsulação protege contra degradação, embora possa dificultar a difusão do oxigênio. Já a ligação covalente confere maior robustez estrutural e reduz perdas de eficiência após ciclos repetidos de uso (89), (96), (97), (98).

Apesar das vantagens, alguns desafios ainda limitam o desempenho ideal dos PSs em aplicações ambientais. Entre eles, destaca-se a tendência à agregação

molecular em meio aquoso, que reduz a eficiência fotocatalítica. Para contornar esse problema, tem-se investido na modificação estrutural dos PSs com grupos polares ou na utilização de suportes com elevada área superficial. Outro ponto crítico é a lixiviação do fotossensibilizador, especialmente em suportes inadequados, o que pode comprometer a qualidade da água tratada. Soluções como o uso de nanopartículas magnéticas revestidas e suportes funcionalizados por ligação covalente têm se mostrado eficazes na contenção do material ativo. Além disso, os custos de síntese e funcionalização dos PSs, sobretudo os mais sofisticados, ainda representam barreiras econômicas, motivando a busca por rotas sintéticas mais acessíveis e escaláveis (89), (99), (100), (101).

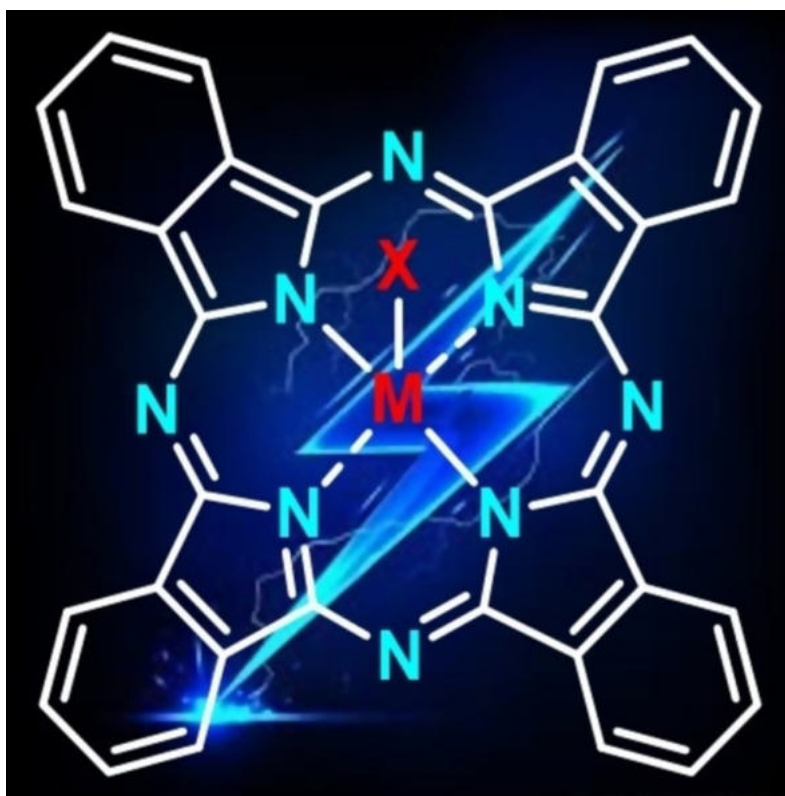
Outro aspecto relevante refere-se à possibilidade de formação de intermediários tóxicos durante a fotodegradação incompleta de determinados poluentes (102). Nesses casos, a otimização das condições reacionais como pH, intensidade luminosa, presença de oxigênio dissolvido e uso de Cooxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é essencial para assegurar a mineralização completa e segura dos compostos alvo (102), (103).

De modo geral, os fotossensibilizadores têm se mostrado ferramentas bastante promissoras no combate à poluição da água. Combinados aos avanços na área de engenharia de materiais, eles vêm possibilitando o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos mais eficientes, seletivos e ambientalmente sustentáveis. Apesar de ainda existirem obstáculos técnicos e econômicos, o uso desses compostos em Processos Oxidativos Avançados (POAs) já começa a se firmar como uma alternativa viável para o tratamento de efluentes complexos. A expectativa é que, nos próximos anos, ocorram avanços significativos, como a consolidação de sistemas integrados, o aumento da aplicação em larga escala e o aprimoramento de fotossensibilizadores mais duráveis, seletivos e com menor custo, alinhando-se cada vez mais aos princípios da sustentabilidade ambiental (89), (100), (104), (105), (106), (107).

1.4. FTALOCIANINAS

A descoberta da ftalocianina ocorreu por serendipidade em ocasiões distintas ao longo do início do século XX. Em 1907, Braun e Teherniac observaram a formação de uma substância azul, insolúvel em álcool, ao fundirem cianobenzamida. Anos depois, essa substância foi identificada como ftalocianina livre de metal (I). O termo “ftalocianina” tem origem grega, unindo “phthalos” (relativo a nafta ou óleo mineral) e “cyanine” (azul), em referência direta tanto à sua intensa coloração quanto à sua origem a partir de derivados de benzeno (108), (109), (110), (111), e sua estrutura macrocíclica típica, com um metal central (M) e um ligante axial (X), encontra-se representada esquematicamente na Figura 14.

Figura 14. Arcabouço estrutural básico da ftalocianina



Fonte: (115)

Cerca de duas décadas depois, em 1927, de Diesbach e von der Weid, na Universidade de Friburgo, na Suíça, sintetizaram acidentalmente ftalocianina de cobre(II) ao aquecer dibromobenzeno com cianeto cuproso em piridina. Esse mesmo composto foi obtido pela reação entre ftalonitrila e brometo cuproso, destacando-se pela notável estabilidade térmica e química, embora sua estrutura ainda não fosse conhecida na época (109), (112).

No ano seguinte, em 1928, na Escócia, Dandridge e colaboradores identificaram um composto de ftalocianina de ferro durante experimentos envolvendo ftalimida, sulfato ferroso e amônia. O grupo chegou a patentear o processo sem ter conhecimento das descobertas anteriores, evidenciando o caráter independente desses achados (110).

A estrutura da ftalocianina foi completamente elucidada apenas em 1933, quando Linstead propôs uma macroestrutura análoga à das porfirinas(III), hipótese que foi confirmada posteriormente por meio de estudos de difração de raios X realizados por Robertson. Essas descobertas acidentais, seguidas de investigações sistemáticas, pavimentaram o caminho para o avanço da química das ftalocianinas, que passaram a desempenhar um papel essencial na produção de pigmentos e corantes de alta estabilidade e ampla aplicação industrial, preservando no próprio nome a sua origem e a sua marcante coloração azul (110), (113).

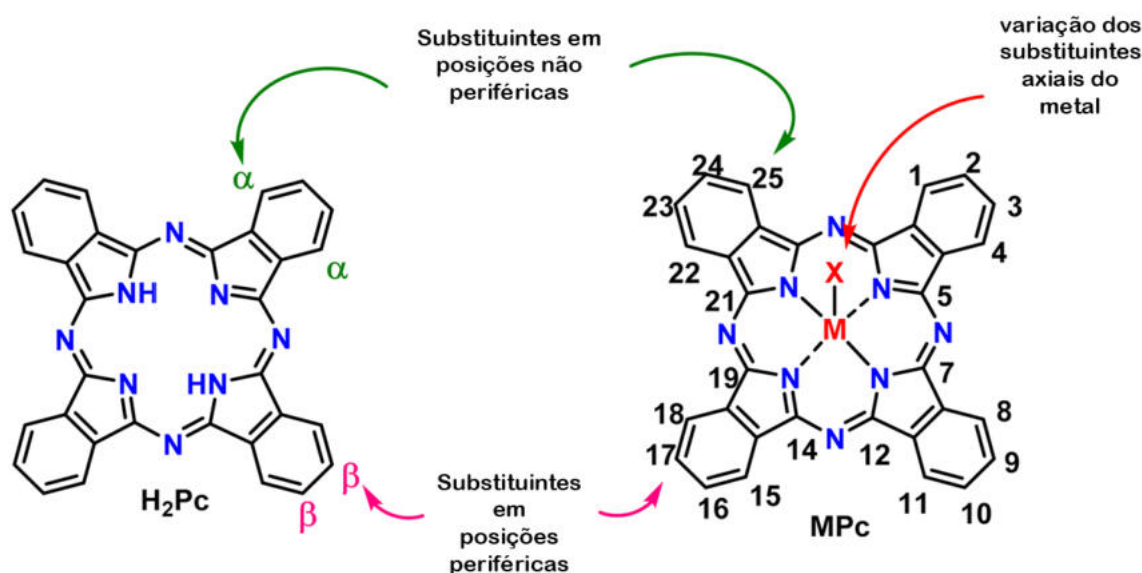
As ftalocianinas (phthalocyanines - Pcs) são compostos macrocíclicos sintéticos formados por quatro unidades de isoindol interligadas por átomos de nitrogênio, resultando em um sistema altamente conjugado com 18 elétrons π deslocalizados e uma estrutura praticamente plana (35), (114). Essa extensa conjugação eletrônica confere às ftalocianinas propriedades ópticas e eletrônicas excepcionais, como forte absorção na região do infravermelho próximo, altos coeficientes de extinção molar e elevados rendimentos quânticos de fluorescência, além de notável estabilidade térmica e química (115), (116).

Uma característica marcante das ftalocianinas é sua capacidade de acomodar mais de 70 íons metálicos diferentes em sua cavidade central, formando as metaloftalocianinas (Metallophthalocyanines - MPcs) (35), (114), (117). A complexação ocorre por meio de duas ligações covalentes e duas de coordenação, permitindo ajustes precisos nas propriedades eletrônicas e estruturais da molécula. Metais tri ou tetravalentes, por exemplo, podem receber ligantes axiais, enquanto o estado de oxidação e o tamanho do metal central influenciam a planaridade do macrociclo. Variações no comprimento das ligações metal-nitrogênio (entre 50 e 150 pm) podem induzir deformações sutis, alterando a simetria das metaloftalocianinas (116).

Além da versatilidade na complexação metálica, o núcleo das Pcs permite funcionalizações em posições α (não periféricas) e β (periféricas). A introdução de grupos substituintes como doadores de elétrons (amino, alcóxi, alquila) ou retiradores

de elétrons (sulfonil, carboxila, halogênios) modula propriedades como solubilidade, comportamento óptico e tendência à agregação, conforme esquematizado na Figura 15, que destaca as posições α e β do macrociclo de ftalocianina e a possibilidade de variação de substituintes axiais no metal central. Essa estratégia é particularmente útil para mitigar a agregação molecular em solução, comum em Pcs não substituídas devido à sua hidrofobicidade e planaridade acentuada (35), (118).

Figura 15. Estrutura geral da ftalocianina livre de metal (esquerda) e do complexo de ftalocianina metálica (direita), com representação esquemática de possíveis locais de modulação estrutural e numeração de anéis.



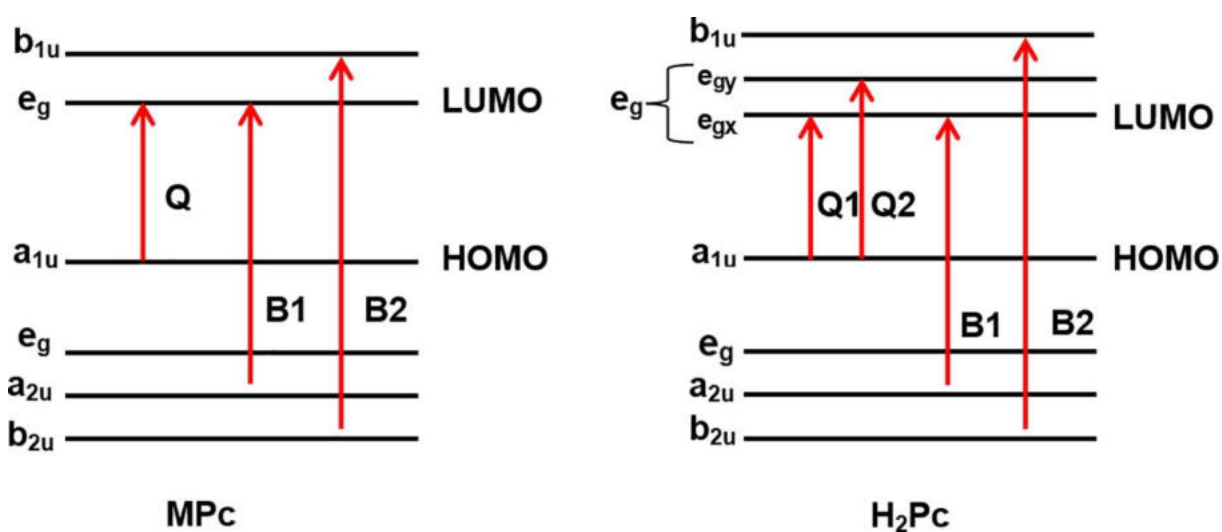
Fonte: (115).

A simetria do anel ftalocianínico simplifica sua descrição geométrica, mas a diversidade de metais e substituintes disponíveis permite um controle refinado sobre suas aplicações. Originalmente empregadas como corantes industriais (com tons intensos de azul, verde ou púrpura), as Pcs e suas MPcs evoluíram para usos avançados em catálise, sensores químicos e dispositivos eletrônicos, incluindo células solares orgânicas, transistores de filme fino e emissores de luz (115).

As propriedades eletrônicas especiais das ftalocianinas estão diretamente relacionadas à sua estrutura macrocíclica planar, altamente conjugada e aromática, que cria um sistema π deslocalizado em toda a molécula. Essa estrutura confere intensa absorção no espectro UV-vis, especialmente na banda Q, localizada

geralmente entre 650 e 670 nm e caracterizada por alta absortividade molar, responsável pela coloração intensa e pura desses compostos (119). A planaridade e o sistema conjugado facilitam transições $\pi \rightarrow \pi^*$, fundamentais para suas propriedades ópticas e eletrônicas, que podem ser explicadas pelo modelo de quatro orbitais de Gouterman (35) (120), (121). Nesse modelo, as principais transições ocorrem entre orbitais moleculares π ligantes e π^* antiligantes distribuídos por todo o macrociclo: a banda Q surge da transição do HOMO (a_{1u}) para o LUMO (e_g), enquanto a banda B (Soret) resulta da transição do HOMO-1 (a_{2u}) para o LUMO (e_g), sendo a banda Q responsável pela absorção intensa na região visível e a banda B na região do UV. A diferenciação entre as transições eletrônicas em metalofalocianinas (MPc), que exibem uma banda Q única, e ftalocianinas de base livre (H_2Pc), nas quais a banda Q se desdobra em Q_1 e Q_2 devido à menor simetria, está esquematizada na Figura 16. Nas metalofalocianinas, a inserção de um metal no centro do macrociclo aumenta a simetria eletrônica, formando um dianion deslocalizado estável e resultando em uma banda Q única e bem definida, enquanto as ftalocianinas de base livre apresentam divisão da banda Q devido à menor simetria do sistema (35), (116), (119).

Figura 16. Modelo de orbitais de Gouterman mostrando transições eletrônicas e a origem das bandas Q e B para ftalocianinas metálicas (MPc) e livres de metal (H_2Pc).



Fonte: (35)

Além disso, a estrutura eletrônica das ftalocianinas pode ser modulada pela adição de substituintes em posições específicas, alterando diretamente suas propriedades ópticas e eletrônicas. Substituintes retiradores de elétrons, como grupos sulfonil, carboxila e flúor, quando inseridos em posições periféricas (posição β), tendem a deslocar a banda Q para comprimentos de onda maiores, na região vermelha do espectro visível, enquanto substituintes doadores de elétrons, como grupos amino, alcóxi e alquila, em geral não causam grandes deslocamentos quando adicionados em posições β , mas podem influenciar a densidade eletrônica local e a solubilidade da molécula. Já modificações em posições não periféricas (posição α), localizadas próximas ao núcleo do macrociclo, causam impactos mais pronunciados, resultando em deslocamentos significativos da banda Q para o infravermelho próximo, como observado em ftalocianinas octa-substituídas com grupos alcóxi ou com grupos butila nessas posições, apresentando máximos de absorção acima de 750 nm. A coordenação de ligantes axiais em ftalocianinas metálicas também pode influenciar a estrutura eletrônica, embora, em geral, a posição da banda Q permaneça estável, a menos que ocorram processos de transferência de carga (119), (122), (123).

Outro ponto relevante é que a alta planaridade das ftalocianinas favorece o empilhamento supramolecular (stacking), formando agregados do tipo H ou J. Nos agregados do tipo H, as moléculas se empilham de forma paralela e alinhada face a face, deslocando a banda Q para comprimentos de onda menores (desvio hipsocrômico) e promovendo o apagamento da fluorescência e a redução da eficiência de geração de $^1\text{O}_2$, o que é indesejável em aplicações de PDT. Já nos agregados do tipo J, o empilhamento ocorre de forma escalonada ou deslocada lateralmente, deslocando a banda Q para comprimentos de onda maiores (desvio batocrômico) e preservando em maior grau as propriedades fotofísicas. Ambos os tipos de agregação podem alterar a posição da banda Q no espectro e impactar a solubilidade em solventes orgânicos, sendo esse comportamento um dos principais fatores que justifica a introdução de substituintes periféricos para manter as moléculas dispersas no meio biológico. Essa estrutura conjugada e organizada confere às ftalocianinas comportamento semicondutor do tipo p e fotocondutividade sob luz visível, propriedades importantes para inúmeras aplicações (116), (119).

As ftalocianinas podem ser obtidas de forma relativamente simples em laboratório, utilizando precursores facilmente disponíveis e reações diretas. A rota mais empregada para a sua síntese envolve a ciclotetramerização de precursores

aromáticos, geralmente usando o metal de interesse como molde, facilitando o fechamento do macrociclo durante a reação. Este processo não requer condições extremamente rigorosas, sendo possível realizar a reação em laboratório de síntese orgânica utilizando equipamentos padrão (116), (124).

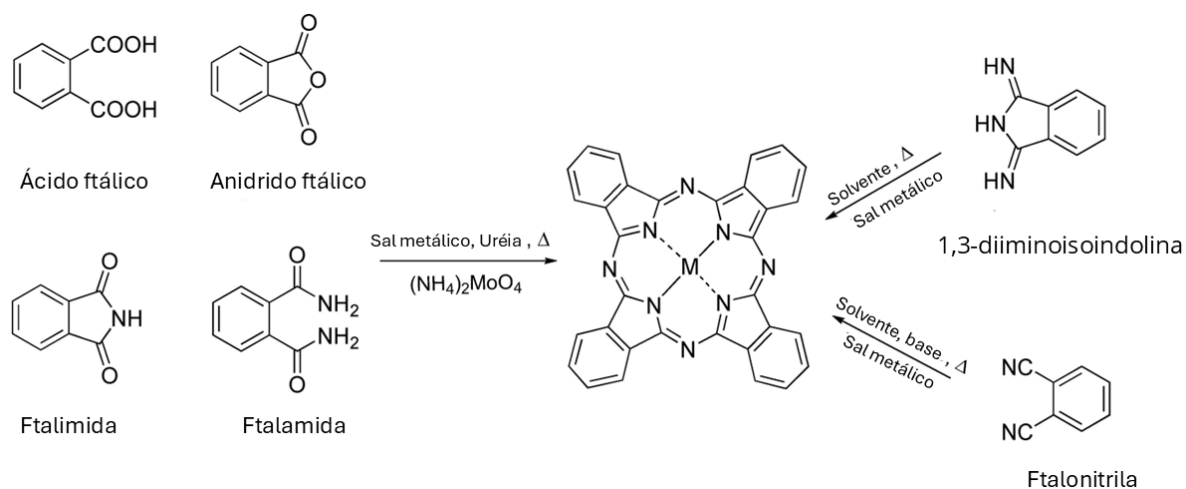
Dentre os precursores utilizados para a formação do anel macroheterocíclico, destacam-se compostos derivados de ácidos orto-dicarboxílicos, como ftalonitrila, anidrido ftálico, ftalamidas, o-cianobenzamidas e isoindolinadiimina, cuja conversão em metaloftalocianinas por meio de reações de ciclotetramerização assistidas por sais metálicos e ureia está esquematicamente representada na Figura 17. Esses reagentes são comerciais ou podem ser facilmente preparados, o que simplifica a execução da síntese. A formação do macrociclo ocorre com a coordenação do metal ao centro da estrutura em formação, funcionando como molde para o fechamento eficiente do anel, que é favorecido pelo elevado número de insaturações conjugadas e pela estabilização termodinâmica do sistema aromático formado (125).

Além disso, a introdução de substituintes para modificação das propriedades físico-químicas e optoeletrônicas das ftalocianinas é mais facilmente controlada durante a síntese, utilizando precursores já substituídos, ao invés de tentar modificar o macrociclo após sua formação (126), (127).

As ftalocianinas livres de metal também podem ser obtidas de forma simples a partir de ftalocianinas previamente complexadas com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, por meio de processos de desmetalização suaves, preservando a integridade do macrociclo (125).

Embora o mecanismo detalhado de formação das ftalocianinas ainda não seja completamente elucidado, estudos indicam que envolve etapas de polimerização dos precursores, seguida pela coordenação do metal e fechamento do anel macroheterocíclico. Este processo ocorre de forma eficiente tanto pelo efeito template do metal quanto pela estabilidade intrínseca do sistema aromático formado (116).

Figura 17. Esquema geral de condições de reação para a síntese de ftalocianinas a partir de ácido ftálico, anidrido ftálico, ftalimida, ftalamida, 1,3-diiminoisoindolina ou ftalonitrila. Nenhum sal metálico é necessário para a síntese de derivados isentos de metal.



Fonte: (126)

1.5. SÍLICA MESOPOROSA E SUAS PROPRIEDADES QUE A TORNAM ESPECIAIS NO PROCESSO DE CARREAMENTO DE FOTOSSENSIBILIZANTES

A sílica mesoporosa vem ganhando destaque como um suporte ideal para o transporte de fotossensibilizantes em reações fotoquímicas, graças às suas propriedades únicas que melhoram o rendimento desses compostos em processos induzidos por luz (128).

Um dos principais fatores que contribuem para essa eficiência é a sua estrutura porosa, que apresenta canais uniformes e ajustáveis (entre 2 e 50 nm), além de uma superfície interna excepcionalmente ampla (acima de 1000 m²/g). Essas características permitem uma distribuição homogênea dos fotossensibilizantes, evitando aglomerações que poderiam comprometer sua atividade. Dessa forma, uma maior quantidade de moléculas fotoativas fica disponível para interagir com os reagentes, otimizando o processo (129), (130), (131).

Outra vantagem importante é a sua transparência à luz, que possibilita uma irradiação uniforme por toda a estrutura. Isso assegura que os fotossensibilizadores sejam ativados de maneira eficiente, maximizando a produção de espécies reativas, como oxigênio singlete ou radicais livres, conforme necessário para cada aplicação (129), (132).

A superfície da sílica mesoporosa também pode ser modificada com diferentes grupos funcionais, o que permite ajustar suas propriedades para melhor interagir com moléculas específicas. Essa versatilidade ajuda a direcionar a reação, aumentando a seletividade e melhorando a transferência de energia entre o fotossensibilizador e os reagentes (128).

Além disso, sua robustez garante resistência a variações de temperatura e condições reacionais, mantendo a estabilidade do sistema mesmo após múltiplos ciclos. Isso não só prolonga a vida útil do material como também reforça sua viabilidade em processos sustentáveis (133).

Em aplicações práticas, como terapia fotodinâmica, tratamento de poluentes ou síntese orgânica, a sílica mesoporosa facilita o transporte e a liberação controlada dos fotossensibilizantes. Em meios aquosos ou biológicos, onde muitos desses compostos tendem a se agregar, ela atua como um veículo estabilizador, mantendo-os em sua forma ativa e permitindo uma liberação gradual sob estímulos como mudanças de pH ou interações com biomoléculas (128), (129).

A capacidade de incorporar ligantes específicos em sua superfície ainda possibilita o direcionamento preciso em ambientes complexos, seja para aumentar a eficiência em reações ambientais ou para entregar fotossensibilizantes em regiões-alvo de tecidos biológicos (129) (134).

Assim, a combinação entre fotossensibilizantes e sílica mesoporosa não só amplifica a geração de espécies reativas sob luz, mas também oferece maior controle, durabilidade e eficiência em processos fotoquímicos. Essas características a tornam uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento de tecnologias avançadas em fotocatalise e outras aplicações baseadas em reações induzidas por luz (129), (135).

1.6. SINERGIA DAS INTERAÇÕES ENTRE FTALOCIANINAS E SÍLICA MESOPOROSA

A combinação entre ftalocianinas e sílica mesoporosa em sistemas híbridos tem emergido como uma abordagem eficaz para aprimorar processos fotoquímicos em diversas áreas, como catálise, terapias combinadas e aplicações ambientais. Essa associação explora as propriedades estruturais e funcionais de ambos os componentes, resultando em materiais com múltiplas funcionalidades e desempenho superior (136), (137).

Ao serem imobilizadas em matrizes de sílica mesoporosa, as ftalocianinas reduzem de forma significativa sua tendência à agregação, o que contribui para a preservação de características fotofísicas essenciais, como a emissão de fluorescência e a capacidade de gerar oxigênio singlete, propriedades fundamentais para aplicações ópticas e terapias fotodinâmicas (129), (130), (137). A estrutura altamente porosa e a grande área superficial da sílica também favorecem a distribuição homogênea das ftalocianinas, promovendo melhor acesso aos sítios ativos, maior estabilidade do material e possibilitando sua reutilização (131).

No campo da terapia fotodinâmica (Photodynamic Therapy - PDT) associada à quimioterapia, os sistemas híbridos formados por ftalocianinas encapsuladas ou funcionalizadas em nanopartículas de sílica mesoporosa têm mostrado efeitos sinérgicos notáveis. Um exemplo ilustrativo é a integração entre ftalocianina de zinco e doxorrubicina ancorada em sílica mesoporosa, possibilitando a liberação controlada do fármaco em meios ácidos, enquanto ocorre geração de oxigênio singlete sob exposição à luz (138). Essa estratégia tem demonstrado elevada citotoxicidade seletiva em células tumorais, com a resposta modulada por estímulos de pH, redox ou irradiação, ampliando a eficácia terapêutica (138), (139).

No âmbito da catálise e da remediação ambiental, tais sistemas híbridos têm se mostrado catalisadores heterogêneos altamente eficientes, especialmente em reações de oxidação seletiva, como a conversão de álcoois em aldeídos, bem como na degradação de pesticidas e compostos orgânicos poluentes (140), (141). A estrutura da sílica mesoporosa contribui para uma melhor exposição das ftalocianinas, favorecendo a atividade catalítica e permitindo a separação e reutilização do material após o processo (142).

A imobilização controlada das ftalocianinas em sílica tem sido alcançada por diferentes métodos, como adsorção física, síntese in situ e ligação covalente (89), (96), (98), (137), (143). Tais estratégias permitem ajustar finamente as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas, de acordo com as exigências da aplicação (137), (144), (145). Essa flexibilidade sintética é essencial para o desenvolvimento racional de materiais otimizados para processos fotoquímicos específicos (146).

Assim sendo, a integração de ftalocianinas com sílica mesoporosa em sistemas híbridos configura uma solução promissora para o avanço de tecnologias fotoquímicas, aliando alta eficiência na conversão de energia luminosa, robustez estrutural e adaptabilidade funcional. Tais materiais despontam como alternativas sustentáveis e versáteis para aplicações científicas e industriais nas áreas de catálise, terapias avançadas e descontaminação ambiental. Entretanto, grande parte dos sistemas descritos na literatura é voltada à co-entrega de fármacos ou à catálise heterogênea convencional, sem incorporar simultaneamente funcionalidades magnéticas que permitam a recuperação, o reuso e o potencial direcionamento do material. Além disso, poucos trabalhos investigam de forma sistemática o estado de agregação do PS dentro da matriz porosa e sua relação direta com o rendimento quântico de geração de $^1\text{O}_2$, etapa determinante para a eficácia fotodinâmica. Nesse contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento, a caracterização e a avaliação fotoquímica de uma plataforma híbrida nanoestruturada ($\text{ZnPc}@Fe_3\text{O}_4@SiO_2$), na qual a sílica mesoporosa atua como "gaiola" antiagregação e a magnetita confere recuperabilidade magnética ao sistema, buscando demonstrar que o encapsulamento controlado da ftalocianina de zinco não apenas preserva, mas potencializa sua eficiência fotoquímica em relação ao fotossensibilizador livre, com perspectivas de aplicação em terapia fotodinâmica e remediação ambiental.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo sintetizar a ftalocianina de zinco, um fotossensibilizador de segunda geração, a partir de precursores simples, e encapsulá-la em um suporte constituído por núcleo de magnetita recoberto com casca de sílica mesoporosa, também sintetizado neste estudo. Busca-se caracterizar e avaliar as propriedades fotoquímicas do material obtido, visando sua aplicação tanto em terapia fotodinâmica quanto em processos de remediação ambiental.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar e purificar a ftalocianina de zinco, um fotossensibilizador de segunda geração;
- Sintetizar o material suporte constituído por nanopartículas de magnetita recobertas com sílica, formando uma estrutura núcleo-casca;
- Encapsular a ftalocianina de zinco na matriz nanométrica de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca;
- Caracterizar o fotossensibilizador e o material suporte, antes e após a funcionalização com o fotossensibilizador, por meio de técnicas como:
 - Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF);
 - Análise elementar CHN;
 - Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS);
 - Difração de Raios X de policristais (DRX);
 - Espectroscopia do infravermelho (FTIR);
 - Espectroscopia do Raman;
 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis;
 - Espectroscopia de fluorescência na região Uv-Vis;
- Avaliar as propriedades fotoquímicas (geração de oxigênio singlete pelo método direto e indireto) da ftalocianina de zinco livre e da nanopartícula funcionalizada com o fotossensibilizador.

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

Para síntese da ftalocianina de zinco foram utilizados os reagentes descritos na tabela 2:

Tabela 2. Reagentes e solventes empregados na síntese da ftalocianina de zinco

Material	Procedência
Ftalimida	Vetec
Molibdato de amônio	Vetec
Cloreto de zinco	Neon
Ureia	Vetec
Ácido clorídrico 1 mol.L ⁻¹	Diluição realizada a partir do frasco concentrado 37% m/m marca Neon
Etanol P.A	Dinâmica
Ácido acético glacial	Neon

Para síntese das nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca Fe₃O₄@SiO₂ foram utilizados os reagentes mencionados na tabela 3:

Tabela 3. Reagentes e solventes empregados na síntese das nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca Fe₃O₄@SiO₂.

Material	Procedência
FeCl ₂ . 4H ₂ O – cloreto ferroso tetra-hidratado	Vetec
FeCl ₃ . 6H ₂ O – cloreto férrico hexa-hidratado	Êxodo científica
NH ₃ . H ₂ O 28% - solução de amônia	Vetec
TEOS - tetraetil ortossilicato	Sigma-Aldrich
CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio	Sigma-Aldrich
TEA - trietanolamina	Reagen

Para o procedimento de encapsulamento da ftalocianina de zinco nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca foram utilizados os reagentes reportados na tabela 4:

Tabela 4. Reagentes e solventes empregados no encapsulamento da ftalocianina de zinco nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca.

Material	Procedência	Observações
----------	-------------	-------------

Nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Sintetizado no laboratório	
Ftalocianina de zinco	Sintetizado e purificado no laboratório	
Dimetilsulfóxido - DMSO	Marca sigma-Aldrich	

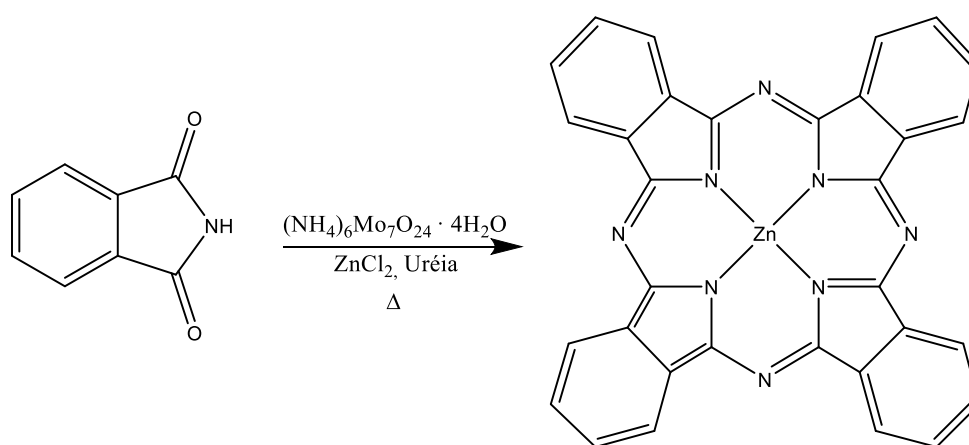
3.2. MÉTODO

3.2.1. Síntese e purificação da ftalocianina de zinco

Etapa 1: Preparação da mistura reacional

A etapa inicial consistiu na preparação da mistura reacional, sendo o protocolo baseado no artigo (148). O planejamento estequiométrico empregado para a síntese da ftalocianina de zinco encontra-se resumido na Tabela 5, que apresenta as quantidades mássicas e molares dos reagentes utilizados. Pesou-se separadamente, 1,47 g de ftalimida, 3,00 g de ureia, 0,38 g de cloreto de zinco anidro (este último foi preservado em dessecador até o instante de uso) e 0,15 g de molibdato de amônio tetrahidratado. Em seguida, os reagentes foram transferidos para um almofariz e macerados até a obtenção de um pó homogêneo e de coloração uniforme. A mistura pulverizada foi então transferida quantitativamente para um balão de fundo redondo de 100 ml, no qual ocorre a ciclometamerização dos precursores aromáticos assistida pelo sal de zinco, conforme o esquema reacional apresentado na Figura 18.

Figura 18. Esquema da rota sintética de síntese da ftalocianina de zinco



Fonte: Elaboração própria no ChemDraw.

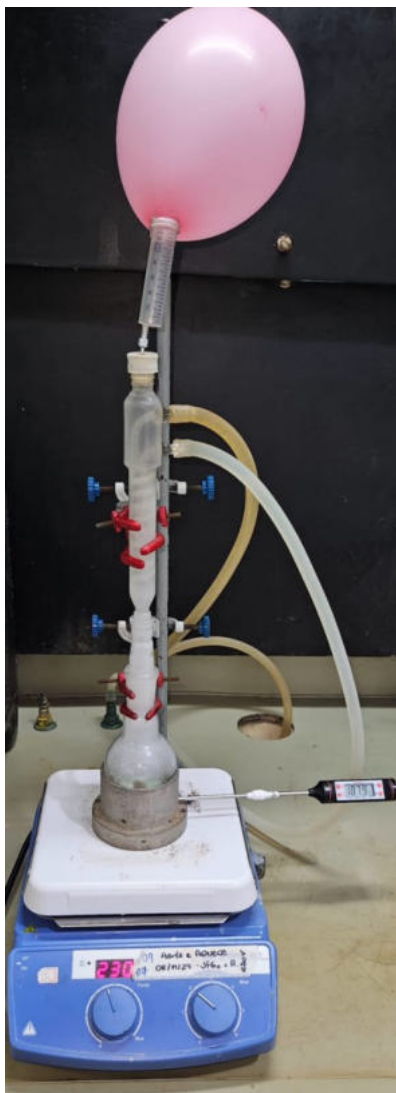
Tabela 5. Estequiometria da reação

PARÂMETRO	Ftalimida	Ureia	Cloreto de zinco	Molibdato de amônio	Ftalocianina de zinco
Fórmula molecular	$C_8H_5NO_2$	CH_4N_2O	$ZnCl_2$	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$C_{32}H_{16}N_8Zn$
M.M (g.mol⁻¹)	147,13	60,06	136,28	1235,86	577,87
Massa (g)	1,47	3,0	0,38	0,150	0,309
n° mmol	10	50	2,38	0,12	0,536
n° equivalente	1,0	5,0	0,28	0,012	-
Função	Reagente principal	Co-reagente	Fonte de zinco/Catalisador	Catalisador	Produto

Etapa 2: Reação de ciclização

Montou-se um aparato conectando o balão de fundo redondo a um condensador de refluxo e colocando um balão de argônio na parte superior do condensador, conforme ilustrado na Figura 19. Antes de iniciar o aquecimento, a atmosfera do sistema foi cuidadosamente substituída por argônio, conectando-se uma bexiga contendo o gás e um bolhômetro à saída do sistema, de modo a expulsar os demais componentes gasosos (principalmente vapor de água e oxigênio). A bexiga contendo argônio foi mantida durante todo tempo de reação, garantindo que a mistura reacional permanecesse sob atmosfera inerte.

Figura 19. Síntese da ftalocianina de zinco



Fonte: Elaboração própria.

O balão foi aquecido gradualmente até atingir a temperatura de 180–200 °C, utilizando-se uma placa de aquecimento com banho de areia. Manteve-se essa temperatura por 2 horas, observando as transformações na mistura reacional, que incluíram uma progressiva alteração cromática de branco para amarelo, verde, verde escuro e finalmente para um híbrido entre verde escuro e azul, como evidenciado pela aparência final da mistura na Figura 20. Após o período de reação, cessou-se o aquecimento. O balão de argônio permaneceu conectado durante todo o processo reacional, garantindo que a atmosfera inerte não fosse interrompida, e a desconexão do sistema de argônio só ocorreu após o resfriamento completo.

Figura 20. Balão de reação após o termino do aquecimento



Fonte: elaboração própria

Etapa 3: Isolamento e purificação do produto

O isolamento do produto bruto começou com o tratamento ácido. Adicionou-se 20 ml de solução de HCl 1,0 M ao produto sólido ainda no balão e aqueceu-se a mistura a 80°C por 30 minutos sob agitação magnética. Posteriormente, filtrou-se a mistura em funil de Büchner, lavando o sólido com solução de HCl 1,0 M até que o filtrado apresentasse coloração incolor, indicativo da remoção completa de impurezas solúveis em ácido.

Seguiu-se o tratamento básico, transferindo o sólido para um béquer e adicionando 20 ml de solução de NaOH 1,0 M. A mistura foi aquecida a 80°C por 30 minutos sob agitação constante, e novamente filtrada, lavando-se o sólido com solução de NaOH 1,0 M até que o filtrado permanecesse incolor. Este procedimento visou a remoção de impurezas solúveis em meio básico.

Na etapa final, o produto foi lavado com água destilada para remover impurezas solúveis. Em seguida, realizou-se uma lavagem adicional com etanol para eliminar traços residuais de água. A secagem foi conduzida em estufa a vácuo a 60 °C durante o período noturno. Após a secagem completa, o sólido foi pesado, revelando um rendimento de 22,5%. O material obtido apresentou coloração azul intensa, característica da ftalocianina de zinco, conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21. Ftalocianina após secagem.



Fonte: Elaboração própria.

3.2.2. síntese em etapa única de nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

A síntese foi seguida de acordo com o procedimento de FAALIYAN, K. et al (149). O planejamento estequiométrico adotado para a preparação do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ encontra-se resumido na Tabela 6, que apresenta as quantidades mássicas, molares e o número de equivalentes de cada reagente empregado. Em um balão de fundo redondo de 3 bocas de 500 ml, foram aquecidos 100 ml de água deionizada a 80 °C. Em seguida, foram adicionados 0,451 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0,919 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mantendo-se a agitação com o auxílio de um agitador mecânico por 5 minutos. Com o auxílio de um funil de adição, foram adicionados gradativamente ao longo de 5 minutos 20 ml de solução de amônia a 28%, iniciando-se assim o processo de coprecipitação, conforme ilustrado na Figura 22, que mostra o sistema reacional imediatamente antes da coprecipitação. A agitação foi mantida por mais 15 minutos, período em que se observou a formação da nanopartícula magnética, evidenciada pela mudança de coloração do meio reacional, como mostrado na Figura 23.

Tabela 6. Estequiometria da reação

Parâmetro	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH (28%)	CTAB	TEOS	TEA	H_2O	Produto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$
M.molec (g.mol ⁻¹)	198,81	270,30	35,05	364,45	208,33	149,19	18,02	~280,00*

m (g)	0,451	0,919	5,60**	7,000	0,832	0,460	100,0	-
n° mol (mmol)	2,27	3,40	159,8	19,21	3,99	3,08	-	-
Vol (ml)			20,0	-	1,0	0,5	100,0	-
Dens. (g.ml ⁻¹)	-	-	0,90	-	0,933	1,124	1,00	-
[Concentração] (mol.l ⁻¹)	0,018	0,028	1,32	0,158	0,032	0,025	-	-
Nº Equiv.	1	1,5	70,4	8,46	1,76	1,36	-	-
Função	Fonte Fe ²⁺	Fonte Fe ³⁺	Agente precipitante	Surfactante	Precursor SiO ₂	Catalisador	Solvente	Produto

Figura 22. Reação antes da coprecipitação (adição de amônia)



Fonte: Elaboração própria.

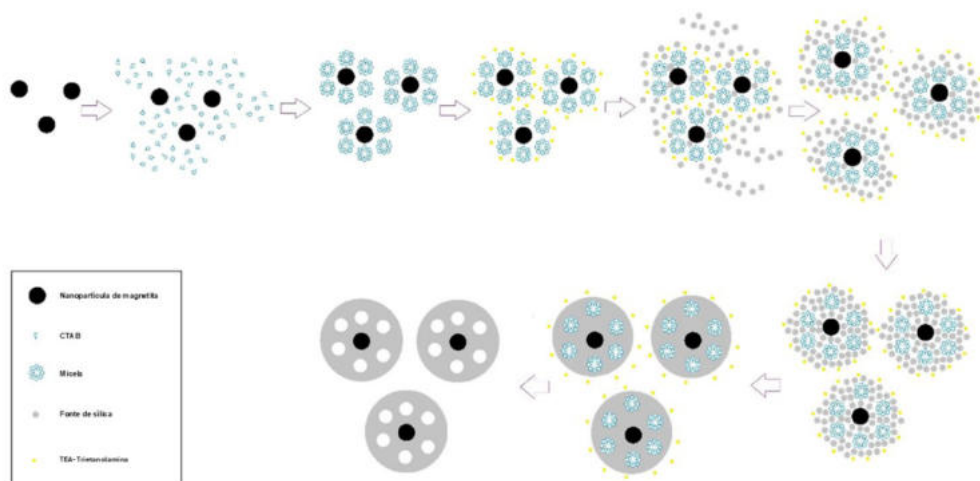
Figura 23. Sistema reacional após adição de Amônia (nanopartícula magnética formada)



Fonte: Elaboração própria.

Posteriormente, foram adicionados 7 g de CTAB, com agitação adicional por 5 minutos. Em seguida, adicionaram-se 0,5 ml de TEA, mantendo-se a agitação por mais 5 minutos a aproximadamente 2500 rpm e, finalmente, com a adição de 1 ml de TEOS, o processo sol-gel começou, conforme o mecanismo de formação da arquitetura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ esquematizado na Figura 24. Nessa etapa, o sistema reacional apresenta o aspecto mostrado na Figura 25, já na presença da fonte de sílica e do surfactante direcionador de estrutura. Ao final, a solução foi centrifugada e o produto sintetizado foi coletado com o auxílio de um ímã. O material foi lavado três vezes com água deionizada, seco em estufa a vácuo a 60 °C e, por fim, calcinado em mufla a 550 °C por 6 horas para obtenção da estrutura porosa.

Figura 24. Mecanismo de formação de nanopartículas de núcleo-casca de magnetita-sílica.



Fonte (149)

Figura 25. Sistema reacional após a adição da fonte de sílica (TEOS)



Fonte: Elaboração própria.

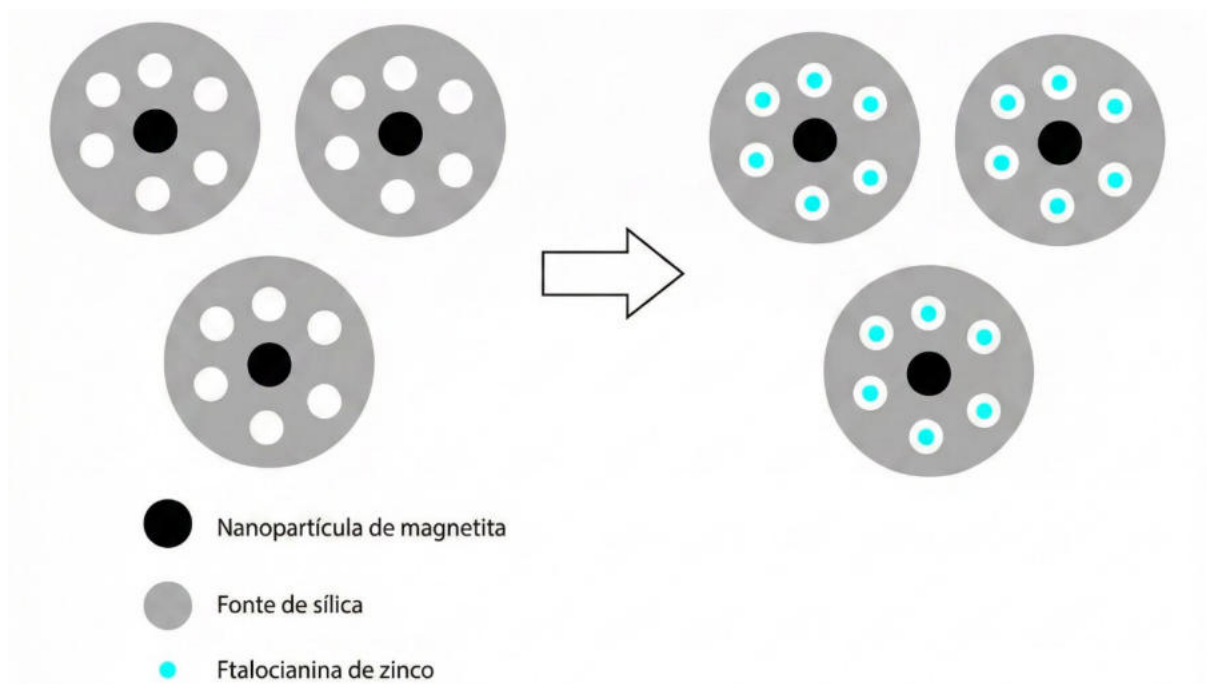
3.2.3. Encapsulamento da ftalocianina nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Para a preparação da solução de ftalocianina de zinco (ZnPc), pesaram-se 5 mg de ZnPc e dissolveu-se em 10 ml de DMSO (dimetilsulfóxido). A solução resultante foi submetida à sonicação por 5 minutos para garantir a dissolução completa, alcançando uma concentração final de 0,5 mg/ml. As soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque em DMSO, obtendo-se concentrações de 0,1 mg/ml, 0,2 mg/ml, 0,3 mg/ml e 0,4 mg/ml, que foram armazenadas em frascos âmbar para proteção contra a luz.

No processo de encapsulamento, utilizou-se o método de adsorção em solução. Para isso, suspendeu-se 50 mg de nanopartículas de magnetita-sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) em 10 ml da solução de ZnPc a 0,2 mg/ml em DMSO. A suspensão foi submetida à sonicação por 15 minutos para assegurar a dispersão homogênea das nanopartículas e iniciar o processo de adsorção. Em seguida, a suspensão foi agitada magneticamente por 24 horas à temperatura ambiente, protegida da luz para evitar degradação fotoquímica prematura, de acordo com o mecanismo de encapsulamento da ZnPc nos poros da nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ esquematizado na Figura 26.

Após o período de adsorção, centrifugou-se a solução a 4000 rpm por 10 minutos para separar as nanopartículas adsorvidas. Lava-se o precipitado três vezes com DMSO para remover qualquer ftalocianina de zinco não encapsulada, seguido por duas lavagens com etanol para purificação adicional. Este processo de lavagem assegurou a remoção eficiente de ZnPc livre, minimizando interferências espectrais e químicas. Finalmente, secaram-se as nanopartículas purificadas a 50°C por 12 horas, garantindo a remoção completa dos solventes e preparando o material para uso subsequente ou armazenamento.

Figura 26. Mecanismo de encapsulamento da ftalocianina de zinco nos poros da nanopartícula magnetita-sílica com estrutura núcleo casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.



Fonte (149) adaptado.

4. TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)

A análise por WDXRF (Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda) foi realizada no Laboratório Multiusuário de Fluorescência de Raios-X do Instituto de Química da UFRJ, utilizando um espectrômetro supermini 200-Rigaku, atmosfera – vácuo, utilização de filme polipropileno no porta amostra (dimensão de 44mm de diâmetro), tubos de Raios-X 50kV, 200W e Pd-ânodo. Detectores: contador de cintilação F-PC e S-PC com utilização de gás P10. Trocador de amostra automático para 12 posições. Sensibilidade de análise compreende na tabela periódica os elementos de F-U (flúor a urânio).

O objetivo da análise foi avaliar a razão entre sílica e ferro na nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), a fim de confirmar a formação da casca de sílica sobre o núcleo de magnetita. Adicionalmente, buscou-se verificar a carga de zinco no material após o encapsulamento do fotossensibilizante, com o intuito de determinar a razão mássica de fotossensibilizante incorporado por grama de nanopartícula, expressa em mmol/g.

4.2. ANÁLISE ELEMENTAR CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizadas utilizando um analisador Flash 2000 (Thermo Scientific), operado em modo de combustão completa. As amostras sólidas foram previamente secas, pulverizadas finamente e mantidas em dessecador até o momento da análise. Para cada determinação, empregaram-se massas de 4 a 6 mg, analisadas em duplicata (ou triplicata, quando necessário). Os teores percentuais obtidos foram confrontados com os valores teóricos calculados a partir das fórmulas moleculares dos compostos. Todas as análises foram conduzidas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV/EDS)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) dos materiais foi

realizada no laboratório de Espectroanalítica Aplicada - Lespa da Universidade Federal Fluminense (UFF). Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura de bancada (Tabletop SEM) FlexSEM 1000 II, fabricado pela Hitachi High-Technologies Corporation, mostrado na Figura 27. O equipamento possuía um sistema de vácuo compacto integrado e uma câmara de amostra otimizada para análises rápidas. A tensão de aceleração era ajustável, tipicamente entre 5-15 kV. O MEV estava equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) para imageamento topográfico e contraste composicional, respectivamente. O sistema EDS permitiu a detecção e análise quantitativa dos elementos.

Figura 27. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FlexSEM 1000 II da Hitachi.



Fonte: elaboração própria

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAIS (DRX)

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi realizada no Instituto de Química da UFRJ, utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV. A radiação empregada foi a linha Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

A técnica de DRX pelo método do pó é amplamente utilizada na caracterização estrutural de sólidos cristalinos, baseando-se na interação da radiação eletromagnética com os planos atômicos da amostra. A radiação incidente é difratada de acordo com a Lei de Bragg, sendo os fótons detectados e registrados como picos em um difratograma, cujas posições e intensidades refletem a estrutura cristalina do material. A partir dos padrões difratométricos, é possível realizar a identificação qualitativa das fases cristalinas presentes, por comparação com bancos de dados indexados, bem como determinar parâmetros de rede, tamanho médio dos cristalitos, grau de cristalinidade, entre outras informações estruturais relevantes.

4.5. ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho dos materiais foram realizadas no laboratório de análise instrumental do Instituto Federal do Rio de Janeiro campus Rio de Janeiro, utilizando o espectrômetro FTIR Bruker ALPHA II com módulo ATR (Refletância Total Atenuada), com faixa espectral: $4000 \text{ a } 500 \text{ cm}^{-1}$ e resolução espectral de 2 cm^{-1}

4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de espectroscopia Raman dos materiais foram realizadas no laboratório multiusuário de espectroscopia Raman do Instituto de Química da UFRJ. A análise espectroscópica Raman foi realizada em um espectrômetro LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin-Yvon), sistema de alta resolução equipado com configuração confocal e controle micrométrico de posicionamento. O equipamento foi acoplado a um microscópio óptico com objetiva de $100\times$ e uma rede de difração de 1800 linhas/mm. A faixa espectral de aquisição foi definida entre $200 \text{ e } 1800 \text{ cm}^{-1}$. A fonte de excitação utilizada foi um laser de estado sólido com comprimento de onda de 514 nm, também se utilizou o laser de 633 nm.

4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

As análises de absorção na região do UV-Visível em solução foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Instituto Federal do Rio de Janeiro, campus Rio de Janeiro, utilizando o espectrofotômetro Agilent 8453, equipado com detector de arranjo de diodos (diode-array) e fontes de luz de deutério e tungstênio, com faixa espectral de 190 a 1100 nm e largura de fenda de 1 nm.

4.8. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO UV-VIS

As medições dos espectros de fluorescência na região do UV-Vis foram realizadas em um fluorímetro com resolução temporal, equipado com lâmpada de xenônio, modelo FL900 CD da Edinburgh Instruments. As amostras sólidas foram posicionadas em um suporte de quartzo específico para análise de sólidos, montado em configuração front face, e excitadas em seus respectivos comprimentos de onda, possibilitando a aquisição dos espectros de emissão.

4.9. CARACTERIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ E RENDIMENTO QUÂNTICO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ ($\Phi\Delta$)

4.9.1. Método direto

A geração de oxigênio singlete $^1\text{O}_2$ por um fotosensibilizador (Photosensitizer - PS) fotoexcitado pode ser monitorada por meio do espectro de emissão de fosforescência característica do $^1\text{O}_2$, cuja emissão ocorre na região do infravermelho próximo (NIR), com máximo em 1270 nm. Para a detecção dessa emissão, os experimentos foram realizados em um fluorímetro resolvido no tempo (modelo FL900 CD, Edinburgh Instruments), acoplado a uma lâmpada de xenônio e a um detector NIR-PMT (Hamamatsu), adequado para a faixa espectral de interesse.

Essa técnica permite, além da detecção qualitativa do $^1\text{O}_2$, a determinação do rendimento quântico de geração de oxigênio singlete ($\Phi\Delta$), desde que se utilize um padrão com rendimento quântico conhecido e com a mesma absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação. Os experimentos foram inicialmente conduzidos com soluções do PS de ftalocianina de zinco livre, empregando excitação em 670 nm e registrando o espectro de emissão no intervalo de 1230 a 1330 nm.

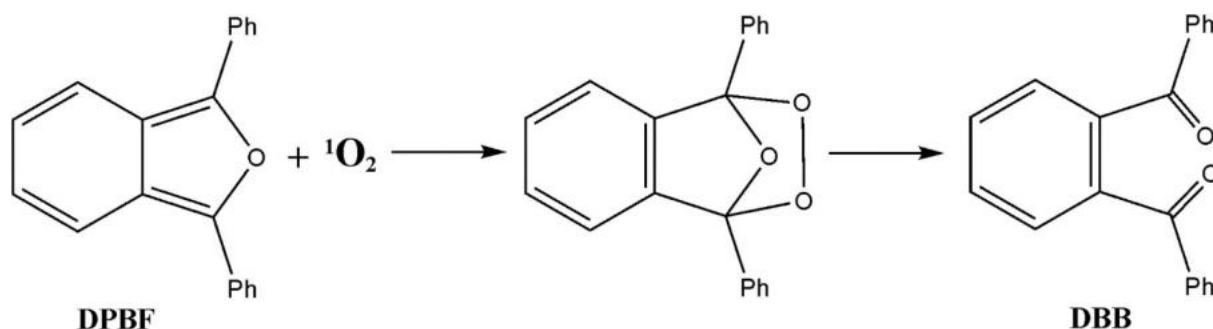
Para as amostras em que o PS foi encapsulado em nanopartículas magnéticas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), as medições foram realizadas com os materiais no estado sólido, utilizando um suporte de quartzo adaptado em modo *front face*, mantendo o intervalo

espectral (1230–1330 nm). Entretanto, nesse caso, não foi possível empregar o método comparativo com padrão, uma vez que não se conseguiu preparar uma solução estável do fotossensibilizante imobilizado nas nanopartículas, devido à precipitação do material em meio líquido.

Dessa forma, a caracterização da geração de oxigênio singlete pelo método direto, para o PS imobilizado nas nanopartículas, foi conduzida de forma qualitativa, permitindo apenas a detecção da emissão em 1270 nm como evidência da formação de $^1\text{O}_2$, mas sem a determinação do valor de $(\Phi\Delta)$.

4.9.2. Método indireto

A produção de oxigênio singlete por um fotossensibilizador (FS) em estado excitado pode ser avaliada de forma indireta por meio do uso de sondas químicas. Dentre as mais empregadas para esse fim em espectroscopia de absorbância está o 1,3-difenil-isobenzofurano (DPBF), uma substância comercialmente acessível e de baixo custo. A detecção de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) por DPBF e compostos à base de antraceno seja por fluorescência ou absorbância baseia-se na sua reação com $^1\text{O}_2$, formando um endoperóxido via cicloadição [4+2], conforme ilustrado na Figura 28. Essa reação leva à perda do sistema π conjugado do DPBF, alterando suas propriedades espectroscópicas típicas. O DPBF, ao reagir com $^1\text{O}_2$, origina inicialmente um endoperóxido que se decompõe em 1,2-dibenzoilbenzeno (DBB). Naturalmente, o DPBF apresenta forte absorção por volta de 410 nm e emite fluorescência azul intensa. No entanto, ao interagir quantitativamente com $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), forma o DBB, rompendo o sistema π do isobenzofurano, o que resulta na perda da capacidade de absorver e emitir luz visível. Dessa forma, a diminuição da absorbância ou da fluorescência do DPBF serve como indicador direto da quantidade de oxigênio singlete gerada (147), (148).

Figura 28. Reação de $^1\text{O}_2$ com DPBF

Fonte: (150)

A reação foi monitorada por espectroscopia UV-Vis, por meio do desaparecimento da banda de absorção característica em 410 nm, já que a espécie gerada não apresenta absorção nessa faixa espectral. Para a detecção da geração de oxigênio singlete $^1\text{O}_2$, foi empregado o DPBF como sonda química, tanto para a ftalocianina livre em solução quanto para o material constituído por magnetita recoberta com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), contendo o fotossensibilizador encapsulado. A irradiação foi realizada com luz vermelha no intervalo de 620 a 700 nm.

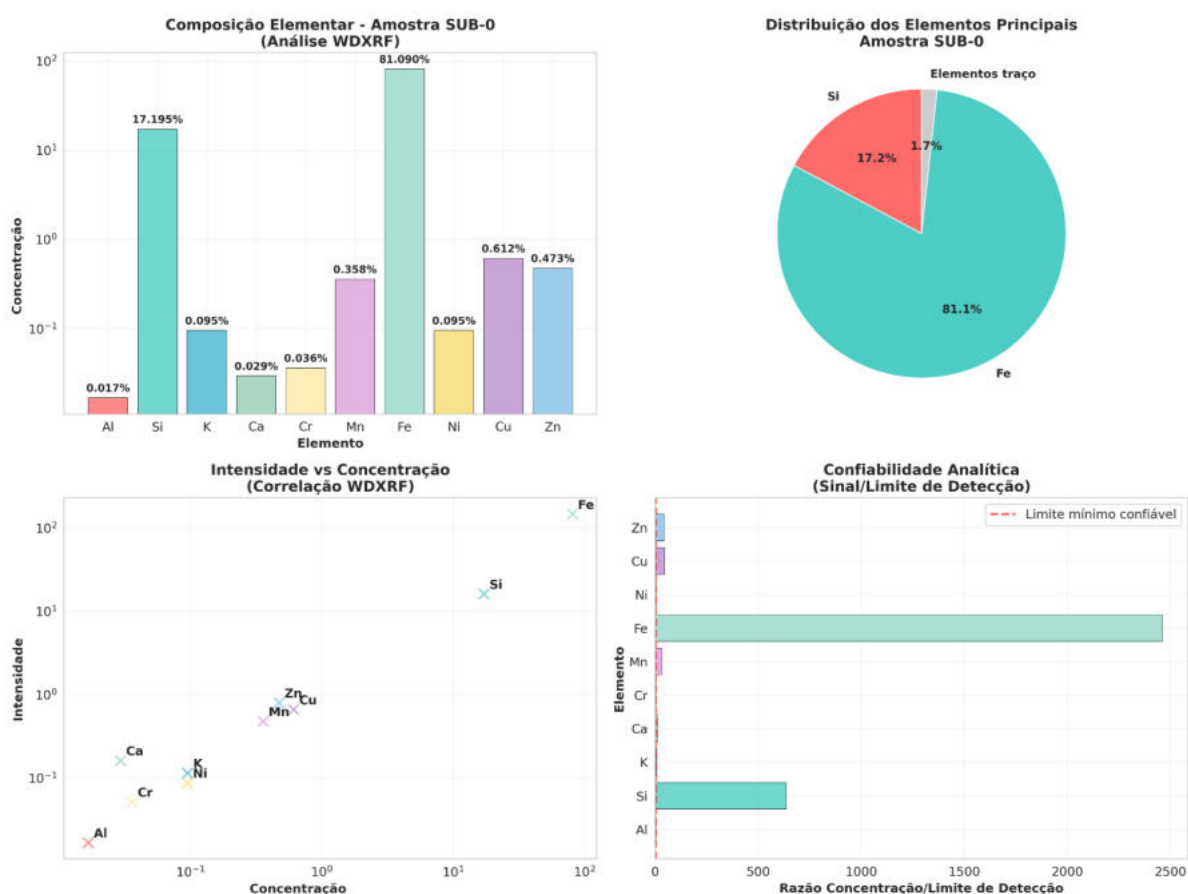
As amostras foram expostas à luz por períodos entre 0 e 6 minutos, com retirada de alíquotas a cada 1 minuto para análise no espectrofotômetro UV-Vis. Para cada experimento, foram utilizados 10 mg do material, que era separado magneticamente após a irradiação, de modo que a leitura espectroscópica fosse feita apenas na solução contendo o DPBF.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)

A composição química global dos suportes, antes (SUB-0) e após (SUB-1) o encapsulamento da ftalocianina de zinco, foi avaliada por Fluorescência de Raios-X (FRX). O material de partida, SUB-0, apresentou uma matriz predominantemente inorgânica, composta majoritariamente por ferro (~81%) e silício (~17%), com traços de outros elementos e um teor basal de zinco de 0,47%, conforme resumido na Figura 29.

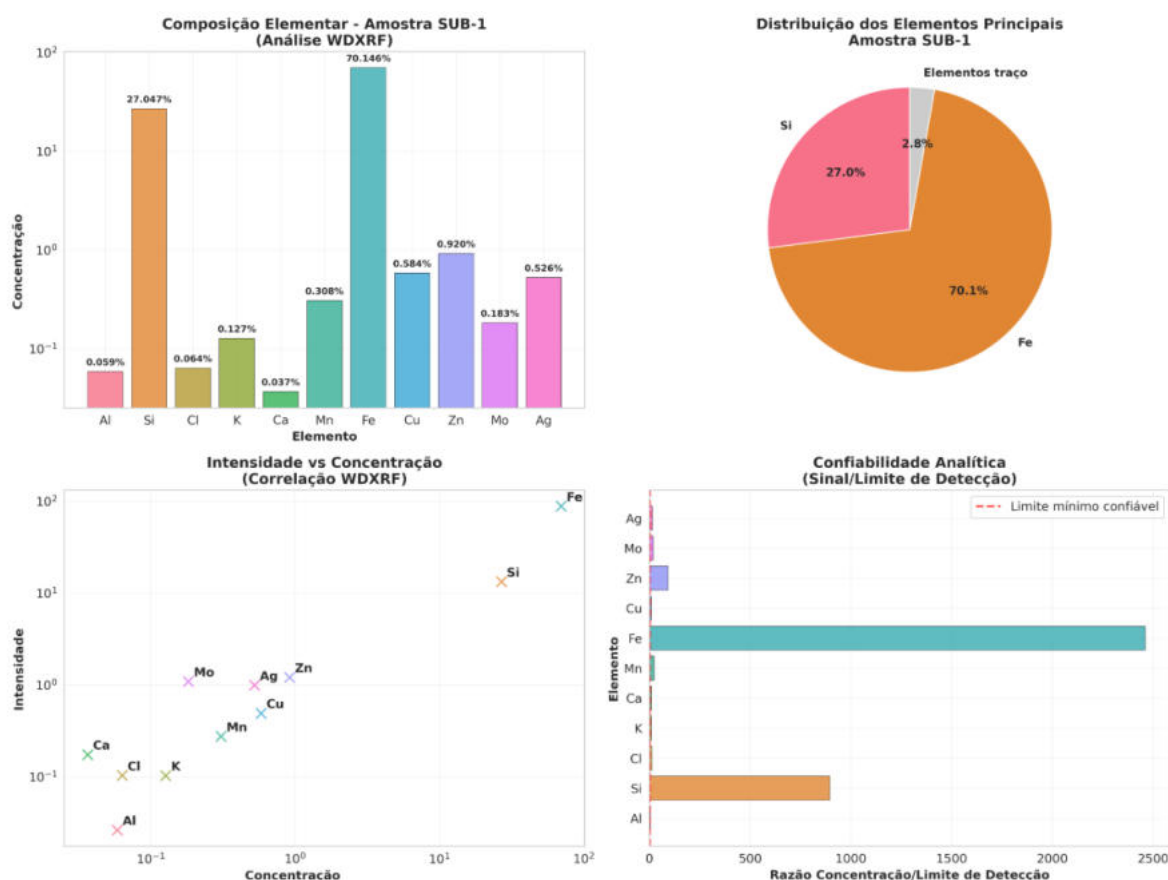
Figura 29. Composição elementar da amostra SUB-0 por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF).



Fonte: elaboração própria a partir dos dados disponíveis no Apêndice A deste trabalho.

Após a imobilização, o espectro de FRX do SUB-1 revelou uma alteração significativa no perfil elementar, destacando-se o aumento da concentração de zinco para 0,92%, bem como uma redistribuição das frações de ferro e silício, como evidenciado na Figura 30. Esse incremento líquido de 0,45% em massa de zinco obtido pela diferença entre os teores de zinco no SUB-1 e no SUB-0, representa a primeira evidência direta da incorporação do complexo metalo-ftalocianínico à matriz inorgânica.

Figura 30. Composição elementar da amostra SUB-1 por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF).



Fonte: elaboração própria a partir dos dados disponíveis no Apêndice B deste trabalho.

Para quantificar a carga do fotossensibilizador imobilizado, utilizou-se a fração mássica do zinco na molécula de ftalocianina de zinco não substituída ($C_{32}H_{16}N_8Zn$, massa molar = 577,91 g/mol). O zinco, cuja massa atômica é 65,38 g/mol, corresponde a 11,31% da massa total da FtZn. Assim, o teor de FtZn encapsulado pode ser estimado a partir do zinco detectado:

Zinco líquido atribuível à FtZn:

$$0,92\% \text{ (SUB-1)} - 0,47\% \text{ (SUB-0)} = 0,45\% \text{ em massa}$$

Fração mássica do Zn na FtZn:

$$65,38 / 577,91 = 11,31\%$$

Carga de FtZn no suporte:

$$0,45\% / 0,1131 \approx 4,0\% \text{ (m/m)}$$

Essa abordagem, baseada na quantificação do metal central, é amplamente validada na literatura para determinação de cargas de macrociclos suportados, pois o zinco atua como marcador do complexo, minimizando interferências de contaminantes orgânicos (149,150).

Portanto, a análise de FRX não só confirma a incorporação do fotossensibilizador, como também permite estimar, uma carga de aproximadamente 4,0% (m/m) de ftalocianina de zinco no material híbrido SUB-1.

5.2. ANÁLISE ELEMENTAR CHN

A análise elementar (CHN) desempenhou papel central tanto na verificação da integridade da ftalocianina de zinco livre (FtZn) quanto na comprovação da incorporação do composto orgânico ao suporte inorgânico. A FtZn é representada por $C_{32}H_{16}N_8Zn$. Usando as massas atômicas médias (C = 12,01; H = 1,008; N = 14,01; Zn = 65,38 g·mol⁻¹), obtém-se:

$$M(C_{32}H_{16}N_8Zn) = 32 \cdot 12,01 + 16 \cdot 1,008 + 8 \cdot 14,01 + 1 \cdot 65,38$$

$$M \approx 384,32 + 16,13 + 112,08 + 65,38 \approx 577,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Os percentuais em massa são:

$$\%C = (384,32 / 577,91) \cdot 100 \approx 66,5\%$$

$$\%H = (16,13 / 577,91) \cdot 100 \approx 2,8\%$$

$$\%N = (112,08 / 577,91) \cdot 100 \approx 19,4\%$$

No caso da FtZn livre, o teor de nitrogênio foi o parâmetro mais informativo. O valor experimental de 18,70% aproximou-se bastante do teórico de 19,38%, conforme apresentado na Figura 31. Considerando que o nitrogênio está presente nos oito heteroátomos do macroanel porfirazínico, essa concordância reforça que o núcleo ftalocianínico foi efetivamente formado e preservou sua estrutura intacta.

Já o teor de carbono experimental (55,32%) ficou abaixo do esperado (66,45%). Esse desvio é comum em macrociclos altamente conjugados, pois a combustão incompleta desses compostos aromáticos densos pode deixar resíduos carbonáceos refratários, subestimando o carbono total (168), (167). O leve excesso de hidrogênio

(3,06% experimental contra 2,77% teórico) sugere a presença de solvente retido na estrutura.

Figura 31. análise elementar (CHN) do material FtZn, mostrando os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos em duas medições independentes.

Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
61250FTZN	55,34	3,08	18,73
61250FTZN	55,29	3,03	18,67

Fonte: Dados de análise emitidos pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

Ao analisar os suportes, os resultados de CHN mostram a modificação química da superfície. O precursor SUB-0 apresentou teores residuais mínimos de carbono (1,04%) e nitrogênio (0,11%), condizente com sua composição majoritariamente óxido de ferro e silício, como sumarizado na Figura 32.

Após a imobilização, o material híbrido SUB-1 (figura 33) revelou um aumento significativo nos teores de carbono (6,04%) e nitrogênio (0,26%). O surgimento de nitrogênio em uma matriz originalmente isenta desse elemento é considerado, a principal evidência da ancoragem bem-sucedida de macrociclos nitrogenados na superfície da sílica.

Esse enriquecimento em C e N confirma que a superfície ferro-silicosa foi efetivamente recoberta pela ftalocianina de zinco, corroborando os dados de FRX e fechando o conjunto de evidências que atestam o sucesso do encapsulamento do fotossensibilizador e a formação do nanossistema híbrido.

Figura 32. análise elementar (CHN) do material SUB-0, mostrando os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos em duas medições independentes.

Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
61222SUB0	0,90	1,66	0,07
61222SUB0	1,18	1,82	0,15

Fonte: Dados de análise emitidos pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

Figura 33. análise elementar (CHN) do material SUB-1, mostrando os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos em duas medições independentes.

Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
61250SUB1	6,13	1,37	0,28
61250SUB1	5,95	1,61	0,24

Fonte: Dados de análise emitidos pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV/EDS)

5.3.1. Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-0

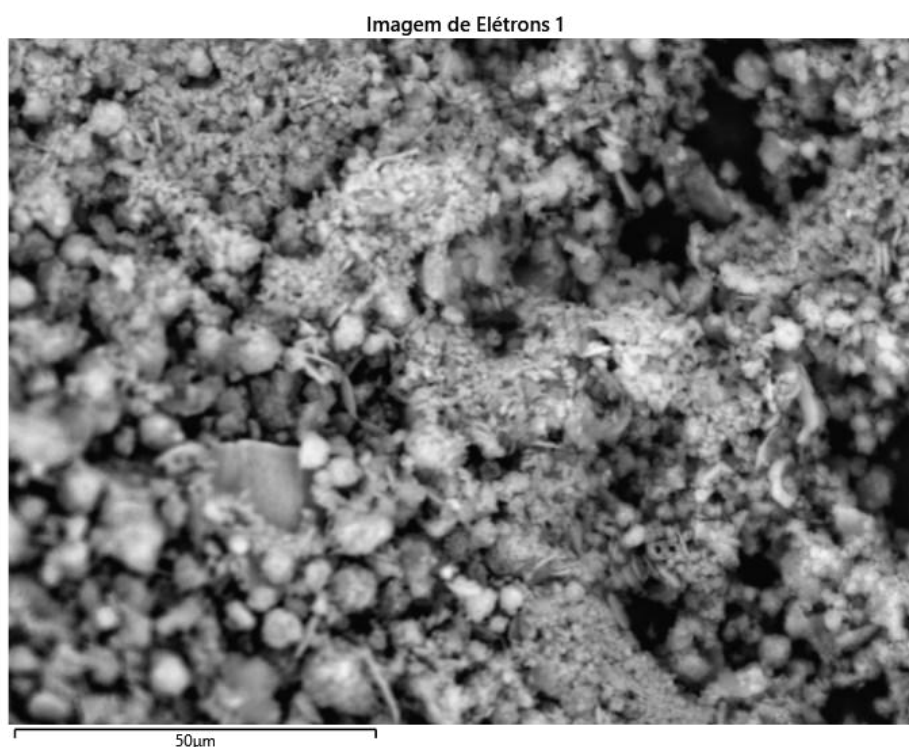
Para compreender a base sobre a qual a ftalocianina de zinco seria adicionada, realizamos a caracterização do SUB-0 por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). As imagens de elétrons (Figura 34) revelaram partículas predominantemente esféricas, com dimensões nanométricas, organizadas em agregados típicos de materiais magnéticos. A superfície das partículas exibiu textura rugosa e variações de contraste, sugerindo diferenças composicionais entre o núcleo e a periferia um forte indício da arquitetura núcleo-casca.

O mapeamento elementar por EDS (Figura 35) confirmou essa hipótese: o ferro concentra-se no interior das partículas, enquanto silício e oxigênio predominam na região periférica. Esse padrão é exatamente o esperado para um núcleo de magnetita (Fe_3O_4) recoberto por uma camada de sílica (SiO_2). O espectro de soma de mapas apresentado na Figura 36 evidencia picos intensos de Fe, acompanhados de sinais bem definidos de Si e O, sem qualquer contribuição de zinco. A análise quantitativa correspondente, sumarizada na Tabela 10, forneceu 79,44% de ferro, 10,23% de silício e 10,32% de oxigênio, sem detecção de zinco, um resultado fundamental, pois assegura que o suporte não apresenta contaminação metálica antes da imobilização.

Embora a proporção entre ferro e silício sugira uma casca de sílica relativamente fina, é importante destacar que o EDS, por ser uma técnica de superfície

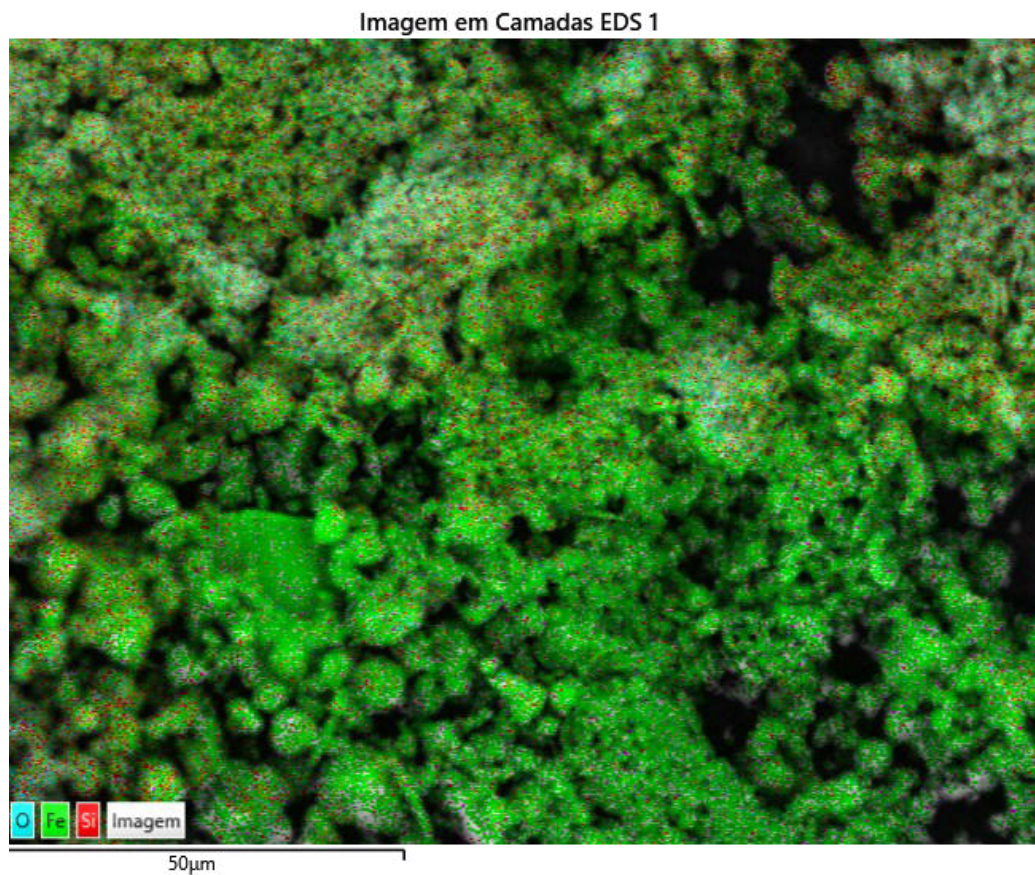
e sujeita a efeitos de absorção e fluorescência, não permite determinar com precisão a espessura da camada. Apenas a microscopia eletrônica de transmissão (MET) seria capaz de fornecer essa informação de forma direta, ao visualizar o corte transversal das partículas. Ainda assim, os dados de EDS são suficientes para confirmar a arquitetura núcleo-casca e a pureza do suporte, estabelecendo uma base sólida para a etapa seguinte.

Figura 34. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra SUB-0 - nanopartículas de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)



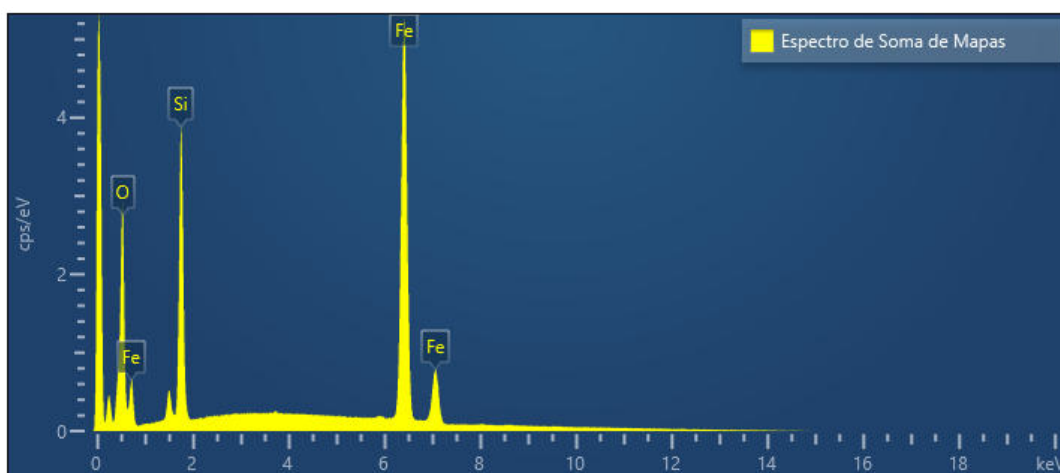
Fonte: Imagem obtida por MEV no Laboratório LESPA, Universidade Federal Fluminense.

Figura 35. Análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra SUB-0, referente às nanopartículas núcleo–casca de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).



Fonte: Imagem obtida por MEV/EDS no Laboratório LESPA, Universidade Federal Fluminense.

Figura 36. espectro obtido por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) referente à amostra SUB-0, composta por nanopartículas núcleo–casca de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).



Fonte: Espectro EDS (soma de mapas) da amostra SUB-0 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Obtido em Microscópio Eletrônico de Varredura equipado com detector EDS no Laboratório LESPA, Universidade Federal Fluminense.

Tabela 7. Tabela de composição elementar (EDS) da amostra SUB-0.

Espectro de Soma de Mapas				
Elemento	Tipo de Linha	Peso %	Sigma de Peso%	% do número atômico
O	Série K	10.32	0.07	26.53
Si	Série K	10.23	0.05	14.98
Fe	Série K	79.44	0.09	58.49
Total		100.00		100.00

5.3.2. Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-1.

Após a imobilização da ftalocianina, o SUB-1 foi analisado por MEV/EDS para verificar se a estrutura núcleo-casca havia sido preservada e se o fotossensibilizador havia sido efetivamente incorporado. As imagens de MEV (Figura 37) mostraram que a morfologia original foi mantida, com partículas ainda esféricas e superfície rugosa, característica da sílica mesoporosa.

O mapeamento elementar revelou a presença dos elementos esperados ferro, silício e oxigênio, agora acompanhados de zinco. Esse padrão de distribuição, visível no mapa em camadas apresentado na Figura 38, é consistente com um núcleo de magnetita recoberto por uma casca de sílica contendo a ftalocianina encapsulada. No espectro de soma de mapas (Figura 39), Os picos de zinco, embora discretos, apareceram claramente entre 8 e 10 keV (linhas $K\alpha$ e $K\beta$), confirmando a presença do metal e, conseqüentemente, da ftalocianina na superfície do material. A quantificação correspondente, sumarizada na Tabela 8, forneceu 48,81% de ferro, 16,89% de silício, 33,88% de oxigênio e 0,42% de zinco.

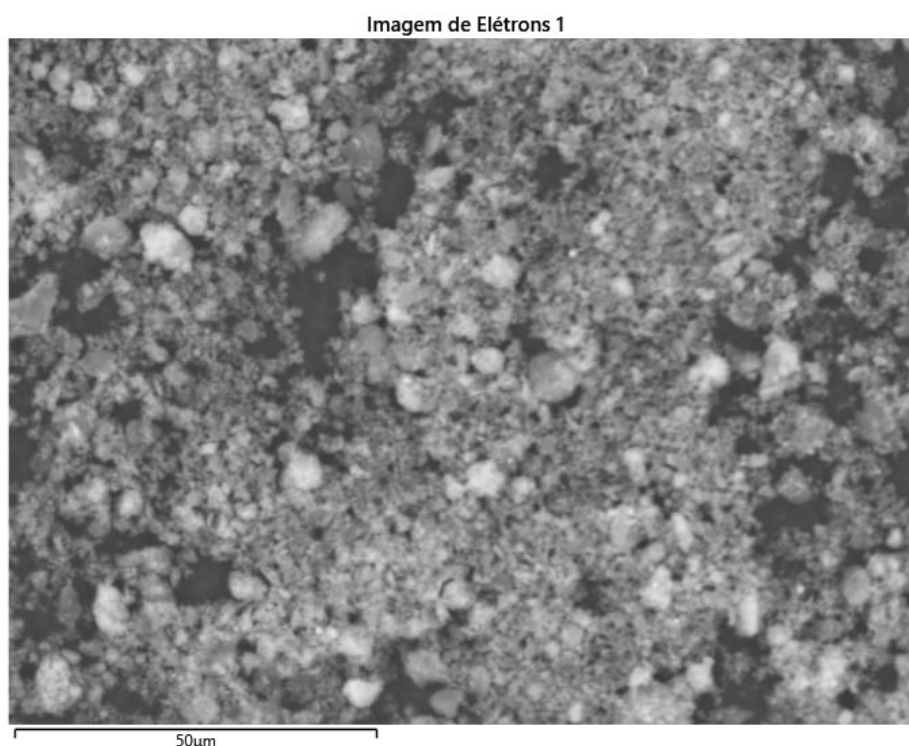
Como o SUB-0 não apresentava zinco, esse teor de 0,42% pode ser atribuído exclusivamente à ftalocianina imobilizada. Considerando que o zinco representa 11,31% da massa molar da FtZn , esse valor corresponde a uma carga de aproximadamente 3,7% (m/m) do fotossensibilizador no suporte. Esse resultado está em excelente acordo com os dados de FRX e demonstra que a imobilização ocorreu de forma controlada, sem comprometer a integridade estrutural da casca de sílica.

A razão Si/Fe permaneceu compatível com uma casca funcional, capaz de garantir tanto a estabilidade coloidal quanto a disponibilidade de sítios para a ancoragem do fotossensibilizador. Novamente, ressalta-se que o EDS não permite

estimar a espessura da casca, mas confirma a manutenção da arquitetura núcleo-casca e a incorporação efetiva da FtZn.

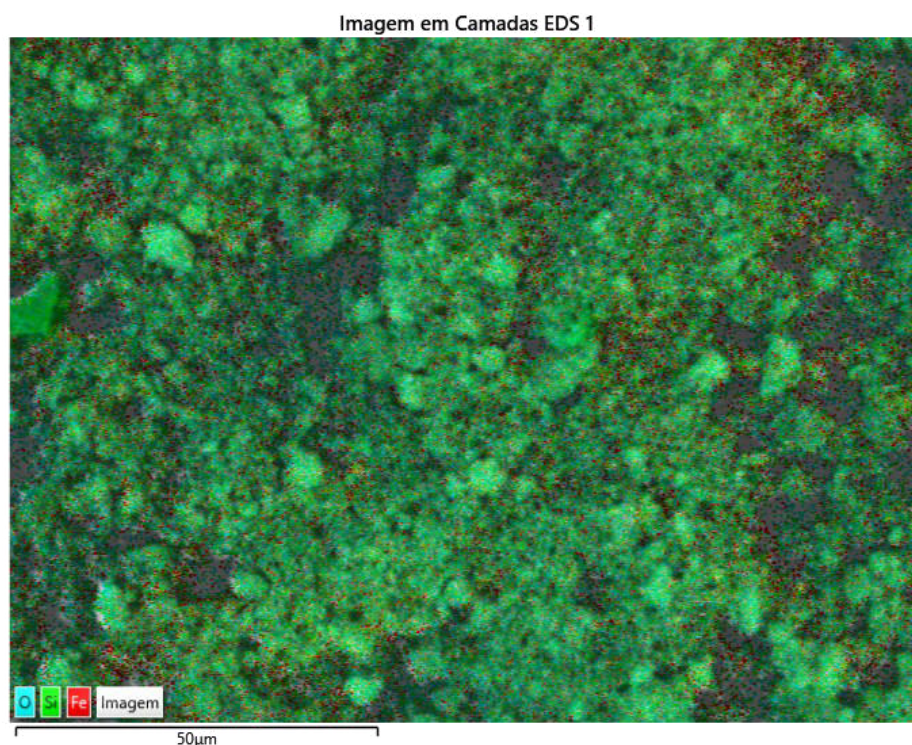
Em síntese, os resultados de MEV/EDS validam o sucesso da síntese do material híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{ZnPc}$, evidenciando que a estrutura original foi preservada e que o fotossensibilizador foi efetivamente imobilizado na superfície do suporte.

Figura 37. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra SUB-1, composta por nanopartículas núcleo-casca de magnetita recobertas por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) contendo ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada nos poros da camada de sílica.



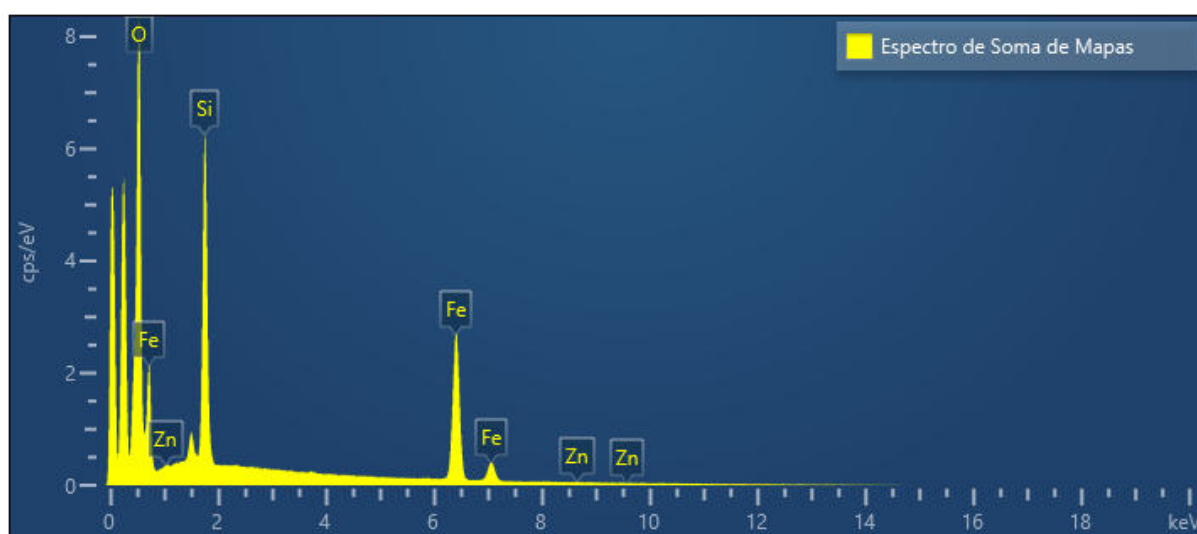
Fonte: Micrografia obtida por MEV da amostra SUB-1 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{ZnPc}$). Laboratório LESPA, Universidade Federal Fluminense.

Figura 38. Mapeamento por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra SUB-1, evidenciando a distribuição dos elementos na matriz das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ contendo ZnPc encapsulada.



Fonte: Mapeamento EDS dos elementos, na amostra SUB-1 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{ZnPc}$). Realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura com detector EDS, Laboratório LESPA, Universidade Federal Fluminense.

Figura 39. espectro obtido por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) referente à amostra SUB-1 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{ZnPc}$).



Fonte: Análise realizada no Laboratório LESPA, Universidade Federal Fluminense, com detector EDS acoplado a microscópio eletrônico de varredura.

Tabela 8. Composição elementar obtida por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra SUB-1, correspondente às nanopartículas núcleo–casca de magnetita-sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) com ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada nos poros da camada de sílica.

Espectro de Soma de Mapas				
Elemento	Tipo de Linha	Peso %	Sigma de Peso%	% do número atômico
O	Série K	33.88	0.15	58.83
Si	Série K	16.89	0.08	16.71
Fe	Série K	48.81	0.17	24.28
Zn	Série L	0.42	0.12	0.18
Total		100.00		100.00

5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAIS (DRX)

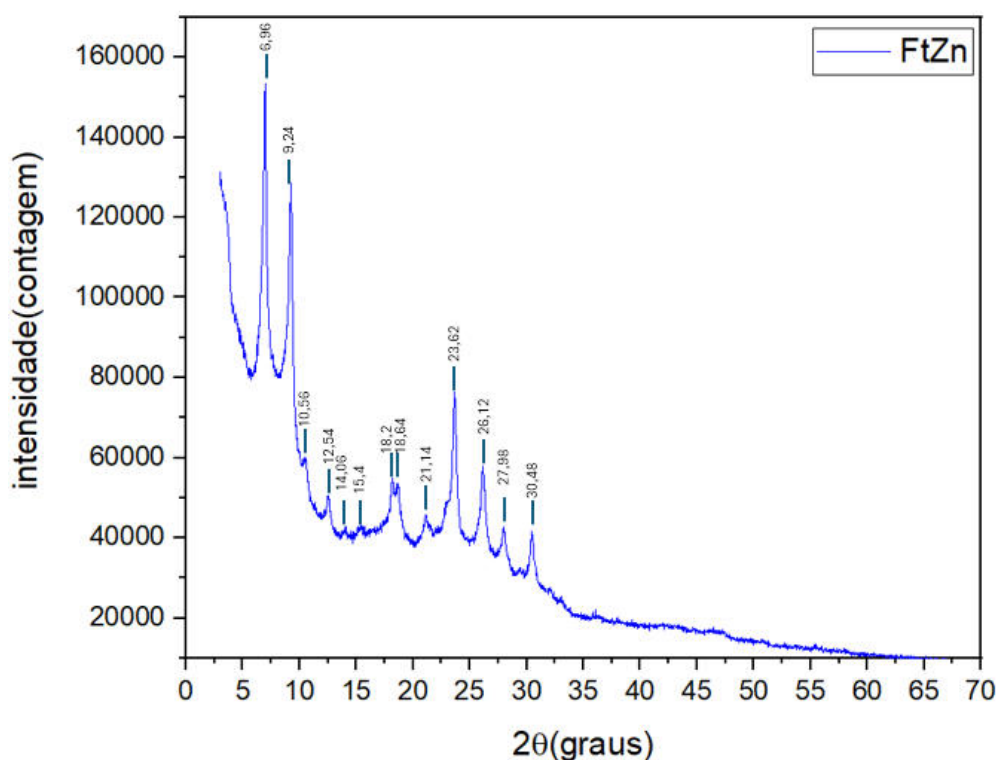
5.4.1. Ftalocianina de zinco sintetizada – FtZn

A análise de difração de raios X da ftalocianina de zinco sintetizada confirmou a obtenção bem-sucedida de um material cristalino de alta qualidade estrutural, apresentando excelente concordância com os padrões cristalográficos reportados na literatura científica. O difratograma exibido na figura 40, exibiu um pico principal intenso em $2\theta = 6,96^\circ$, correspondente a uma distância interplanar $d = 12,69 \text{ \AA}$, que está em acordo notável com os valores reportados para a fase α da ftalocianina de zinco por (151), que observaram picos característicos em $2\theta = 6,86\text{-}7,24^\circ$ para esta fase polimórfica. A presença de picos secundários bem definidos em $9,24^\circ$, $15,48^\circ$, $18,2^\circ$, $21,14^\circ$, $23,62^\circ$, $27,98^\circ$ e $30,48^\circ$ corrobora a natureza policristalina do material e permite a identificação precisa das fases cristalográficas presentes, demonstrando excelente correlação com os dados cristalográficos de referência estabelecidos na literatura.

A análise comparativa detalhada indica que o material sintetizado consiste predominantemente na fase α -ZnPc ($\sim 90\%$), caracterizada pelo pico principal em $6,96^\circ$ correspondente ao plano cristalográfico (001), em concordância com os estudos de (152). Estes estudos demonstraram que esta fase é estável à temperatura ambiente e apresenta parâmetros estruturais otimizados para aplicações tecnológicas. A coexistência de uma fração minoritária da fase β -ZnPc ($\sim 5\text{-}10\%$), evidenciada pelo pico em $23,62^\circ$, é consistente com o polimorfismo característico das ftalocianinas metálicas e reflete as condições controladas de síntese empregadas. Adicionalmente, a concordância dos picos observados com os dados reportados por

(153) para a fase η -ZnPc sugere a possível presença desta nova fase polimórfica, caracterizada por propriedades estruturais diferenciadas e morfologia de nanofios, o que representa uma vantagem adicional em termos de diversidade estrutural e potencial aplicabilidade.

Figura 40. Difratograma da ftalocianina de zinco sintetizada.



Fonte: Produzido no software Origin.

5.4.2. Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca

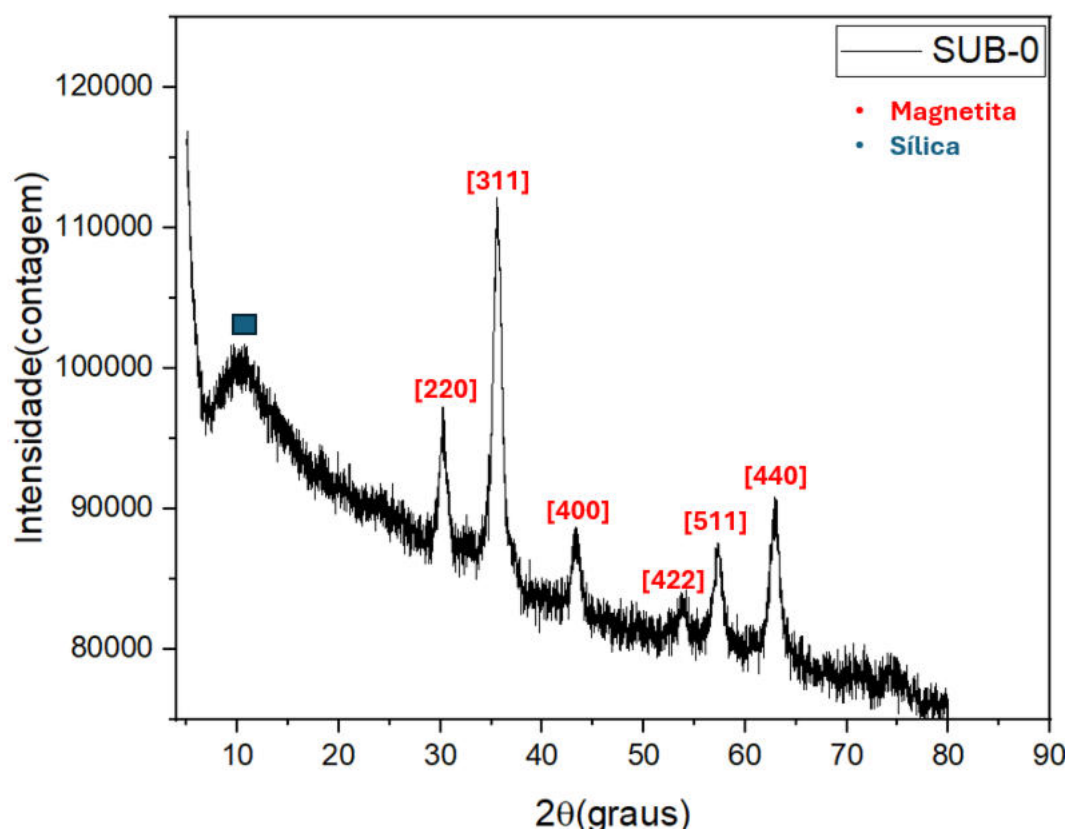
Os difratogramas de raios X das amostras SUB-0 e SUB-1 mostraram picos característicos da fase cristalina de magnetita (Fe_3O_4) nas posições 2θ de 30° , $35,5^\circ$, 43° , $53,5^\circ$, 57° e $62,5^\circ$, correspondendo aos planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, como se observa nos padrões apresentados nas Figuras 41 e 43. Isso confirma a estrutura cúbica centrada na face da magnetita, conforme registrado no banco de dados JCPDS sob o número 01-1111 (149), (185). A presença desses picos em ambas as amostras indica que o núcleo magnético de Fe_3O_4 manteve-se íntegro após a formação da casca de sílica e o encapsulamento da ftalocianina de zinco.

O tamanho médio de cristalito da fase magnetita foi estimado pela equação de Scherrer ($D = K\lambda/\beta\cos\theta$) a partir do pico (311) em $\sim 35,6^\circ$ (2θ), utilizando o software X'Pert HighScore. As Figuras 42 e 44 mostram os difratogramas refinados e as

respectivas telas da calculadora de Scherrer empregada para as amostras SUB-0 e SUB-1, das quais se obtiveram tamanhos de cristalito de 44,1 nm para SUB-0 e 21,6 nm para SUB-1, representando uma redução de aproximadamente 51%. Essa redução foi acompanhada por um aumento no alargamento estrutural dos picos (de $0,189^\circ$ para $0,386^\circ$ em 2θ). A diminuição no tamanho de cristalito pode ser atribuída aos procedimentos experimentais durante o encapsulamento: a aplicação de ultrassom na dispersão inicial e a agitação prolongada por 24 horas após a adição da ZnPc. A sonicação gera cavitação acústica, que pode causar a fragmentação mecânica dos cristalitos e introduzir microdeformações na rede cristalina (186), (187). O período prolongado de agitação favorece a penetração gradual do solvente e da ZnPc nos mesoporos, gerando tensões interfaciais entre o núcleo de magnetita e a matriz de sílica (188), (189). Apesar da redução, os picos de difração permanecem bem definidos, confirmando a preservação da estrutura cristalina do Fe_3O_4 . O tamanho de 21,6 nm está próximo do limite de transição superparamagnética (~ 25 nm), o que é vantajoso para aplicações biomédicas, favorecendo a resposta magnética reversível e evitando a agregação irreversível (170), (190).

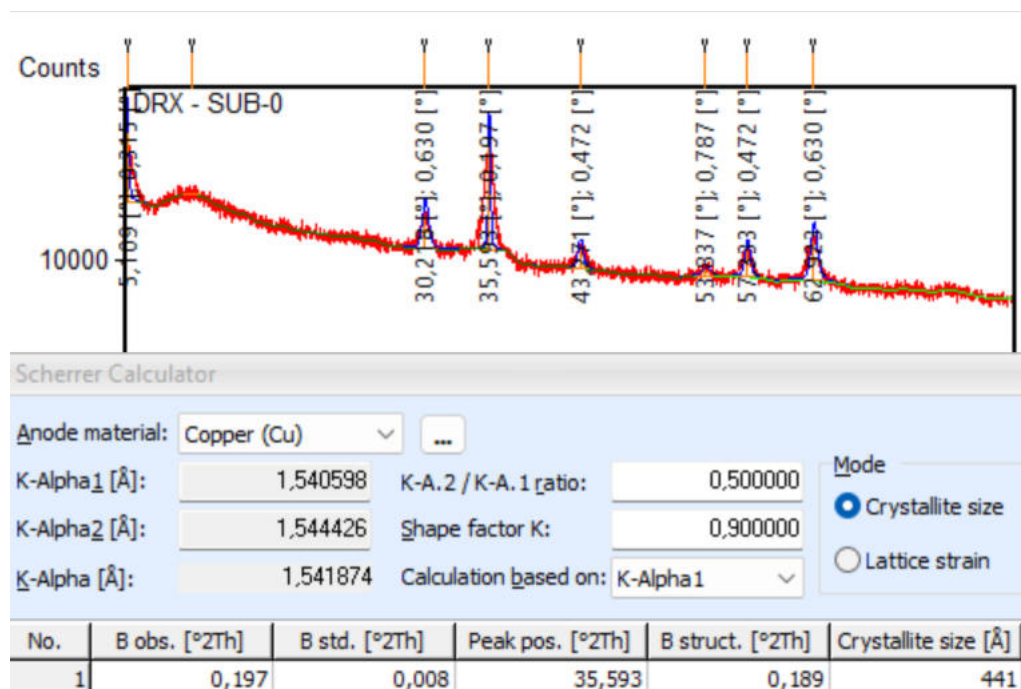
Uma diferença notável entre os difratogramas (Figuras 51 e 53) é a região de baixos ângulos ($7\text{-}30^\circ$ 2θ). A amostra SUB-0 apresentou uma banda definida centrada em aproximadamente $10,32^\circ$, característica da sílica amorfa (SiO_2) formada pelo processo sol-gel (188). Em contraste, a SUB-1 exibiu um alargamento muito mais pronunciado e intenso nessa região, formando um halo amorfo contínuo até o pico (220) da magnetita. Esse alargamento extenso resulta da sobreposição de contribuições amorfas da sílica e da ftalocianina de zinco confinada nos mesoporos. A ausência de picos cristalinos da ZnPc indica que ela está presente em forma molecular dispersa ou como pequenos agregados dentro dos poros (188). O confinamento espacial nos mesoporos (~ 5 nm) impede o crescimento cristalino e limita a formação de agregados π - π extensos, que poderiam causar a supressão da fluorescência e reduzir a eficiência fotoquímica do fotossensibilizador (191). O aumento dramático do halo amorfo na SUB-1 constitui uma evidência clara do carregamento eficiente de ZnPc nos mesoporos, enquanto a manutenção dos picos da magnetita confirma a preservação da integridade estrutural e das propriedades magnéticas do núcleo (192), (193), (194).

Figura 41. Difratoograma das nanopartículas núcleo-casca de magnetita-sílica sintetizadas SUB-0.



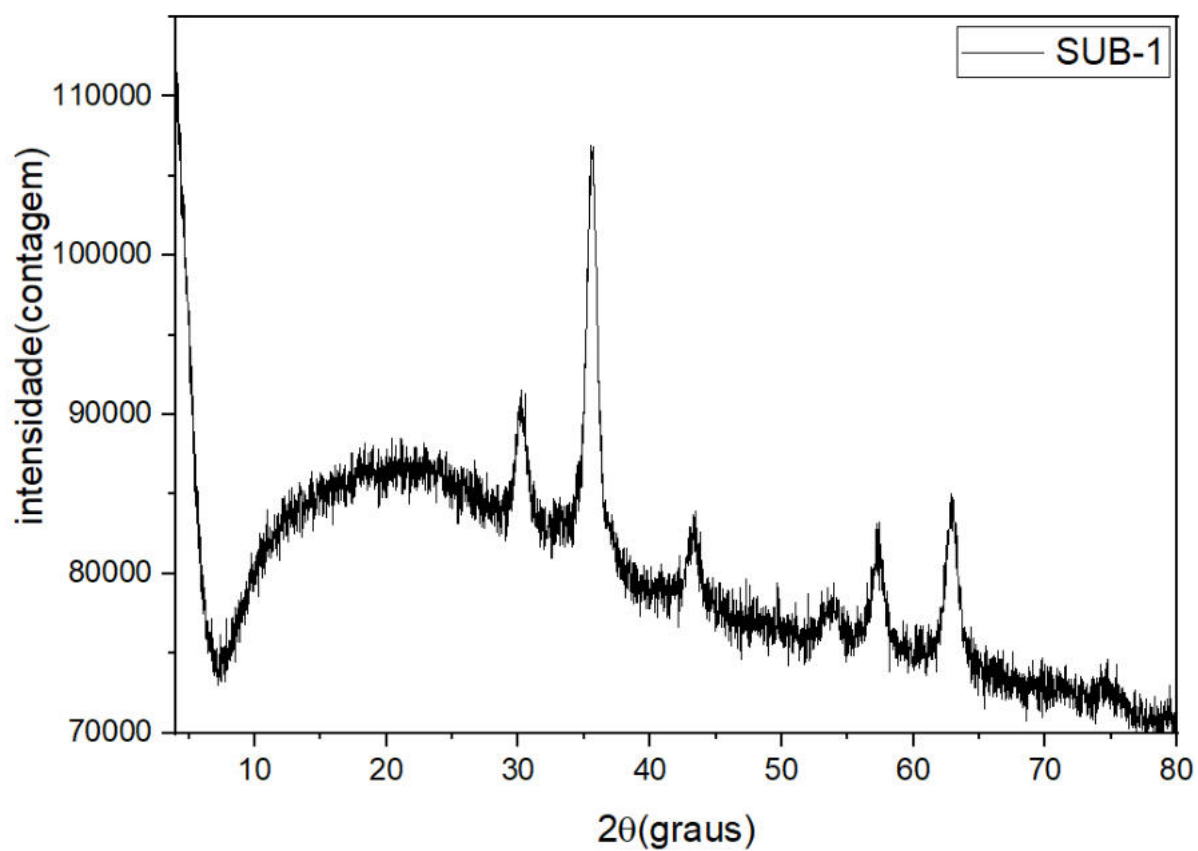
Fonte: Produzido no software Origin.

Figura 42. Difratoograma de raios X da amostra SUB-0 e calculadora de Scherrer indicando tamanho de cristalito de 44,1 nm.



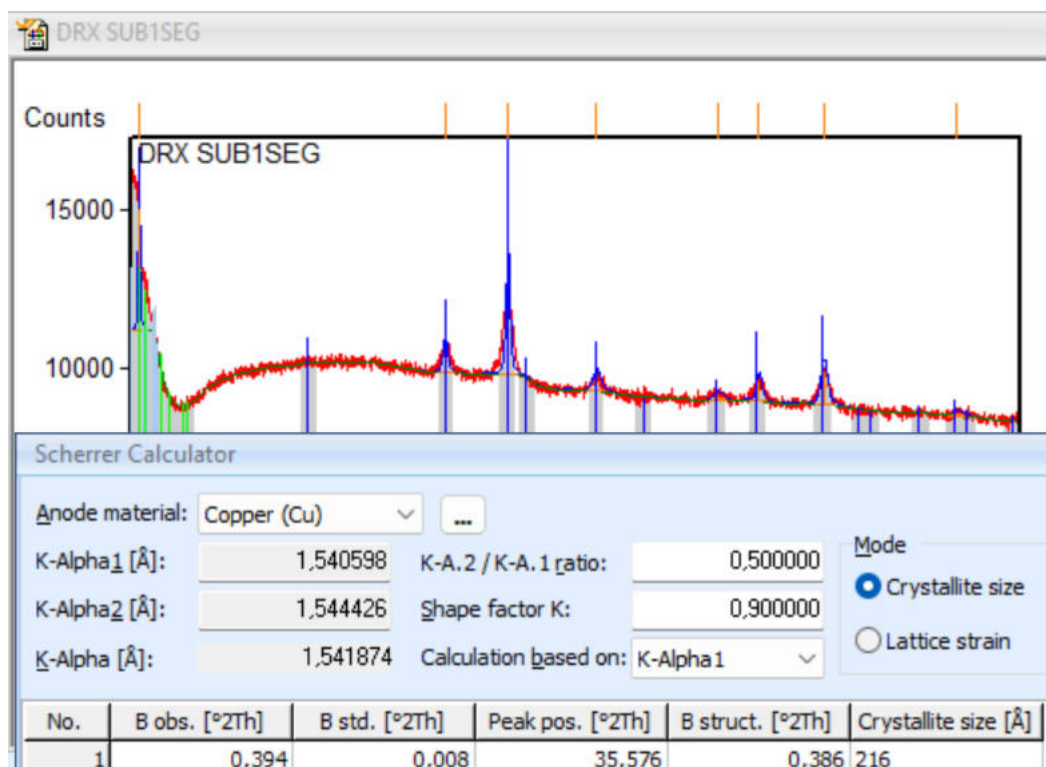
Fonte: Produzido no software Xpert High Score.

Figura 43. Difratoograma da ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca SUB-1.



Fonte: Produzido no software Origin.

Figura 44. Difratoograma de raios X da amostra SUB-1 e calculadora de Scherrer indicando tamanho de cristalito de 21,6 nm.



Fonte: Produzido no software Xpert High Score.

5.5. ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

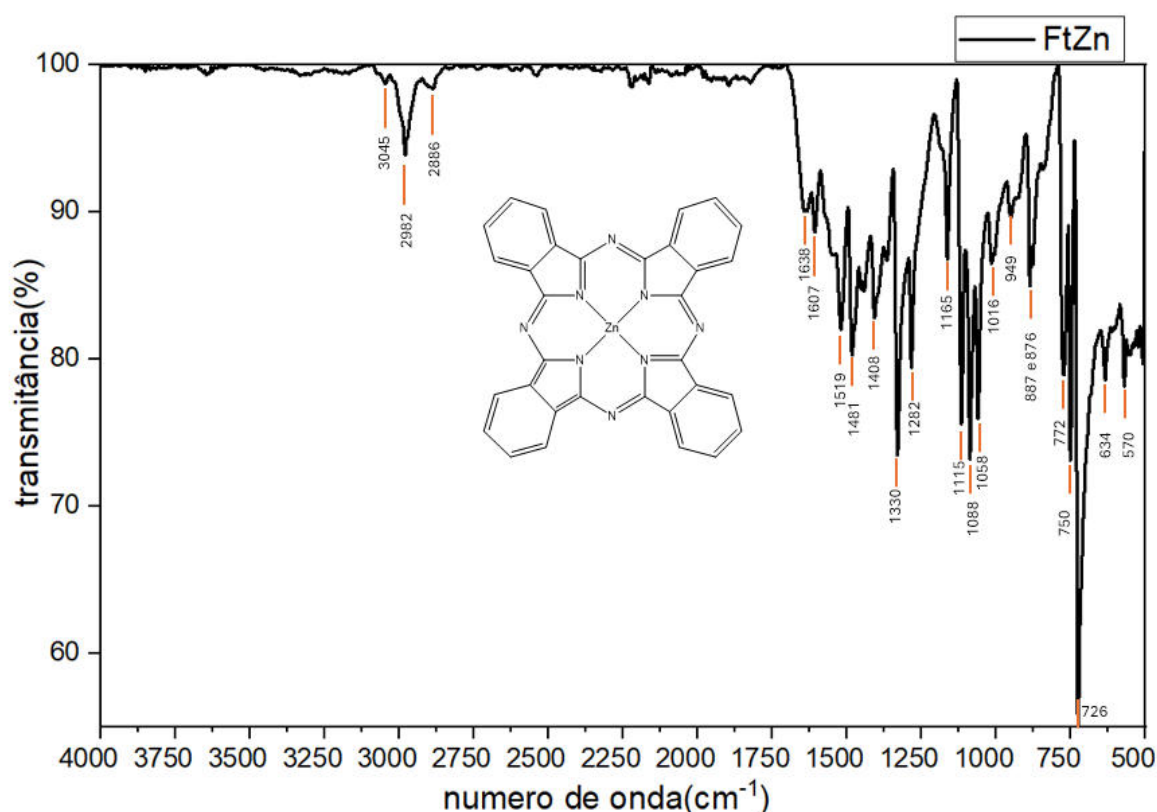
A espectroscopia no infravermelho (IV) é uma técnica analítica amplamente empregada na caracterização de substâncias químicas. Seu princípio baseia-se na interação da radiação infravermelha com a matéria, provocando a excitação vibracional das ligações químicas presentes nas moléculas. Essa interação gera um espectro característico, que funciona como uma verdadeira “impressão digital” molecular. A partir da análise desse espectro, é possível identificar e caracterizar grupos funcionais, tipos de ligações e aspectos estruturais da amostra. Além disso, a técnica permite obter informações relevantes sobre sítios superficiais, interações químicas e mecanismos de reação (154,155).

Nas próximas linhas, serão apresentados os espectros obtidos e as respectivas discussões referentes a cada material sintetizado.

a) Ftalocianina de zinco (FtZn)

A análise do espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn) (figura 45), revelou bandas específicas que confirmam a estrutura molecular do composto e a eficácia do processo sintético. O espectro apresenta características típicas de ftalocianinas metaladas, com destaque para modos vibracionais que atestam a formação do macrociclo aromático e a coordenação do zinco ao núcleo (154), (155).

Figura 45. Espectro de Infravermelho da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn)



Fonte: Produzido no software Origin

Na região de alta energia ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$), observa-se bandas atribuídas aos estiramentos de ligações C–H aromáticas, associadas aos hidrogênios dos anéis isoindólicos. Essa absorção, embora moderada devido à conjugação extensa do sistema π -eletrônico, confirma a integridade dos anéis benzênicos e a manutenção da estrutura aromática durante a síntese (156).

Na região média do espectro, duas bandas fundamentais destacam-se:

Estiramentos conjugados de C=C e C=N ($\sim 1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$): Representam o sistema aromático conjugado do macrociclo, evidenciando a formação completa do

anel ftalocianínico (157). Essa característica é essencial para as propriedades eletrônicas e ópticas do composto.

Modos combinados de C=N e deformação C-H ($\sim 1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$): Complementam a análise, fornecendo informações sobre a planaridade e rigidez do esqueleto molecular (156).

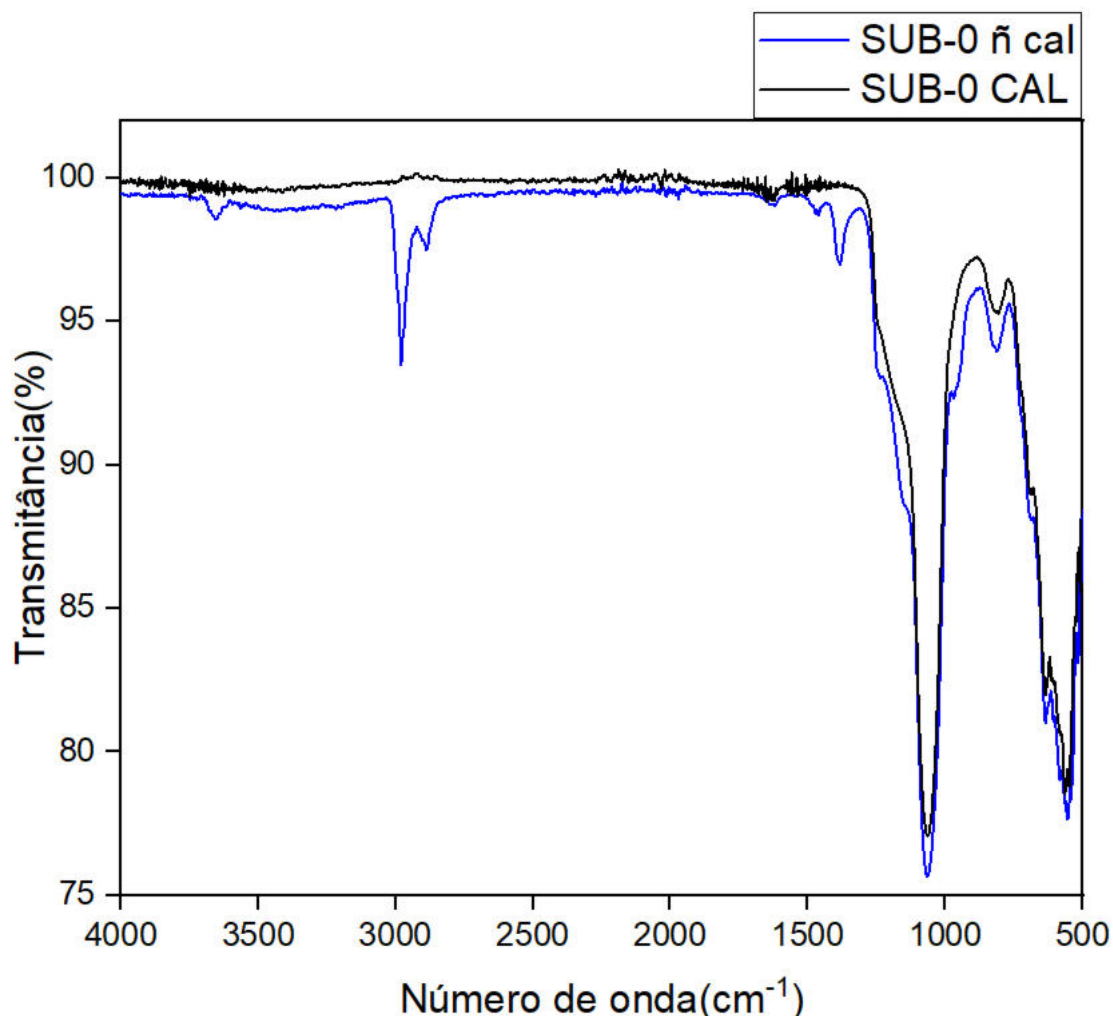
Na região de baixa frequência ($1300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$), as bandas observadas são 1282, 1165, 1115, 1088, 1058, 1016, 887, 876, 772, 750, 726, 634, 570 e 556 cm^{-1} . As bandas em 1282 e 1165 cm^{-1} são atribuídas a deformações C-H fora do plano. As bandas em 1115, 1089 e 1058 cm^{-1} correspondem a vibrações de respiração dos anéis aromáticos. A banda em 1016 cm^{-1} é devida à deformação C-H aromático. As bandas em 887 e 876 cm^{-1} são atribuídas a vibrações C-H fora do plano, características da substituição nos anéis. As bandas em 772 e 750 cm^{-1} são fortes e indicam deformações C-H fora do plano de anéis 1,2-dissubstituídos. A banda em 726 cm^{-1} é uma deformação C-H fora do plano, enquanto a banda em 634 cm^{-1} corresponde a vibrações do esqueleto do macrociclo. As bandas em 570 e 556 cm^{-1} são atribuídas a vibrações Zn-N e deformações do anel macrocíclico, respectivamente. O conjunto das bandas identificadas no espectro FTIR da amostra sintetizada sugere a formação da estrutura da ftalocianina de zinco, com geometria e conectividade moleculares corretas (157), (156).

A comparação do espectro de infravermelho do material sintetizado com o espectro de referência da base de dados SDBS (Spectral Database for Organic Compounds), apresentado no Apêndice E deste trabalho, revela uma correspondência notável na região de impressão digital (fingerprint), o que confirma que a estrutura química obtida é consistente com a ftalocianina de zinco esperada. A similaridade das bandas observadas com as do espectro padrão, aliada à ausência de sinais característicos dos reagentes de partida, indica que a conversão reacional foi eficiente.

b) Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-0

A comparação entre o espectro de infravermelho do material não calcinado (SUB-0 ã CAL) e o do material calcinado (SUB-0 CAL) revela mudanças significativas que refletem as transformações químicas e estruturais decorrentes do tratamento térmico, conforme ilustrado na sobreposição dos espectros apresentada na Figura 46.

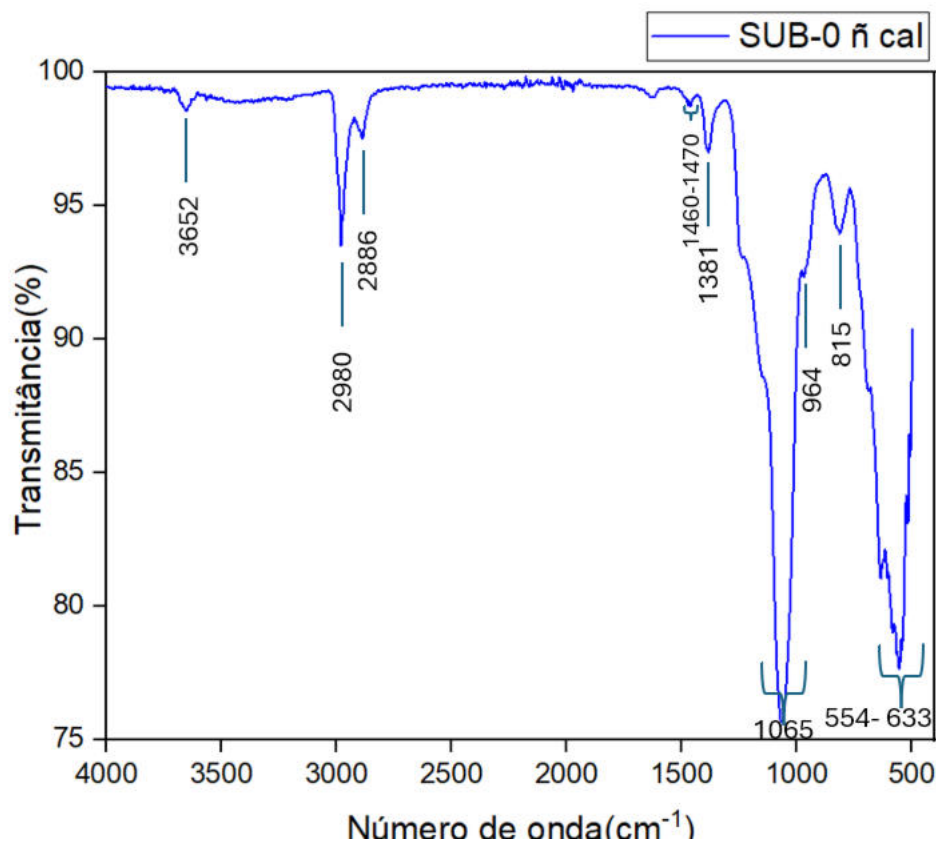
Figura 46. Espectros FTIR de SUB-0 ñ cal (azul) e SUB-0 CAL (preto), evidenciando a remoção do CTAB após a calcinação.



Fonte: Produzido no software Origin

No espectro do material não calcinado (figura 47), observa-se a presença de bandas características associadas a cadeias hidrocarbônicas e hidroxilas superficiais, como as vibrações O–H em torno de 3652 cm^{-1} e as bandas atribuídas aos grupos metila e metileno do surfactante CTAB nas regiões de 2980 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} , $1460\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ e 1381 cm^{-1} . Além disso, as bandas em torno de 1065 cm^{-1} , 964 cm^{-1} e 815 cm^{-1} indicam a presença da casca de sílica com grupos Si–O–Si e Si–OH, enquanto as bandas em 554 cm^{-1} e 500 cm^{-1} confirmam o núcleo de magnetita (Fe_3O_4) (156), (157).

Figura 47. Espectro de infravermelho da nanopartícula de magnetita-sílica SUB-0 não calcinada

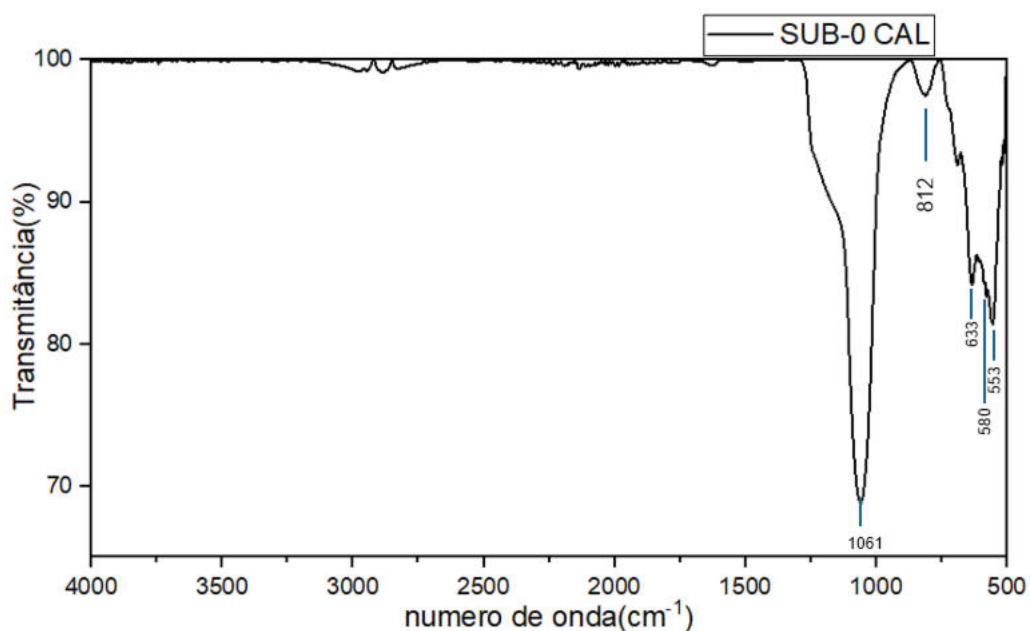


Fonte: Produzido no software Origin

Após a calcinação, conforme evidenciado no espectro rotulado como SUB-0 CAL (figura 48), observa-se o desaparecimento das bandas relacionadas ao surfactante CTAB (grupos metila e metileno) e dos grupos hidroxila superficiais (O–H). Isso indica a remoção do surfactante e a desidratação da superfície da sílica, processos típicos da calcinação que promovem a estabilização da estrutura e a eliminação de componentes orgânicos voláteis.

Além disso, no material calcinado, as bandas características da sílica (Si–O–Si) permanecem presentes, geralmente com maior definição e intensidade, refletindo a consolidação da rede siloxânica. As bandas associadas ao núcleo de magnetita (Fe–O) também permanecem, indicando que a estrutura magnética foi preservada durante o tratamento térmico (158).

Figura 48. Espectro de infravermelho da nanopartícula de magnetita-sílica SUB-0 calcinada



Fonte: Produzido no software Origin

- c) Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-1.

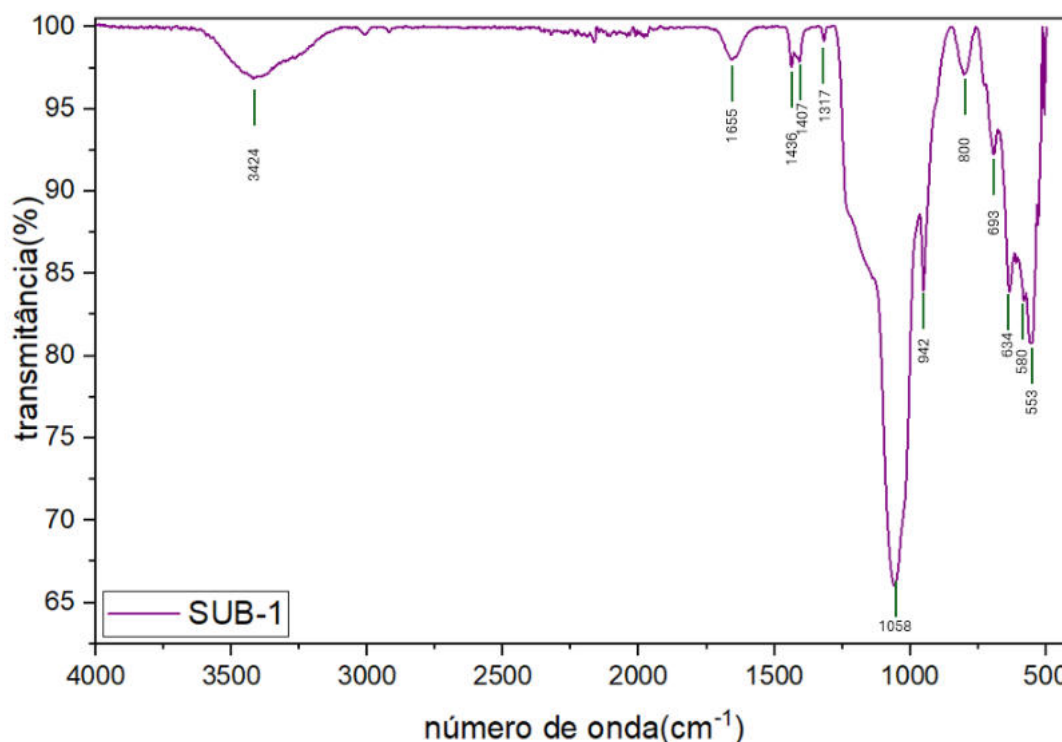
O espectro de infravermelho do material SUB-1 (figura 49), revela a presença simultânea de bandas características da matriz inorgânica $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e da molécula orgânica encapsulada (ftalocianina de zinco - ZnPc), fornecendo evidências diretas do sucesso da encapsulação e das interações entre os componentes do nanomaterial híbrido. As bandas intensas e bem definidas em 1058 cm^{-1} , 942 cm^{-1} e 800 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico (Si-O-Si), estiramento simétrico (Si-O-Si) e deformação angular da ligação Si-O-Si, respectivamente, confirmando a presença da casca de sílica (158). A banda intensa em 1058 cm^{-1} é particularmente característica da rede siloxânica condensada, indicando a formação bem-sucedida do recobrimento de sílica ao redor do núcleo magnético. As bandas observadas em 553 cm^{-1} e 580 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento Fe-O do núcleo de magnetita (Fe_3O_4), confirmando a preservação da estrutura magnética após o processo de funcionalização e encapsulação (159).

A presença da ftalocianina de zinco encapsulada é evidenciada por bandas características na região de impressão digital do espectro, sendo as principais identificadas em 1438 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} e 1371 cm^{-1} , que correspondem às vibrações

de estiramento do anel pirrólico e das ligações C=C e C=N do macrociclo da ftalocianina, bem como às deformações C-H no plano do anel aromático (157). Adicionalmente, as bandas em 683 cm^{-1} e 634 cm^{-1} são atribuídas às vibrações fora do plano do macrociclo e deformações do anel benzênico da estrutura da ftalocianina (157). A banda larga em 3424 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H de grupos silanóis (Si-OH) residuais na superfície da sílica e moléculas de água adsorvida, enquanto a banda em 1655 cm^{-1} é atribuída à deformação angular (δ H-O-H) dessas moléculas de água adsorvida na superfície mesoporosa da sílica (158). A presença dessas bandas relacionadas à água é comum em materiais de sílica mesoporosa devido à sua natureza hidrofílica e à facilidade de adsorção de umidade atmosférica.

É importante destacar que a manutenção simultânea das bandas características tanto da matriz inorgânica quanto da ZnPc sugere que o processo de encapsulação ocorreu sem degradação significativa de nenhum dos componentes. Algumas bandas da ZnPc podem apresentar deslocamentos ou alterações de intensidade quando comparadas ao espectro da ftalocianina pura, o que indica a presença de interações não-covalentes, tais como ligações de hidrogênio, interações π - π e forças de van der Waals, entre a molécula orgânica e a superfície interna dos poros de sílica (157), (158). Essas interações são fundamentais para a estabilização da ZnPc dentro da estrutura mesoporosa e para evitar sua lixiviação prematura. A ausência de novas bandas ou deslocamentos drásticos sugere que a coordenação do zinco central permanece intacta e que não ocorreram reações químicas entre a ZnPc e a matriz, indicando uma encapsulação física bem-sucedida.

Figura 49. Espectro de infravermelho da Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca – SUB-1



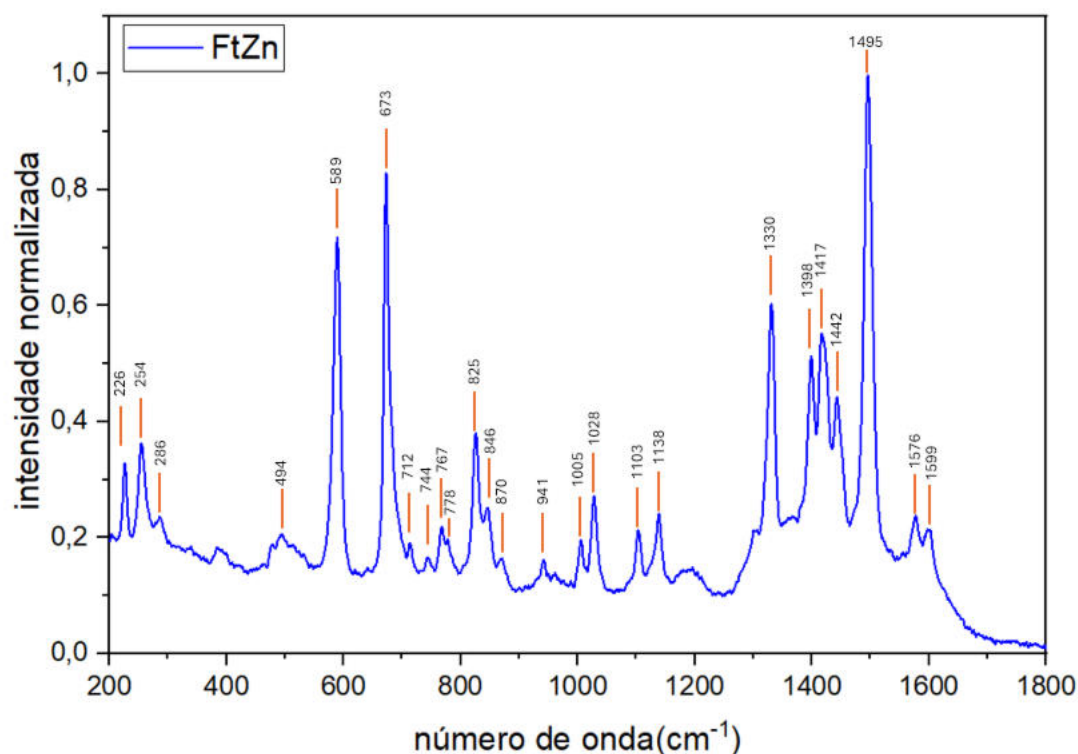
Fonte: Produzido no software Origin

5.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

5.6.1. Ftalocianina de zinco (FtZn)

A espectroscopia Raman da ftalocianina de zinco (ZnPc) sintetizada foi realizada utilizando radiação laser de 514 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm, cobrindo a região espectral de 200 a 1800 cm^{-1} . O espectro obtido (figura 50) apresentou excelente relação sinal/ruído, permitindo a identificação clara das bandas diagnósticas.

Figura 50. Espectro Raman da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn)



Fonte: Produzido no software Origin.

A interpretação dos espectros vibracionais deste trabalho foi realizada com base em dados teóricos previamente publicados para complexos macrocíclicos de zinco(II), conforme relatado nas referências (156,157). Nesses estudos, as frequências vibracionais foram calculadas por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), após otimização das geometrias moleculares, e comparadas diretamente com os espectros experimentais. Tackley e colaboradores (156) mostraram que os cálculos DFT reproduzem de forma consistente as principais bandas observadas, apresentando erros quadráticos médios de aproximadamente 10 cm^{-1} para o infravermelho e 12 cm^{-1} para o Raman, com cerca de metade das bandas exibindo desvios inferiores a 6 cm^{-1} . Essa concordância entre teoria e experimento confere confiabilidade às atribuições vibracionais feitas por analogia para sistemas estruturalmente semelhantes.

Considerando a semelhança estrutural entre o composto estudado e a ZnPc, a banda observada em 254 cm^{-1} foi atribuída, com base nos resultados de DFT reportados na literatura, ao modo de respiração simétrica do anel macrocíclico acoplado ao estiramento Zn–N, de simetria A_1 . Tal atribuição está em linha com o que é descrito para complexos macrocíclicos de zinco(II) e reforça a formação de uma

estrutura planar, com coordenação efetiva do íon metálico, conforme sugerido pelos cálculos teóricos das referências citadas. Na região espectral entre 700 e 800 cm^{-1} , observam-se três bandas em 712, 741 e 767 cm^{-1} , correspondentes aos modos vibracionais sensíveis ao polimorfismo cristalino, previstas teoricamente em 703, 741 e 760 cm^{-1} pelos cálculos DFT (156). O padrão observado sugere uma cristalização predominante na fase α , consistente com as condições de síntese à temperatura ambiente.

A banda intensa em 1330 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico Zn-N acoplado a deformações dos anéis isoindólicos, com simetria A_1 , e é confirmada por cálculos de DFT e TD-DFT (160). Sua elevada intensidade reflete o alto grau de simetria molecular no estado sólido.

O modo vibracional em 1005 cm^{-1} corresponde à expansão em fase dos anéis benzênicos periféricos, estando em concordância com a banda calculada em 1016 cm^{-1} (157). Na região entre 1400 e 1500 cm^{-1} , as bandas em 1417, 1442 e 1495 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das pontes C-N-C e deformações dos anéis (160).

Um aspecto particularmente relevante é a banda em 1576 cm^{-1} , que apresenta um desvio significativo de 59 cm^{-1} em relação ao valor esperado de 1517 cm^{-1} para ZnPc não coordenada. Esta banda, a mais intensa no espalhamento Raman, é um excelente marcador para mudanças no ambiente do íon metálico e pode ser atribuída a: (i) coordenação axial de moléculas de água ou solventes residuais ao Zn^{2+} ; (ii) formação de agregados via interações π - π stacking; ou (iii) distorções no plano macrocíclico induzidas pelo empacotamento cristalino (152).

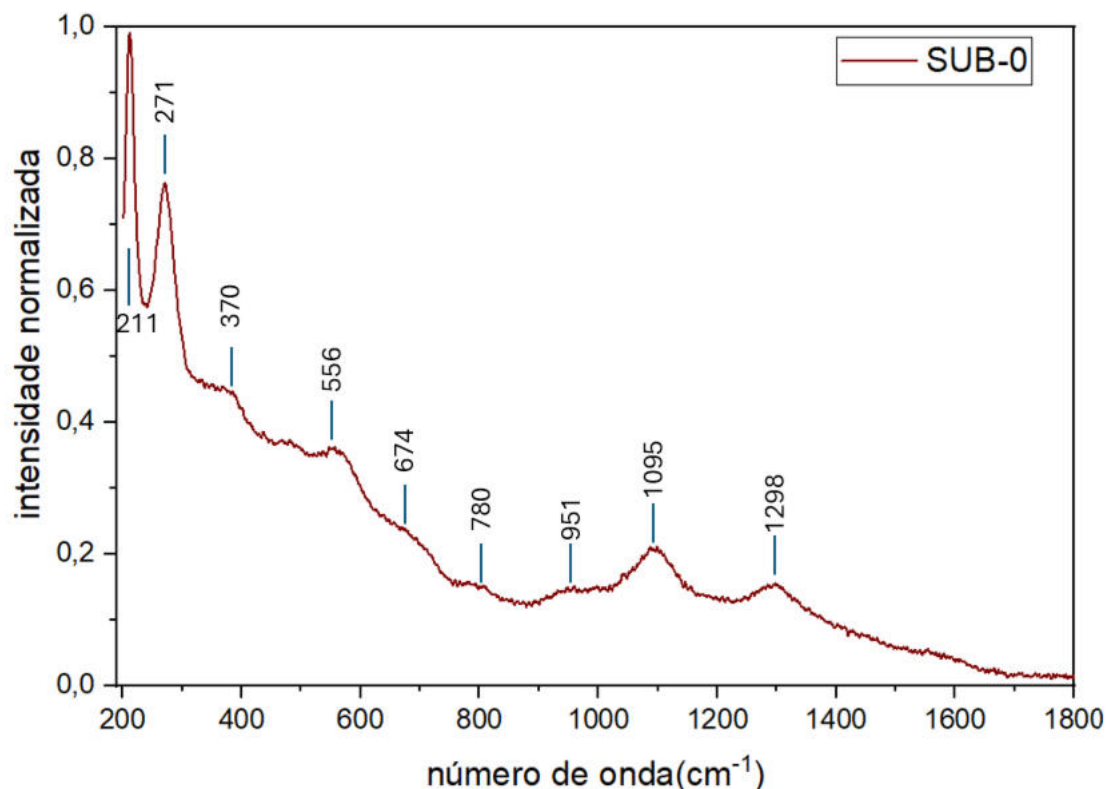
Bandas adicionais em 589, 825, 846, 870 e 941 cm^{-1} , não previstas nos cálculos para a molécula isolada, podem ser explicadas pela ativação de modos inativos devido à quebra de simetria molecular causada por interações intermoleculares (156), (160) ou por modos combinacionais intensificados sob pré-ressonância, uma vez que a excitação em 514 nm situa-se entre as bandas B (~457 nm) e Q (~690 nm).

A análise global sugere a formação da estrutura macrocíclica característica da ftalocianina de zinco, com coordenação efetiva do íon metálico e preservação da integridade dos sistemas aromáticos. A excelente concordância entre os valores experimentais e teóricos, com um erro médio inferior a 10 cm^{-1} , valida a atribuição das bandas vibracionais e demonstra a alta pureza estrutural do material sintetizado.

5.6.2. Nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-0

O espectro Raman da amostra SUB-0 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) (figura 51), sinaliza uma forte evidência da formação da estrutura núcleo-casca, com bandas bem definidas tanto da magnetita quanto da sílica amorfa. Na região abaixo de 750 cm^{-1} , as bandas em 211 , 271 , 370 , 556 e 674 cm^{-1} correspondem aos cinco modos vibracionais Raman ativos da estrutura espinélio cúbica (grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$) da magnetita: $\text{T}_{2\text{g}}(1)$, E_g , $\text{T}_{2\text{g}}(2)$, $\text{T}_{2\text{g}}(3)$ e $\text{A}_{1\text{g}}$, cujos valores de referência na literatura são 193 , 306 , $450\text{--}490$, 538 e 668 cm^{-1} , respectivamente (161),(162), (163). A banda mais intensa, centrada em 674 cm^{-1} e atribuída ao modo $\text{A}_{1\text{g}}$, refere-se ao estiramento simétrico dos átomos de oxigênio no tetraedro FeO_4 (163). O leve desvio em relação ao valor típico da magnetita pura, aliado ao alargamento incomum das bandas, que pode atingir $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ em decorrência do forte acoplamento elétron-fônon característico dessa estrutura (163), pode indicar uma oxidação parcial do núcleo com formação incipiente de maghemita, cujo modo A_1 aparece deslocado para cerca de 700 cm^{-1} (162), (163). Panta e Bergmann 63) observaram comportamento análogo, associando deslocamentos do modo principal da magnetita à oxidação parcial induzida pela incidência do laser. Contudo, outros fatores podem igualmente contribuir para esse desvio, como o efeito do tamanho nanométrico das partículas, defeitos estruturais ou tensões residuais na interface núcleo-casca (163). Acima de 750 cm^{-1} , as bandas em 780 , 951 , 1095 e 1298 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Si-O-Si e Si-OH da sílica amorfa (162), sugerindo a presença da casca de SiO_2 e, por consequência, a estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Figura 51. Espectro Raman da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-0

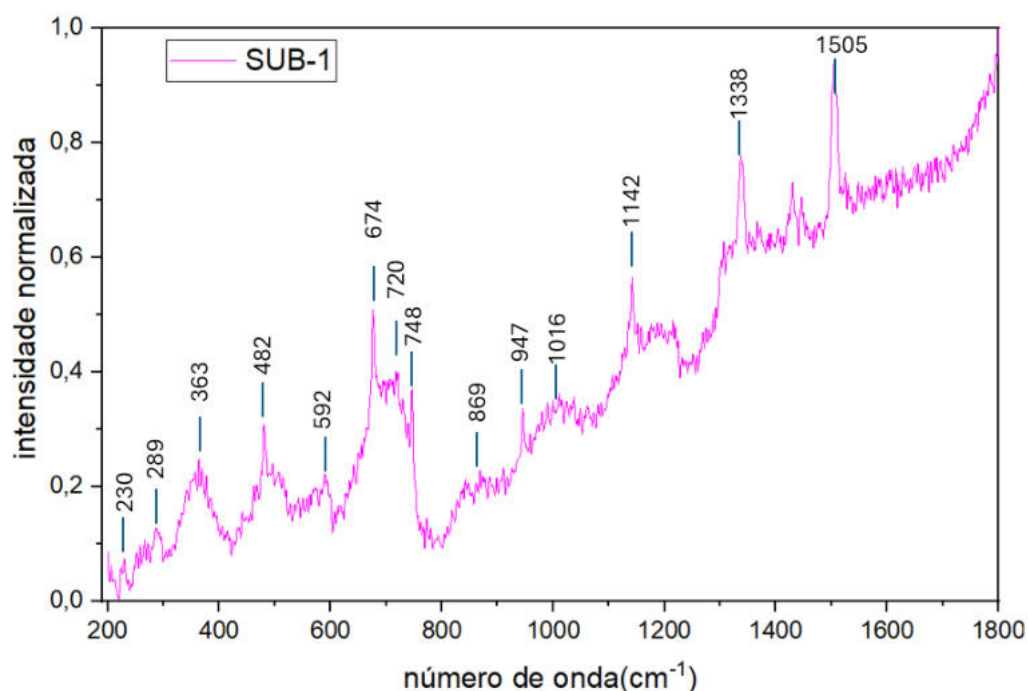


Fonte: produzido no software Origin.

5.6.3. Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – SUB-1.

A espectroscopia Raman com excitação a 633 nm forneceu informações essenciais sobre a estrutura do material SUB-1, composto por ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada em nanopartículas de magnetita revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). A escolha deste comprimento de onda deve-se à sua proximidade com a banda Q de absorção da ZnPc (630-700 nm), o que permite explorar efeitos de Raman ressonante, intensificando seletivamente os modos vibracionais do fotossensibilizador e facilitando sua detecção em uma matriz predominantemente inorgânica.

Figura 52. Espectro Raman da ftalocianina de zinco (ZnPc) encapsulada em nanopartícula de magnetita revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)



Fonte: produzido no software Origin.

O espectro obtido (figura 52) exibiu bandas características tanto do sistema hospedeiro $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ quanto da molécula de ZnPc, confirmando o sucesso do encapsulamento. Na faixa de baixa frequência ($200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), identificaram-se assinaturas vibracionais do núcleo de magnetita. A banda em 230 cm^{-1} é atribuída aos modos translacionais da rede Fe-O, típicos de nanopartículas de magnetita (161). O modo E_g em 289 cm^{-1} corresponde às vibrações de flexão Fe-O na estrutura espinélio inversa, sendo diagnóstico para diferenciar a fase magnetita (Fe_3O_4) da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que apresentaria este modo em aproximadamente 350 cm^{-1} (163), (164). A presença desta banda em 289 cm^{-1} confirma que o núcleo magnético mantém sua fase de magnetita sem oxidação significativa, preservando as propriedades superparamagnéticas. A banda em 363 cm^{-1} , atribuída ao modo $T_{2g}(2)$ da estrutura Fe_3O_4 , reforça a preservação da cristalinidade do núcleo magnético (161), (163).

Na região intermediária ($400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), observaram-se contribuições sobrepostas do núcleo e da casca. A banda em 482 cm^{-1} tem dupla origem: modo $T_{2g}(3)$ da magnetita ($470\text{-}490\text{ cm}^{-1}$) e modos de deformação Si-O-Si da sílica amorfa (161), (163). Esta sobreposição é característica de sistemas núcleo-casca com

interface gradual entre Fe_3O_4 e SiO_2 (165), validando a formação da arquitetura desejada com casca mesoporosa de sílica (165).

A evidência mais significativa do encapsulamento da ZnPc é a banda observada em 674 cm^{-1} , representando o modo A_{1g} mais intenso da ZnPc (respiração simétrica do macrociclo isoindol), geralmente centrado em $676\text{--}680\text{ cm}^{-1}$. O deslocamento de -2 a -6 cm^{-1} é atribuído às interações dispersivas entre a nuvem π da ZnPc e os oxigênios da rede Si-O-Si, além de ligações de hidrogênio fracas com grupos silanol. Nesta região, também se localiza o modo A_{1g} da magnetita ($665\text{--}675\text{ cm}^{-1}$) (163), (164), porém a intensidade desproporcional da banda em 674 cm^{-1} evidencia a amplificação seletiva por Raman ressonante dos modos da ZnPc, já que o laser de 633 nm está em pré-ressonância com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da banda Q do fotossensibilizador.

A caracterização foi confirmada pelas bandas em 720 cm^{-1} e 748 cm^{-1} , atribuídas à deformação C-H fora do plano e ao modo de respiração dos anéis pirrólicos coordenados ao Zn^{2+} . O deslocamento do modo do pirrol de $750\text{--}755\text{ cm}^{-1}$ para 748 cm^{-1} sugere uma perturbação sutil do ambiente eletrônico, sem ligação covalente direta com a matriz, indicando que a ZnPc mantém sua integridade estrutural, essencial para sua capacidade fotossensibilizadora.

Na região de impressão digital ($850\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), bandas adicionais em 869 , 1016 e 1142 cm^{-1} correspondem a modos de deformação C-H no plano, estiramento C-N-C e deformação do esqueleto macrocíclico, confirmando que o fotossensibilizante não sofreu degradação. A banda em 947 cm^{-1} reflete a interação entre grupos Si-OH e a ZnPc (165).

A região de alta frequência ($1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) apresentou as bandas marcadoras em 1338 cm^{-1} e 1505 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}$ do macrociclo e $\text{C}=\text{C}$ dos anéis benzênicos. Esta tríade diagnóstica (674 , 1338 , 1505 cm^{-1}) comprova a presença intacta da ZnPc. A posição inalterada da banda em 1338 cm^{-1} indica que o sistema π -conjugado, responsável pela absorção de luz e geração de oxigênio singlete, permanece preservado após o confinamento.

A presença de fluorescência sobreposta ao espectro é uma evidência adicional do encapsulamento bem-sucedido. A ZnPc apresenta fluorescência significativa quando isolada, mas é suprimida em agregados. O fundo fluorescente observado indica que as moléculas estão predominantemente como monômeros isolados nos poros (165), configuração ideal para eficiência fotoquímica em terapia fotodinâmica.

O deslocamento do modo A_{1g} para 674 cm^{-1} (-2 a -6 cm^{-1}) é consistente com a ZnPc em sílica mesoporosa, resultante de compressão molecular e interações dispersivas. A ausência de deslocamentos pronunciados ($>10\text{ cm}^{-1}$) ou novas bandas confirma que as interações são físicas e não químicas.

A integridade do núcleo de magnetita, evidenciada pelas bandas em 230, 289 e 363 cm^{-1} , é crucial para aplicações biomédicas. A ausência de bandas de maghemita (350 e 500 cm^{-1}) demonstra que o revestimento com sílica preveniu a oxidação do Fe_3O_4 (163), (164). O uso de filtro de 10% da potência do laser evitou a fotodegradação da ZnPc e a oxidação térmica do núcleo.

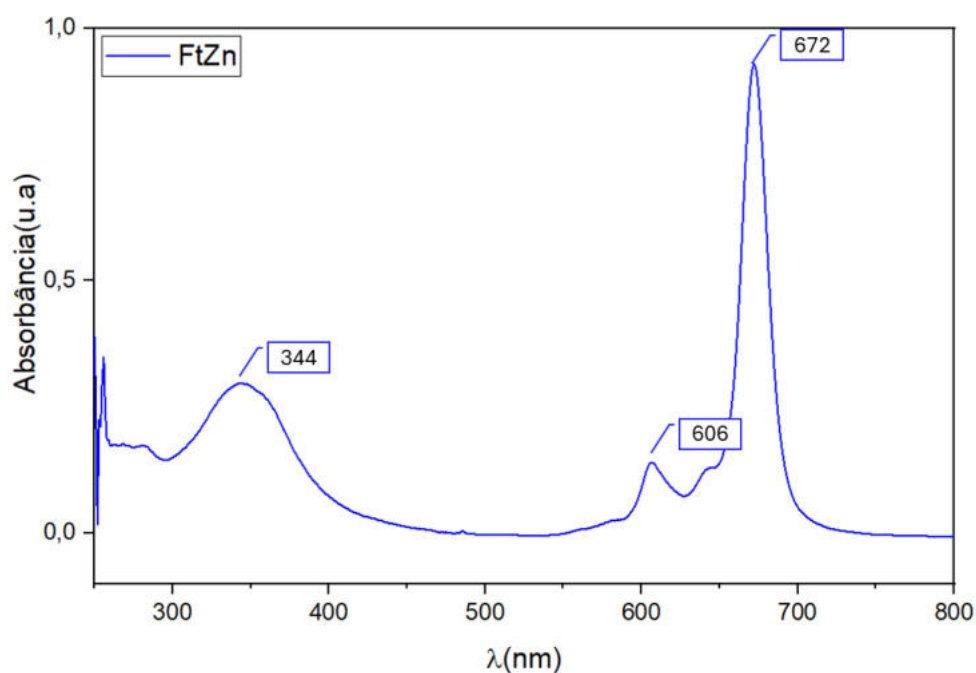
A estrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ desempenha múltiplas funções: a casca de sílica previne a oxidação do núcleo magnético (165), enquanto a porosidade fornece um ambiente ideal para encapsular a ZnPc, protegendo-a de agregação e permitindo acessibilidade a espécies reativas de oxigênio (165).

A presença simultânea de bandas do componente inorgânico ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e orgânico (ZnPc), sem evidências de degradação, sustenta a estratégia sintética. A intensificação seletiva dos modos da ZnPc por Raman ressonante em 633 nm demonstra ser uma técnica analítica poderosa para confirmar o encapsulamento e monitorar o estado molecular do fotossensibilizador em sistemas multicomponentes.

5.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

O espectro de absorção UV-Vis da amostra sintetizada (figura 53) é consistente com o perfil esperado para a ftalocianina de zinco, corroborando o sucesso da reação de metalação. A presença de uma banda Q intensa e não desdobrada em 672 nm é o principal indicativo da formação da espécie metalada com simetria D_{4h} , em contraste com a ftalocianina livre de metal, que exibiria um desdobramento característico nesta região (166,149). A banda B (Soret) em 344 nm confirma a extensa conjugação do sistema aromático do macrociclo (116). O ombro em 606 nm pode ser atribuído a transições vibrônicas e/ou à formação de agregados H, um fenômeno comum em ftalocianinas devido ao empilhamento π - π (149). Em conjunto, o padrão espectral observado está em plena concordância com os dados reportados na literatura para a ftalocianina de zinco, validando a eficiência da síntese.

Figura 53. Espectro de absorção Uv-vis da ftalocianina de zinco sintetizada (FtZn) dissolvida em DMSO.



Fonte: produzido no software Origin.

5.8. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO UV-VIS

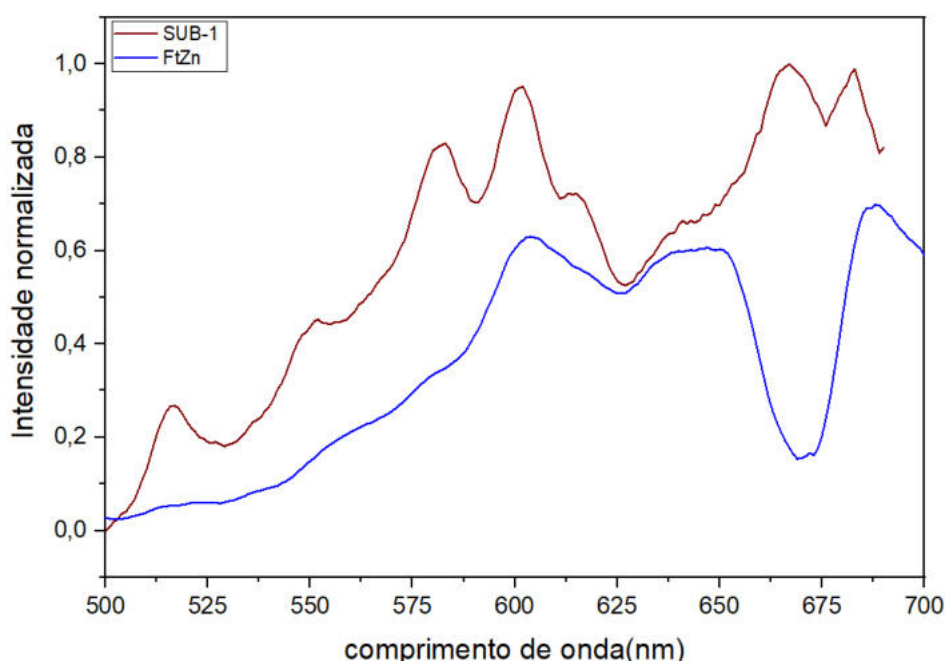
A análise comparativa dos espectros de excitação de fluorescência, apresentados de forma sobreposta na figura 54, revela o impacto direto do encapsulamento nas propriedades fotofísicas da ftalocianina de zinco (FtZn). O espectro da FtZn bruta (figura 55) registrado entre 500 e 800 nm, exibe múltiplos picos

e vales, com máximos em torno de 600, 650 e 700 nm, além de um vale pronunciado próximo a 665 nm. Esse padrão é característico da coexistência de monômeros e agregados tipo H, que promovem supressão parcial da fluorescência por desativação não radiativa, fenômeno amplamente documentado para ftalocianinas em solução ou estado sólido (149), (167).

Por outro lado, o espectro da nanopartícula SUB-1 (figura 56) registrado entre 500 e 700 nm, apresenta um perfil distinto: além de um novo pico em ~520 nm, atribuível à contribuição óptica do núcleo magnético de Fe_3O_4 (168), os picos da banda Q são deslocados para menores comprimentos de onda e o espectro torna-se mais suave. Esse deslocamento hipsocrômico e a redução da estrutura vibrônica indicam que a matriz de sílica modifica o ambiente dielétrico ao redor da FtZn e, principalmente, promove a desagregação das moléculas (169), (170). A consequência prática é a preservação do estado monomérico, essencial para maximizar o rendimento quântico de fluorescência e a geração de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), parâmetros-chave para aplicações em terapia fotodinâmica (171).

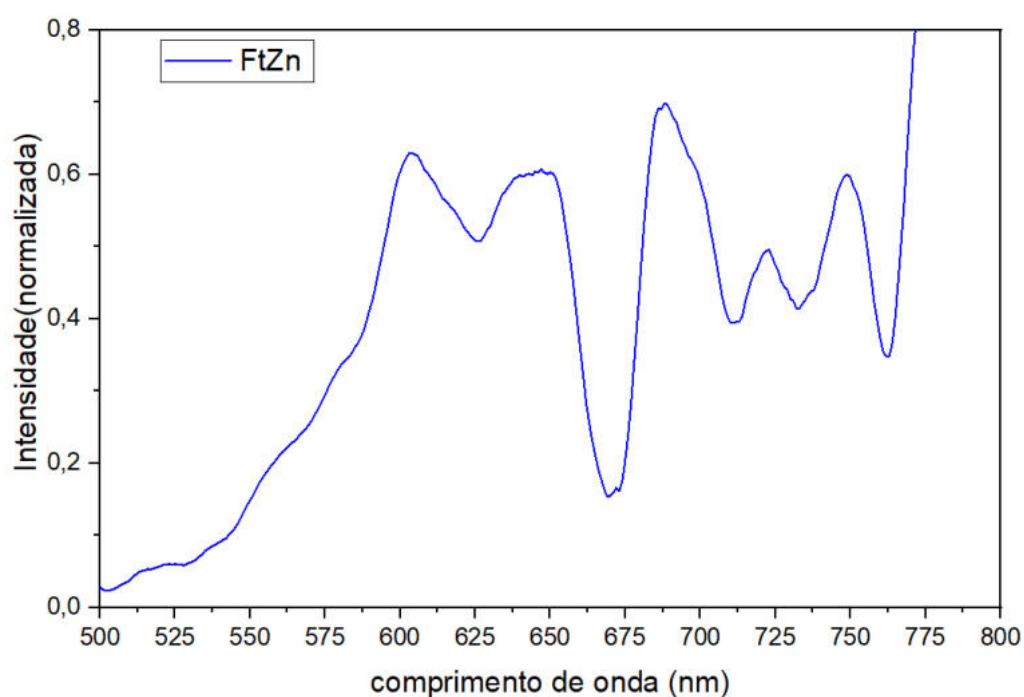
Portanto, a encapsulação em nanopartículas núcleo-casca não apenas mantém a integridade estrutural da FtZn, mas também otimiza suas propriedades fotofísicas ao minimizar a agregação, conferindo potencial teranóstico ampliado.

Figura 54. Espectros de excitação de fluorescência normalizados da ftalocianina de zinco livre (FtZn, azul) e da nanopartícula núcleo-casca magnética/sílica com FtZn encapsulada (SUB-1, marrom), registrados entre 500 e 700 nm.



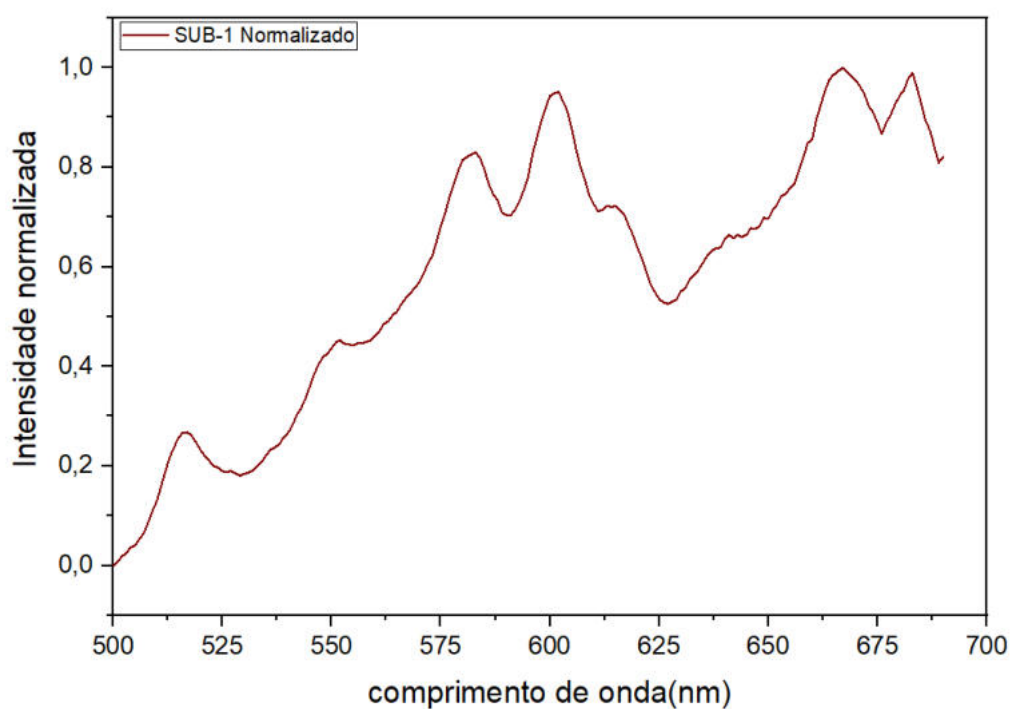
Fonte: Produzido no software Origin

Figura 55. Espectro de excitação de fluorescência normalizado da ftalocianina de zinco livre (FtZn)



Fonte: Produzido no software Origin

Figura 56. Espectro de excitação de fluorescência normalizado da nanopartícula núcleo-casca magnética/sílica contendo FtZn encapsulada (SUB-1).



Fonte: Produzido no software Origin

5.9. CARACTERIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ E RENDIMENTO QUÂNTICO DA GERAÇÃO DE $^1\text{O}_2$ ($\Phi\Delta$)

5.9.1. Método direto

A avaliação da capacidade de geração de oxigênio singlete foi conduzida de forma comparativa entre a ftalocianina de zinco livre (FtZn) e o nanomaterial funcionalizado SUB-1, ambos dispersos em DMSO e excitados na faixa de 670 nm, correspondente à banda Q das metaloftalocianinas. A emissão fosforescente do oxigênio singlete em 1270 nm, decorrente da transição $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$, foi captada, com parâmetros rigorosamente idênticos (fenda de emissão de 15 nm, 20 acumulações, tempo de integração de 0,10 s), o que possibilitou uma comparação direta (172). A FtZn livre (figura 57) exibiu uma intensidade máxima de aproximadamente $1,0 \times 10^{11}$ contagens, enquanto o SUB-1 (figura 58) apresentou cerca de $3,0 \times 10^{11}$ contagens, evidenciando um aumento de três vezes na eficiência de geração de oxigênio singlete. Este resultado surpreende, pois contraria a expectativa de que o confinamento em nanomateriais reduza a atividade fotossensibilizadora devido à limitação na difusão de oxigênio.

A potencialização observada é fruto de mecanismos sinérgicos. O encapsulamento da ZnPc em sílica mesoporosa impede a formação de agregados moleculares, fenômeno que drasticamente reduz o rendimento quântico de oxigênio singlete por meio de autoextinção do estado triplete (173). Mesmo em soluções homogêneas e em baixas concentrações, a ftalocianina de zinco tende a formar agregados do tipo H ou J, o que resulta em desativação não-radiativa e diminuição da transferência de energia para o oxigênio. A matriz de sílica atua como um espaçador molecular, isolando as moléculas de fotossensibilizador e permitindo a difusão de oxigênio através de sua estrutura porosa (174). Além disso, o microambiente da sílica pode favorecer a criação de regiões com maior concentração local de oxigênio dissolvido, aumentando a probabilidade de colisão entre o estado triplete excitado da ZnPc e o oxigênio molecular, o que favorece a transferência de energia do tipo II.

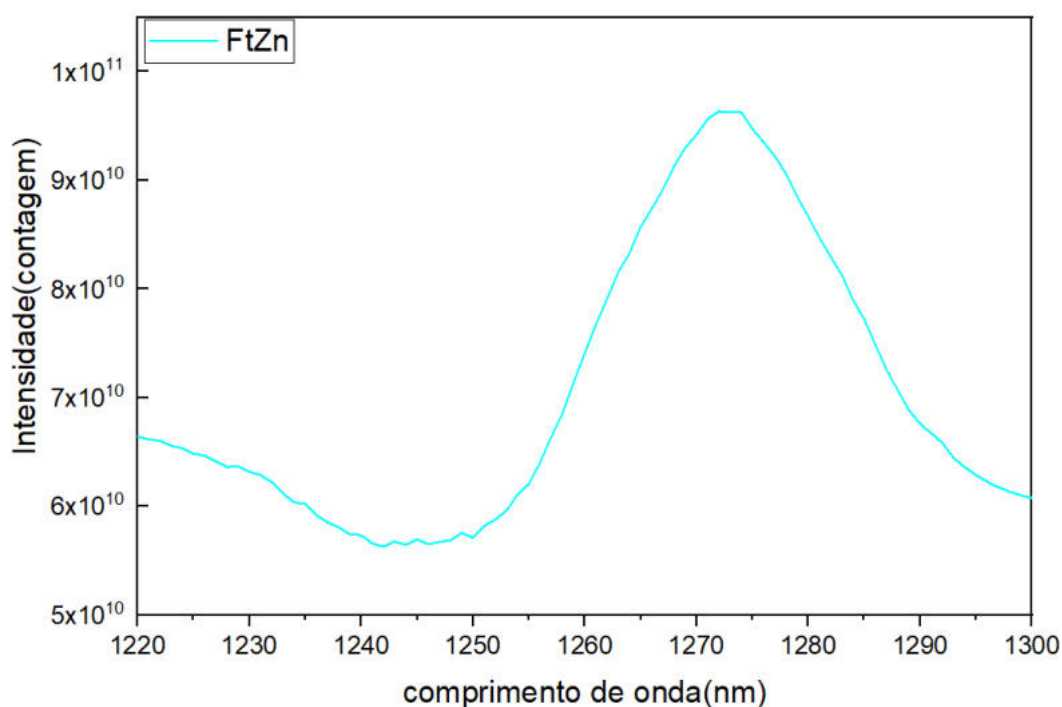
A arquitetura de núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ também oferece proteção contra agentes supressores presentes no meio. O estado triplete da ftalocianina, com um tempo de vida na ordem de microssegundos, é suscetível à desativação por diversas espécies químicas presentes em solventes e meios biológicos. A estrutura do nanomaterial limita o acesso de moléculas supressoras, prolongando o tempo de vida

do estado triplete e incrementando a janela temporal para a transferência de energia ao oxigênio. Este efeito é especialmente relevante em aplicações biomédicas, onde biomoléculas como aminoácidos, proteínas e antioxidantes podem competir com o oxigênio pela desativação do fotossensibilizador (175).

A preservação do pico em 1270 nm em ambos os sistemas confirma que o mecanismo de geração de oxigênio singlete permanece inalterado após o encapsulamento. A largura de banda está em concordância com valores reportados para a emissão de oxigênio singlete em solventes orgânicos e sistemas heterogêneos.(176) A estabilidade da linha de base indica uma excelente relação sinal-ruído e a ausência de interferências espectrais significativas.

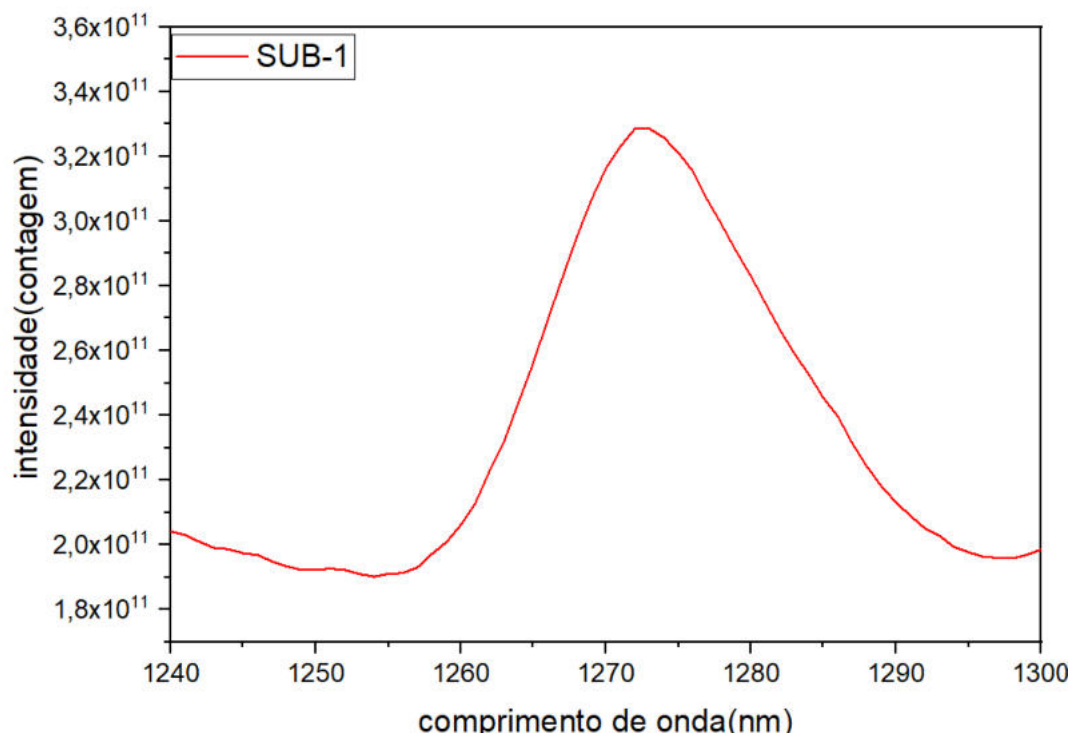
Os resultados obtidos demonstram que a funcionalização não apenas preserva, mas também potencializa de maneira significativa a capacidade fotossensibilizadora da ZnPc. O incremento de três vezes na geração de oxigênio singlete representa uma vantagem substancial para a terapia fotodinâmica, onde a produção de espécies reativas está diretamente correlacionada ao efeito citotóxico sobre tumores (177).

Figura 57. Espectro de emissão de geração de oxigênio singlete da ftalocianina de zinco com excitação em 670 nm.



Fonte: Produzido no software Origin

Figura 58. Espectro de emissão de geração de oxigênio singlete da nanopartícula magnetita-sílica núcleo e casca com a ftalocianina encapsulada com excitação em 670 nm.



Fonte: produzido no software Origin.

5.9.2. Método indireto

Este estudo investiga a cinética e o rendimento quântico da reação entre o 1,3-difenil-isobenzofurano (DPBF) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) gerado pela fotossensibilização da ftalocianina de zinco (ZnPc). A análise cinética foi realizada sob condições controladas, utilizando luz vermelha como fonte de excitação. Os dados experimentais permitiram calcular a constante de velocidade e estimar o rendimento quântico da reação.

5.9.2.1. Ftalocianina de zinco livre em solução

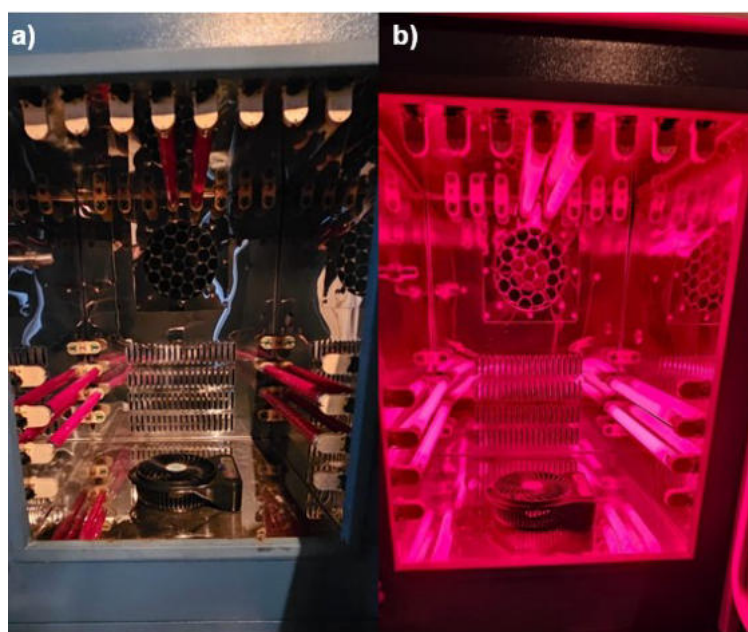
As condições experimentais adotadas para a avaliação da geração de oxigênio singlete pela ftalocianina de zinco livre (ZnPc) foram: concentração de DPBF de 50 μM em DMSO (dimetilsulfóxido), concentração de ZnPc de 100 μM em DMSO, volume de DPBF de 10 mL e volume de ZnPc de 500 μL , resultando em uma concentração final de ZnPc no reator de 4,76 μM e concentração final de DPBF de 47,6 μM . O comprimento de onda de análise utilizado foi 417 nm. Como fonte de irradiação, foram empregadas 6 lâmpadas de mercúrio de média pressão com filtro vermelho de 8 W, cujo arranjo experimental está ilustrado na Figura 59. O aspecto visual do fotossensibilizante no interior do reator, antes e durante a irradiação com luz vermelha,

pode ser observado na Figura 60, onde é possível notar a coloração azul intensa característica da ftalocianina de zinco em solução, bem como a mudança de aparência do meio reacional sob incidência luminosa.

A evolução espectral da solução de DPBF ao longo do tempo de irradiação, monitorada por espectroscopia UV-Vis, está apresentada na Figura 61. Observa-se o decaimento progressivo da banda de absorção característica do DPBF em 417 nm à medida que a irradiação avança, evidenciando a oxidação do DPBF pelo oxigênio singlete gerado pela FtZn. A degradação fotoquímica é também confirmada visualmente pela descoloração da solução, conforme ilustrado na Figura 62, que compara o aspecto da solução no tempo inicial ($t = 0$ min), com coloração verde característica do DPBF íntegro, e após 5 minutos de irradiação ($t = 5$ min), quando a solução se apresenta praticamente incolor.

Os valores de absorvância medidos em 417 nm ao longo do tempo estão compilados na Tabela 9.

Figura 59. Reator utilizado nos ensaios fotoquímicos. a) sem acionamento da luz; b) com o acionamento das 6 lâmpadas de mercúrio de média pressão com filtro vermelho de 8 w.



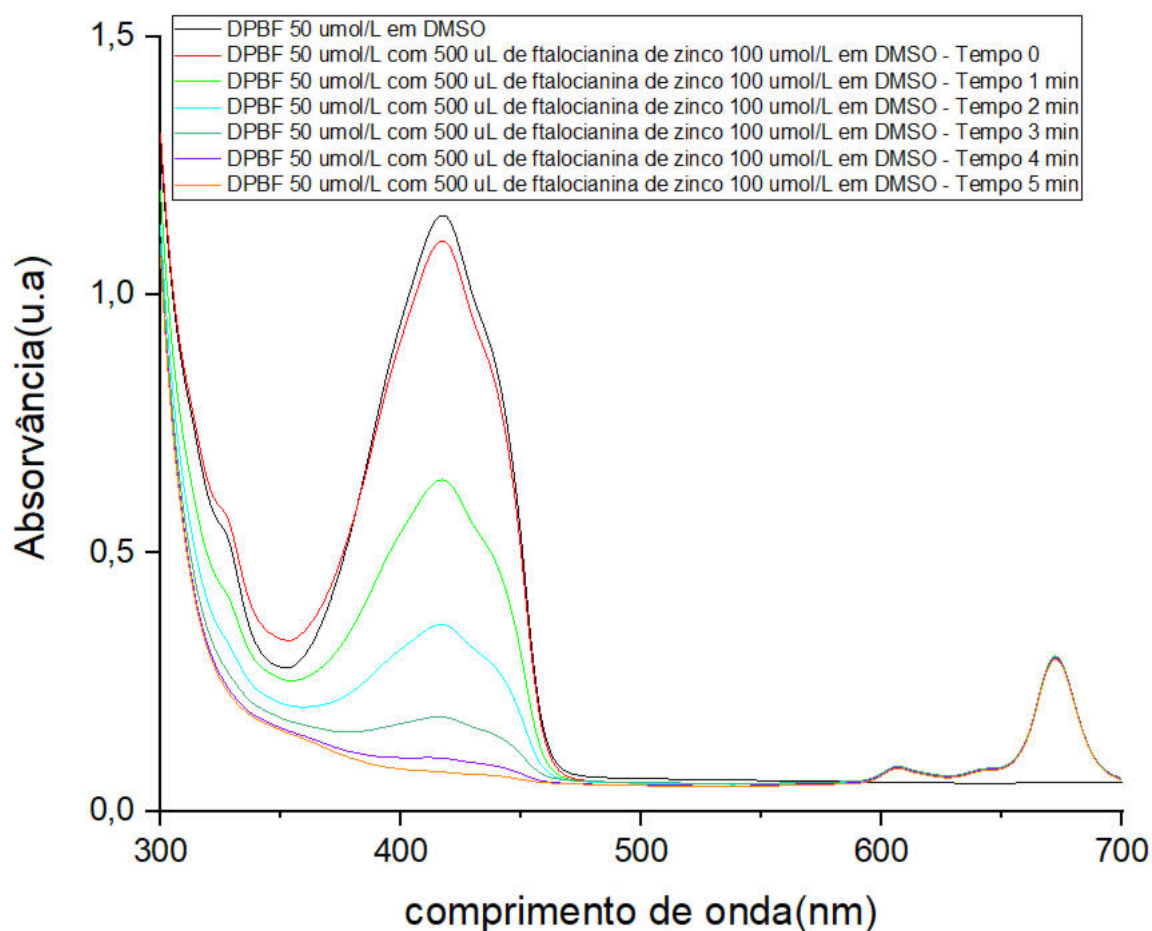
Fonte: elaboração própria.

Figura 60. Fotossensibilizante ftalocianina de zinco sem incidência de luz no reator (foto da esquerda) e com incidência de luz vermelha no reator (foto da direita).



Fonte: Elaboração própria

Figura 61. Espectro UV-VIS da solução de DPBF 1,3-difenilisobenzofurano (em DMSO) e decaimento da banda ao longo do tempo com luz vermelha e ação do fotossensibilizante FtZn.

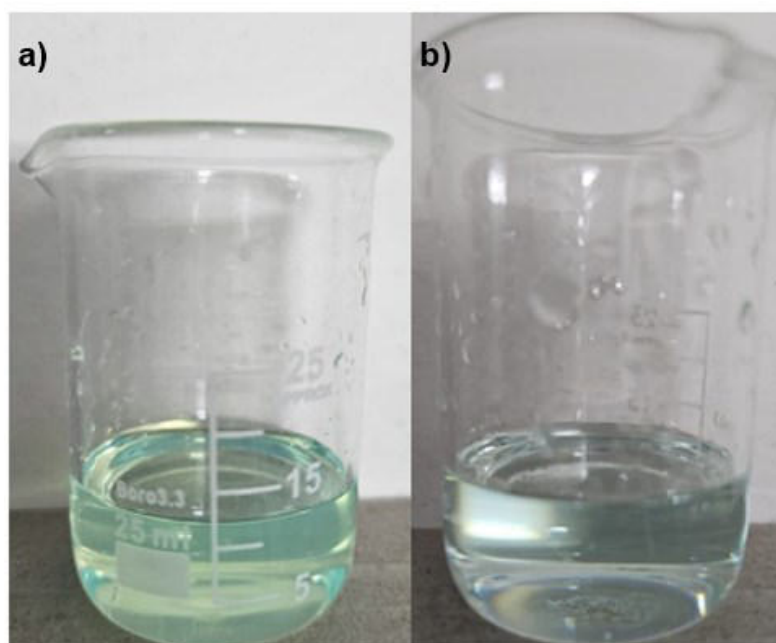


Fonte: Produzido no software Origin

Tabela 9. Medida de absorvância em 417 nm ao longo do tempo com ação de luz vermelha e do fotossensibilizante FtZn.

Tempo (min)	Absorvância (A) – 417 nm
0	1,10
1	0,642
2	0,362
3	0,183
4	0,103
5	0,0768

Figura 62. Evidência visual da degradação fotoquímica do DPBF mediada por fotossensibilizante: Béqueres contendo 10 ml de solução de DPBF 50 μM em DMSO com 0,5 ml de ftalocianina de zinco livre 100 μM em DMSO sob irradiação com luz vermelha. (A) Tempo inicial ($t = 0$ min): solução apresenta coloração verde característica do DPBF íntegro. (B) Após 5 minutos de irradiação ($t = 5$ min): solução apresenta descoloração significativa, evidenciando a degradação oxidativa do DPBF pela produção de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) gerado pelo fotossensibilizante. A mudança visual corrobora os dados espectrofotométricos obtidos e demonstra a eficiência fotossensibilizante.



Fonte: elaboração própria.

- **Análise Cinética**

A reação entre DPBF e $^1\text{O}_2$ segue uma cinética de primeira ordem, descrita pela equação:

$$\ln(A/A_0) = -k \times t$$

Onde:

- A = absorvância no tempo t
- A_0 = absorvância inicial (t=0)
- k = constante de velocidade observada
- t = tempo

• Cálculo de $\ln(A/A_0)$

Os valores calculados de A/A_0 e $\ln(A/A_0)$, derivados diretamente dos dados da Tabela 9, estão apresentados na Tabela 10. O decaimento monotônico e regular dos valores de $\ln(A/A_0)$ com o tempo já antecipa o excelente ajuste linear esperado para uma cinética de primeira ordem.

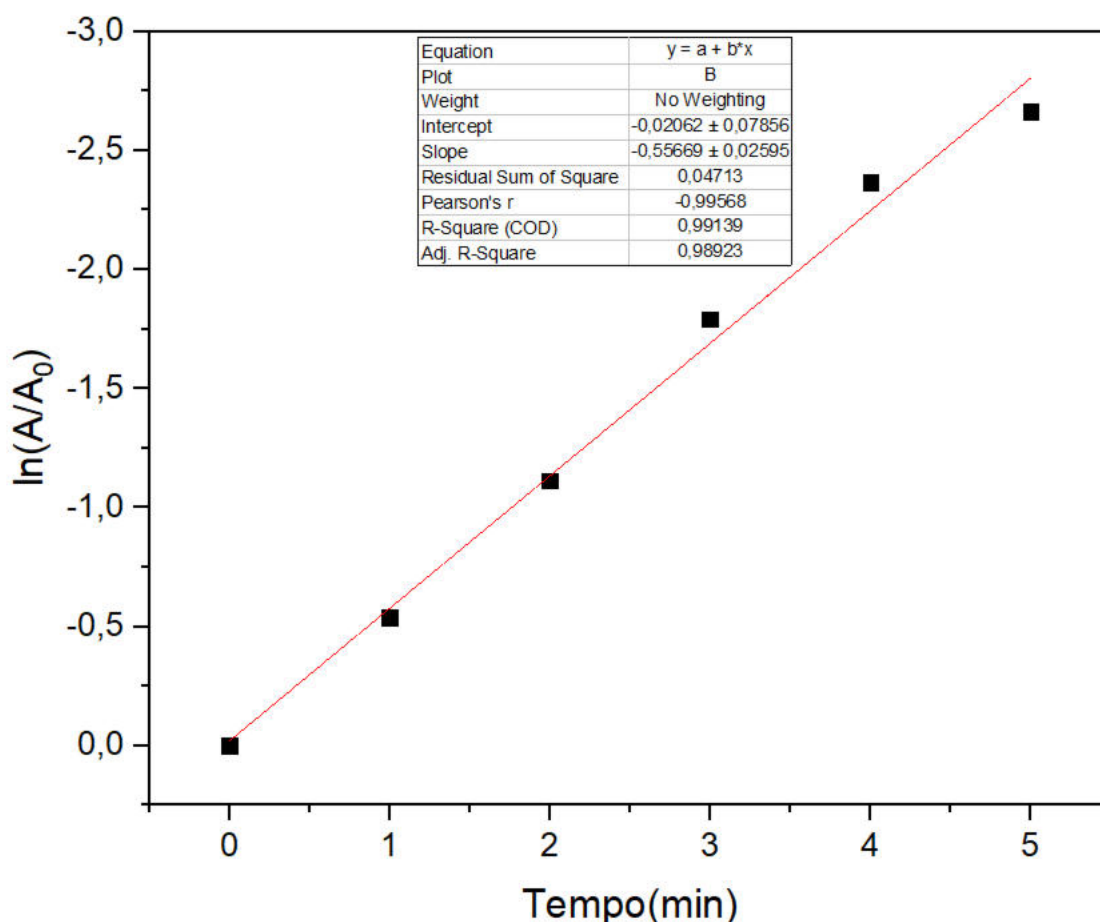
Tabela 10. Cálculo de $\ln(A/A_0)$ para determinação da constante de velocidade

Tempo (min)	A/A_0	$\ln(A/A_0)$
0	1,000	0,000
1	0,584	-0,538
2	0,329	-1,113
3	0,166	-1,792
4	0,094	-2,368
5	0,070	-2,663

• Determinação da Constante de Velocidade

A regressão linear de $\ln(A/A_0)$ em função do tempo, cujo gráfico está apresentado na figura 63, forneceu os seguintes parâmetros:

Figura 63. Regressão linear para cálculo da constante de velocidade.



Fonte: Produzido no software Origin

Através da regressão linear de $\ln(A/A_0)$ vs tempo, obtém-se:

$$k = 0,556 \text{ min}^{-1} \text{ ou } 0,00927 \text{ s}^{-1}$$

$$R^2 = 0,9914$$

- **Rendimento quântico**
- Método comparativo

Usando azul de metileno como padrão

O rendimento quântico de oxigênio singlete ($\Phi\Delta$) para o fotossensibilizante ZnPc (ftalocianina de zinco), sintetizado em nosso laboratório, foi estimado utilizando o método comparativo com base na constante de velocidade observada (k_{obs}). A partir dos dados experimentais, temos:

$$\Phi\Delta(\text{ZnPc}) \approx \Phi\Delta(\text{Azul de metileno}) \times (k_{\text{obs}}(\text{ZnPc}) / k_{\text{obs}}(\text{Azul de metileno}))$$

$$\Phi_{\Delta}(\text{ZnPc}) \approx 0,52 \times (0,00927 \text{ s}^{-1} / 7,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \approx 0,63 \pm 0,06$$

Essa estimativa sugere que a ZnPc, sintetizada em nosso laboratório, apresenta uma eficiência significativa na geração de oxigênio singlete, com um rendimento quântico de aproximadamente 0,63. Este valor é superior ao rendimento quântico do Azul de metileno, um fotossensibilizante bem-estabelecido na literatura, que possui $\Phi\Delta$ de aproximadamente 0,52 em DMSO (dimetilsulfóxido)(178), (179), (180).

A constante de velocidade observada (k_{obs}) de $0,00927\text{ s}^{-1}$ para a ZnPc indica uma cinética reacional rápida e robusta quando comparada ao valor de k_{obs} de $7,7 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ para o azul de metileno (181), representando um aumento de aproximadamente 20% na velocidade de reação.

Os resultados cinéticos indicam que a ZnPc é um fotossensibilizante altamente eficiente, com uma reação rápida e consistente com o DPBF, um marcador específico de oxigênio singlete. A estimativa do rendimento quântico de 0,63, apesar de ser aproximada, aponta para uma eficiência notável superior aos padrões estabelecidos, o que reforça significativamente o potencial da ZnPc em aplicações clínicas de terapias fotodinâmicas.

A cinética de primeira ordem rigorosamente seguida ($R^2 = 0,9914$) confirma o mecanismo Tipo II predominante, característico da transferência de energia do estado triplete do fotossensibilizante para o oxigênio molecular, resultando na formação eficiente de oxigênio singlete. O tempo de meia-vida calculado de 1,25 minutos ($\ln(2)/0,556 = 1,25\text{ min}$) demonstra a capacidade de resposta rápida do sistema, característica desejável para aplicações terapêuticas onde a produção eficiente e controlada de espécies reativas de oxigênio é fundamental para a eficácia do tratamento.

5.9.2.2. Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – (SUB-1)

A análise espectrofotométrica UV-Vis evidencia que o nanomaterial SUB-1, composto por ftalocianina de zinco encapsulada em nanopartículas de magnetita-sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), mantém sua capacidade fotossensibilizante mesmo após o encapsulamento. Os espectros (figura 64) indicam uma redução progressiva da absorbância do DPBF em 417 nm, partindo de 1,15 unidades no tempo inicial e atingindo valores de 0,862, 0,323 e 0,217 unidades após 2, 4 e 6 minutos de

irradiação, respectivamente, correspondendo a reduções aparentes de aproximadamente 25%, 72% e 81%. Contudo, é importante destacar que a partir do tempo 2 minutos observa-se um aumento significativo da linha de base espectral, e no tempo 6 minutos a banda característica do DPBF em 417 nm encontra-se praticamente ausente, indicando degradação completa da sonda química. O valor residual de absorvância (0,217) é predominantemente atribuído ao espalhamento de luz pelas nanopartículas remanescentes em suspensão. Esta cinética controlada, mais lenta em comparação com a ftalocianina livre, apresenta-se como uma vantagem significativa para aplicações terapêuticas que demandam uma liberação sustentada e controlada do fotossensibilizante.

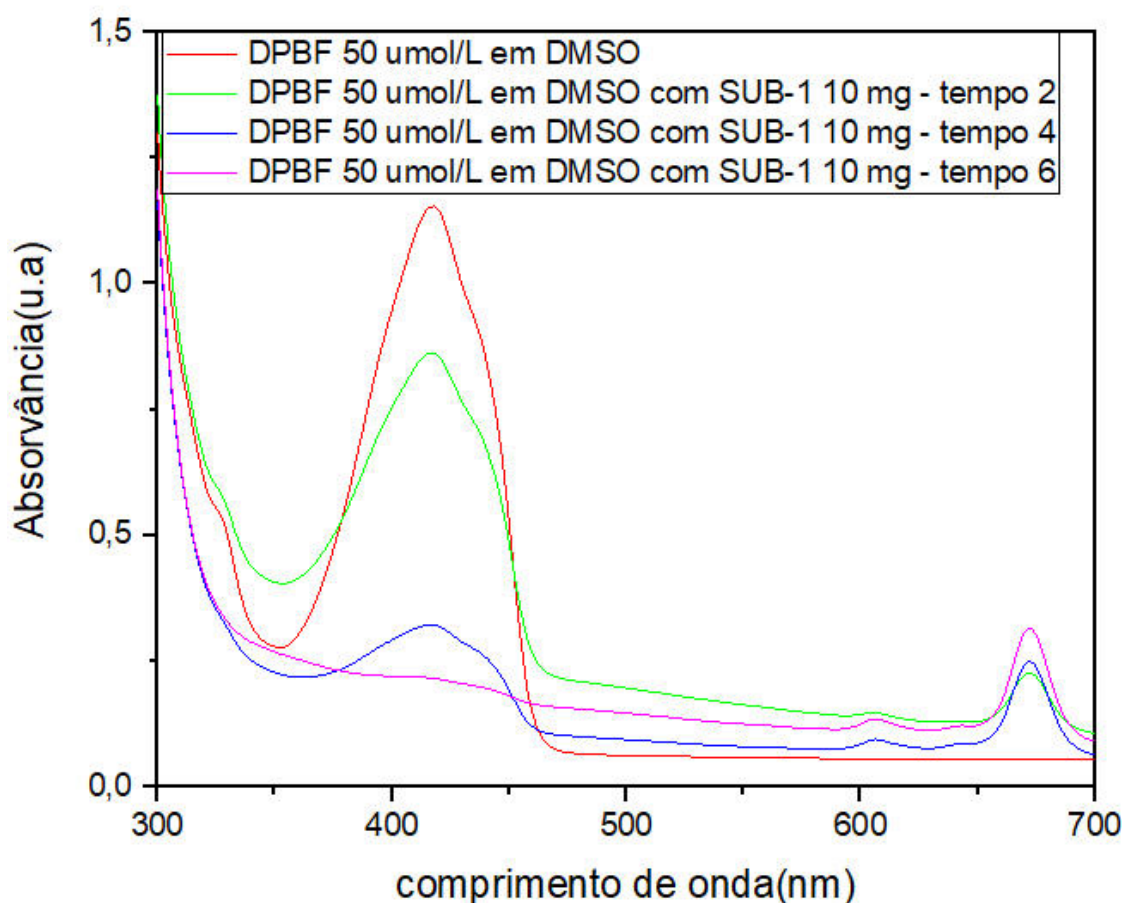
O aumento progressivo da linha de base espectral na presença do SUB-1 ao longo do tempo é atribuído ao espalhamento de luz pelas nanopartículas em suspensão e à absorção intrínseca do núcleo de magnetita. Este fenômeno torna-se mais pronunciado nos tempos mais prolongados, mascarando parcialmente a real extensão da degradação do DPBF. A excelente dispersibilidade do nanomaterial em DMSO, ilustrada pela coloração marrom homogênea da solução, confirma a distribuição uniforme das partículas e maximiza o contato para a reação fotoquímica eficiente.

A funcionalidade magnética do nanomaterial é comprovada pela separação eficiente das nanopartículas mediante a aplicação de um campo magnético externo como mostrado na figura 65, resultando na clarificação completa da solução sobrenadante. Este processo valida que as alterações espectrais observadas são decorrentes da presença das nanopartículas em suspensão. O aumento da linha de base ao longo do experimento, particularmente evidente nos tempos 4 e 6 minutos, demonstra que resquícios de nanopartículas permanecem dispersos no meio. Assim, um tempo de contato mais prolongado com o campo magnético externo seria necessário para a remoção completa das partículas remanescentes e consequente normalização da linha de base espectral. A preservação do mecanismo de degradação do DPBF, evidenciada pela diminuição consistente da banda em 417 nm, reforça a especificidade da reação fotoquímica via mecanismo Tipo II, sem a formação de produtos secundários ou interferências químicas significativas.

A capacidade de recuperação magnética do SUB-1 após uso representa uma vantagem prática substancial, facilitando a reutilização do material e minimizando impactos ambientais. Estes resultados validam o SUB-1 como um

nanofotossensibilizante magnético eficiente, integrando propriedades de direcionamento, fotossensibilização e recuperabilidade em um único sistema. Tal integração abre perspectivas promissoras para aplicações em terapia fotodinâmica direcionada, onde o controle espacial e temporal da atividade fotossensibilizante é fundamental para maximizar a eficácia terapêutica e minimizar efeitos colaterais sistêmicos. A análise combinada dos espectros e das imagens do nanomaterial em solução reforça a viabilidade do SUB-1 para aplicações clínicas e ambientais, destacando seu potencial como uma plataforma teranóstica inovadora.

Figura 64. Espectros de absorção UV-Vis demonstrando a degradação fotoquímica do DPBF mediada pelo nanomaterial SUB-1.



Fonte: Produzido no software Origin.

Figura 65. Demonstração das propriedades magnéticas e de dispersibilidade do nanomaterial SUB-1. Soluções contendo DPBF 50 μM em DMSO com adição de 10 mg do nanomaterial SUB-1 (ftalocianina de zinco encapsulada em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). (A) Solução sem aplicação de campo magnético externo: coloração marrom homogênea evidenciando excelente dispersibilidade das nanopartículas no meio, garantindo distribuição uniforme e máximo contato para reações fotoquímicas. (B) Solução após

aplicação de campo magnético externo com ímã de neodímio: clarificação significativa do sobrenadante devido à separação magnética eficiente das nanopartículas, que migram para a interface sólido-líquido.



Fonte: elaboração própria.

6. CONCLUSÃO

O trabalho em questão conseguiu, com sucesso, sintetizar a ftalocianina de zinco (ZnPc) e incorporá-la em um suporte com núcleo magnético de magnetita e casca de sílica mesoporosa. O objetivo era criar um nanomaterial funcionalizado que combinasse propriedades fotoativas, estruturais e magnéticas. A estratégia de encapsulamento se mostrou eficiente, preservando a integridade do fotossensibilizador e melhorando sua estabilidade e dispersão em líquidos, o que é crucial para manter a eficiência fotodinâmica das ftalocianinas.

Análises, como WDXRF e EDS, confirmaram a presença de zinco na amostra encapsulada (SUB-1), evidenciando a efetiva incorporação da ftalocianina nos poros da sílica. A difração de raios X indicou que a estrutura cristalina da magnetita permaneceu intacta após o recobrimento e a inserção do fotossensibilizador, apesar de uma redução no tamanho dos cristalitos. As micrografias de MEV revelaram partículas esféricas bem distribuídas, com morfologia típica de sistemas núcleo-casca bem-sucedidos.

Os resultados fotoquímicos foram bastante promissores. O material SUB-1 gerou oxigênio singlete com eficiência cerca de três vezes maior que a ftalocianina de zinco livre, destacando os benefícios da imobilização na matriz de sílica mesoporosa. Além disso, a análise de degradação do DPBF mostrou que o nanomaterial manteve sua capacidade fotossensibilizadora, com rendimento quântico superior ao de fotossensibilizadores tradicionais, como o azul de metileno.

Tais constatações possuem implicações significativas tanto na área biomédica, especialmente em terapias fotodinâmicas para tratamento de tumores e infecções, quanto em aplicações ambientais, como nos Processos Oxidativos Avançados (POAs) para degradação de contaminantes orgânicos. A estabilidade, a capacidade de reutilização e a seletividade do nanomaterial o posicionam como uma alternativa viável e superior aos fotossensibilizadores livres em solução.

Em termos de perspectivas, sugere-se a funcionalização desses nanocompósitos com moléculas direcionadoras biológicas, visando aumentar a seletividade em tecidos tumorais, e a investigação de plataformas de ativação controlada por múltiplos estímulos, como luz, pH, enzimas ou calor. Estudos que integrem esses fotossensibilizadores com terapias combinadas, como imunoterapia e liberação

controlada de medicamentos, podem ampliar ainda mais o impacto desse material na nanotecnologia aplicada à saúde.

Em resumo, o desenvolvimento de estruturas porosas de sílica funcionalizadas com ftalocianina de zinco resultou em um sistema altamente estável, eficiente e versátil. Essas características reforçam a importância deste trabalho como uma contribuição significativa para o avanço dos materiais fotossensibilizadores encapsulados, estabelecendo uma base sólida para o contínuo aprimoramento de tecnologias em áreas como fotônica, biomédica e ambiental.

REFERÊNCIAS

- [1] PEDERGNANA, A. et al. Mummified Tissues. Em: **Encyclopedia of Archaeology (Second Edition)**. [s.l.] Elsevier, 2024. p. 941–948.
- [2] DESSAUER, R.; PARIS, J. P. Photochromism. Em: NOYES, W. A.; HAMMOND, G. S.; PITTS, J. N. (Eds.). **Advances in Photochemistry**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 1963. v. 1p. 275–321.
- [3] ROTH, H. D. The Beginnings of Organic Photochemistry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 28, n. 9, p. 1193–1207, set. 1989.
- [4] SOUZA, C. T. E. **No tempo da pose: uma genealogia das figuras de aceleração do tempo em tecnologias fotossensíveis do século XIX**. Doutorado em comunicação—[s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- [5] PERES, M. R. **The Focal encyclopedia of photography: digital imaging, theory and applications, history and science**. 4th ed ed. Oxford Paris: Focal press, 2007.
- [6] **Johann Heinrich Schulze**. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Johann_Heinrich_Schulze>. Acesso em: 27 jul. 2025.
- [7] ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry**. New Delhi: Wiley, 1978.
- [8] ROTH, H. D. Twentieth century developments in photochemistry. Brief historical sketches. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 395–403, 1 jan. 2001.
- [9] SCULLY, M. O.; SARGENT, M. The concept of the photon. **Physics Today**, v. 25, n. 3, p. 38–47, 1 mar. 1972.
- [10] MOHAMADPOUR, F.; AMANI, A. M. Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. **RSC Advances**, v. 14, n. 29, p. 20609–20645, 2024.
- [11] GAO, C. et al. Heterogeneous Single-Atom Photocatalysts: Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 21, p. 12175–12216, 11 nov. 2020.
- [12] ZHU, W. F. et al. Photochemistry in Medicinal Chemistry and Chemical Biology. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 4322–4345, 28 mar. 2024.
- [13] GOMER, C. J. et al. Properties and Applications of Photodynamic Therapy. **Radiation Research**, v. 120, n. 1, p. 1, out. 1989.
- [14] PASS, H. I. Photodynamic Therapy in Oncology: Mechanisms and Clinical Use. **JNCI Journal of the National Cancer Institute**, v. 85, n. 6, p. 443–456, 17 mar. 1993.

- [15] VIA, L.; MAGNO, S. Photochemotherapy in the Treatment of Cancer. **Current Medicinal Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 1405–1418, 1 out. 2001.
- [16] PHAM, T. C. et al. Recent Strategies to Develop Innovative Photosensitizers for Enhanced Photodynamic Therapy. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 21, p. 13454–13619, 10 nov. 2021.
- [17] LAN, M. et al. Photosensitizers for Photodynamic Therapy. **Advanced Healthcare Materials**, v. 8, n. 13, p. 1900132, jul. 2019.
- [18] IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 1 mar. 2013.
- [19] AL-NUAIM, M. A.; ALWASITI, A. A.; SHNAIN, Z. Y. The photocatalytic process in the treatment of polluted water. **Chemical Papers**, v. 77, n. 2, p. 677–701, fev. 2023.
- [20] AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311–330, mar. 2011.
- [21] SHON, J.-H.; TEETS, T. S. Molecular Photosensitizers in Energy Research and Catalysis: Design Principles and Recent Developments. **ACS Energy Letters**, v. 4, n. 2, p. 558–566, 8 fev. 2019.
- [22] ZHAO, X. et al. Recent progress in photosensitizers for overcoming the challenges of photodynamic therapy: from molecular design to application. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 6, p. 4185–4219, 2021.
- [23] ZHAO, J. et al. Triplet photosensitizers: from molecular design to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5323, 2013.
- [24] ALMEIDA-MARRERO, V. et al. Porphyrinoid biohybrid materials as an emerging toolbox for biomedical light management. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 19, p. 7369–7400, 2018.
- [25] CHEN, J. et al. Advances in nanomaterials for photodynamic therapy applications: Status and challenges. **Biomaterials**, v. 237, p. 119827, abr. 2020.
- [26] LIM, C.-K. et al. Nanophotosensitizers toward advanced photodynamic therapy of Cancer. **Cancer Letters**, v. 334, n. 2, p. 176–187, jul. 2013.
- [27] KOU, J. et al. Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 3, p. 1445–1514, 8 fev. 2017.
- [28] **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 24 jun. 2025.
- [29] CORREIA, J. H. et al. Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 9, p. 1332, 25 ago. 2021.

- [30] DANIELL, M. D.; HILL, J. S. A HISTORY OF PHOTODYNAMIC THERAPY. **Australian and New Zealand Journal of Surgery**, v. 61, n. 5, p. 340–348, maio 1991.
- [31] MITTON, D.; ACKROYD, R. A brief overview of photodynamic therapy in Europe. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 5, n. 2, p. 103–111, jun. 2008.
- [32] ACKROYD, R. et al. The History of Photodetection and Photodynamic Therapy. **Photochemistry and Photobiology**, v. 74, n. 5, p. 656–669, 1 maio 2007.
- [33] LEE, C.-N. et al. Daylight Photodynamic Therapy: An Update. **Molecules**, v. 25, n. 21, p. 5195, 8 nov. 2020.
- [34] CAI, Y. et al. Phototherapy in cancer treatment: strategies and challenges. **Signal Transduction and Targeted Therapy**, v. 10, n. 1, p. 115, 2 abr. 2025.
- [35] GOUNDEN, D.; NOMBONA, N.; VAN ZYL, W. E. Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 420, p. 213359, out. 2020.
- [36] DEBELE, T.; PENG, S.; TSAI, H.-C. Drug Carrier for Photodynamic Cancer Therapy. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 9, p. 22094–22136, 14 set. 2015.
- [37] YUE, Y. et al. Optimizing Photosensitizers with Type I and Type II ROS Generation Through Modulating Triplet Lifetime and Intersystem Crossing Efficiency. **Advanced Functional Materials**, v. 35, n. 5, p. 2414542, jan. 2025.
- [38] BACELLAR, I. et al. Photodynamic Efficiency: From Molecular Photochemistry to Cell Death. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 9, p. 20523–20559, 31 ago. 2015.
- [39] GARCIA-DIAZ, M.; HUANG, Y.-Y.; HAMBLIN, M. R. Use of fluorescent probes for ROS to tease apart Type I and Type II photochemical pathways in photodynamic therapy. **Methods**, v. 109, p. 158–166, out. 2016.
- [40] CUI, S. et al. Singlet Oxygen in Photodynamic Therapy. **Pharmaceuticals**, v. 17, n. 10, p. 1274, 26 set. 2024.
- [41] LI, M. et al. From Low to No O₂ -Dependent Hypoxia Photodynamic Therapy (hPDT): A New Perspective. **Accounts of Chemical Research**, v. 55, n. 22, p. 3253–3264, 15 nov. 2022.
- [42] XIANG, M. et al. A Review of Light Sources and Enhanced Targeting for Photodynamic Therapy. **Current Medicinal Chemistry**, v. 28, n. 31, p. 6437–6457, set. 2021.

- [43] ALGORRI, J. F. et al. Light Technology for Efficient and Effective Photodynamic Therapy: A Critical Review. **Cancers**, v. 13, n. 14, p. 3484, 13 jul. 2021.
- [44] KIM, M. M.; DARAFSHEH, A. Light Sources and Dosimetry Techniques for Photodynamic Therapy. **Photochemistry and Photobiology**, v. 96, n. 2, p. 280–294, mar. 2020.
- [45] AGOSTINIS, P. et al. Photodynamic therapy of cancer: An update. **CA: A Cancer Journal for Clinicians**, v. 61, n. 4, p. 250–281, jul. 2011.
- [46] NGUYEN, M.; SANDHU, S.; SIVAMANI, R. <p>Clinical utility of daylight photodynamic therapy in the treatment of actinic keratosis – a review of the literature</p>. **Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology**, v. Volume 12, p. 427–435, jun. 2019.
- [47] MORTON, C. A.; BRAATHEN, L. R. Daylight Photodynamic Therapy for Actinic Keratoses. **American Journal of Clinical Dermatology**, v. 19, n. 5, p. 647–656, out. 2018.
- [48] CASTANO, A. P.; DEMIDOVA, T. N.; HAMBLIN, M. R. Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry and cellular localization. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 1, n. 4, p. 279–293, dez. 2004.
- [49] ALLISON, R. R.; SIBATA, C. H. Oncologic photodynamic therapy photosensitizers: A clinical review. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 7, n. 2, p. 61–75, jun. 2010.
- [50] QIAN, H. S. et al. Mesoporous-Silica-Coated Up-Conversion Fluorescent Nanoparticles for Photodynamic Therapy. **Small**, v. 5, n. 20, p. 2285–2290, 16 out. 2009.
- [51] BI, S. et al. NIR-II Responsive Upconversion Nanoprobe with Simultaneously Enhanced Single-Band Red Luminescence and Phase/Size Control for Bioimaging and Photodynamic Therapy. **Advanced Materials**, v. 35, n. 7, fev. 2023.
- [52] HOU, Z. et al. UV-Emitting Upconversion-Based TiO₂ Photosensitizing Nanoplatfrom: Near-Infrared Light Mediated *in Vivo* Photodynamic Therapy via Mitochondria-Involved Apoptosis Pathway. **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 2584–2599, 24 mar. 2015.
- [53] SIVASUBRAMANIAN, M.; CHUANG, Y. C.; LO, L.-W. Evolution of Nanoparticle-Mediated Photodynamic Therapy: From Superficial to Deep-Seated Cancers. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 520, 31 jan. 2019.
- [54] WEI, F. et al. Oxygen self-sufficient photodynamic therapy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 432, p. 213714, abr. 2021.

- [55] FAN, W.; HUANG, P.; CHEN, X. Overcoming the Achilles' heel of photodynamic therapy. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 23, p. 6488–6519, 2016.
- [56] WU, W. et al. Polymerization-Enhanced Photosensitization. **Chem**, v. 4, n. 8, p. 1937–1951, ago. 2018.
- [57] RONSEIN, G. E. et al. Oxidação de proteínas por oxigênio singleto: mecanismos de dano, estratégias para detecção e implicações biológicas. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 563–568, jun. 2006.
- [58] MUROTOMI, K. et al. Significance of Singlet Oxygen Molecule in Pathologies. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 3, p. 2739, 1 fev. 2023.
- [59] CHEN, G. et al. A discussion on the possible involvement of singlet oxygen in oxygen electrocatalysis. **Journal of Physics: Energy**, v. 3, n. 3, p. 031004, 1 jul. 2021.
- [60] PRZYGODA, M. et al. Cellular Mechanisms of Singlet Oxygen in Photodynamic Therapy. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 23, p. 16890, 29 nov. 2023.
- [61] GUNDUZ, H.; KOLEMEN, S.; AKKAYA, E. U. Singlet oxygen probes: Diversity in signal generation mechanisms yields a larger color palette. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 429, p. 213641, fev. 2021.
- [62] PIERLOT, C.; NARDELLO-RATAJ, V.; AUBRY, J. Simultaneous Determination of the Chemical (k_r) and the Physical (k_q) Quenching Rate Constants of Singlet Oxygen in Aqueous Solution by the Chemiluminescence-quenching Method[†]. **Photochemistry and Photobiology**, v. 97, n. 6, p. 1343–1352, nov. 2021.
- [63] THANGUDU, S.; SU, C.-H. Peroxidase Mimetic Nanozymes in Cancer Phototherapy: Progress and Perspectives. **Biomolecules**, v. 11, n. 7, p. 1015, 11 jul. 2021.
- [64] SAHU, A.; KWON, I.; TAE, G. Improving cancer therapy through the nanomaterials-assisted alleviation of hypoxia. **Biomaterials**, v. 228, p. 119578, jan. 2020.
- [65] ONG, Y. H. et al. Blood Flow Measurements Enable Optimization of Light Delivery for Personalized Photodynamic Therapy. **Cancers**, v. 12, n. 6, p. 1584, 15 jun. 2020.
- [66] SHEN, Z. et al. Strategies to improve photodynamic therapy efficacy by relieving the tumor hypoxia environment. **NPG Asia Materials**, v. 13, n. 1, dez. 2021.
- [67] WAN, Y. et al. Conquering the Hypoxia Limitation for Photodynamic Therapy. **Advanced Materials**, v. 33, n. 48, dez. 2021.

- [68] YANG, Z. et al. Defeating relapsed and refractory malignancies through a nano-enabled mitochondria-mediated respiratory inhibition and damage pathway. **Biomaterials**, v. 229, p. 119580, jan. 2020.
- [69] ABRAHAMSE, H.; HAMBLIN, M. R. New photosensitizers for photodynamic therapy. **Biochemical Journal**, v. 473, n. 4, p. 347–364, 15 fev. 2016.
- [70] CHANNABASAVANA HUNDI PUTTANINGAIAH, K. P.; HUR, J. Opportunities and challenges of metal phthalocyanines composites in photodynamic therapy as photosensitizers: A comprehensive review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 170, p. 113491, dez. 2024.
- [71] TAHOUN, M. et al. Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals. **RSC Advances**, v. 11, n. 13, p. 7552–7563, 2021.
- [72] RAK, J. et al. Advances in Liposome-Encapsulated Phthalocyanines for Photodynamic Therapy. **Life**, v. 13, n. 2, p. 305, 21 jan. 2023.
- [73] Tailoring the Photophysical Signatures of BODIPY Dyes: Toward Fluorescence Standards across the Visible Spectral Region. Em: LLANO, R. S. et al. (Eds.). **Photochemistry and Photophysics - Fundamentals to Applications**. [s.l.] InTech, 2018.
- [74] BASKARAN, R.; LEE, J.; YANG, S.-G. Clinical development of photodynamic agents and therapeutic applications. **Biomaterials Research**, v. 22, n. 1, 6 dez. 2018.
- [75] ZHANG, J. et al. An updated overview on the development of new photosensitizers for anticancer photodynamic therapy. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 8, n. 2, p. 137–146, mar. 2018.
- [76] AEBISHER, D. et al. Photodynamic Therapy in the Treatment of Cancer—The Selection of Synthetic Photosensitizers. **Pharmaceuticals**, v. 17, n. 7, p. 932, 11 jul. 2024.
- [77] ZHENG, B.-D. et al. Phthalocyanines as contrast agents for photothermal therapy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213548, jan. 2021.
- [78] LO, P.-C. et al. The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 4, p. 1041–1056, 2020.
- [79] MOREIRA, L. M. et al. Photodynamic Therapy: Porphyrins and Phthalocyanines as Photosensitizers. **Australian Journal of Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 741, 2008.
- [80] SAMROT, A. V. et al. A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100042, 2021.

- [81] CHEN, L. et al. Progress of Nanomaterials in Photodynamic Therapy Against Tumor. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 10, 31 maio 2022.
- [82] LUO, X. et al. One-pot synthesis of magnetite-loaded dual-mesoporous silica spheres for T₂-weighted magnetic resonance imaging and drug delivery. **RSC Advances**, v. 5, n. 50, p. 39719–39725, 2015.
- [83] GAO, Q. et al. A theranostic nanocomposite system based on radial mesoporous silica hybridized with Fe₃O₄ nanoparticles for targeted magnetic field responsive chemotherapy of breast cancer. **RSC Advances**, v. 8, n. 8, p. 4321–4328, 2018.
- [84] WANG, F. et al. Synthesis of magnetic, fluorescent and mesoporous core-shell-structured nanoparticles for imaging, targeting and photodynamic therapy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11244, 2011.
- [85] LI, G. et al. Advances in smart nanotechnology-supported photodynamic therapy for cancer. **Cell Death Discovery**, v. 10, n. 1, 11 nov. 2024.
- [86] AILIOAIE, L. M.; AILIOAIE, C.; LITSCHER, G. Fighting Cancer with Photodynamic Therapy and Nanotechnologies: Current Challenges and Future Directions. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 26, n. 7, p. 2969, 25 mar. 2025.
- [87] PARK, W. et al. Advanced smart-photosensitizers for more effective cancer treatment. **Biomaterials Science**, v. 6, n. 1, p. 79–90, 2018.
- [88] MOTAMEDI, M. et al. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation. **Chemosphere**, v. 296, p. 133688, jun. 2022.
- [89] FERNÁNDEZ, L. et al. Photodegradation of organic pollutants in water by immobilized porphyrins and phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 20, n. 01n04, p. 150–166, jan. 2016.
- [90] RASHEED, T. et al. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, p. 52–66, jan. 2019.
- [91] VINAYAGAM, V. et al. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes. **Environmental Research**, v. 240, p. 117500, jan. 2024.
- [92] DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.
- [93] Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Utilization of Hydroxyl Radical and Singlet Oxygen. Em: KRYSTYNIK, P. (Ed.). **Biochemistry**. [s.l.] IntechOpen, 2022.

- [94] XIE, Z.-H. et al. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs). **Chemical Engineering Journal**, v. 468, p. 143778, jul. 2023.
- [95] YANG, J.; ZHU, M.; DIONYSIOU, D. D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? **Water Research**, v. 189, p. 116627, fev. 2021.
- [96] JOSEPH, A.; VIJAYANANDAN, A. Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. **Inorganica Chimica Acta**, v. 545, p. 121284, jan. 2023.
- [97] LACOMBE, S.; PIGOT, T. Materials for selective photo-oxygenation vs. photocatalysis: preparation, properties and applications in environmental and health fields. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 6, p. 1571–1592, 2016.
- [98] Supporting Materials for Immobilisation of Nano-photocatalysts. Em: GOUTHAM, R. et al. (Eds.). **Environmental Chemistry for a Sustainable World**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 49–82.
- [99] WANG, L. et al. Some issues limiting photo(cata)lysis application in water pollutant control: A critical review from chemistry perspectives. **Water Research**, v. 174, p. 115605, maio 2020.
- [100] GAMELAS, S. R. D. et al. Advances in photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewaters: harnessing the power of phthalocyanines and phthalocyanine-containing materials. **RSC Advances**, v. 13, n. 48, p. 33957–33993, 2023.
- [101] SHEE, N. K.; KIM, H.-J. Porphyrin-Based Nanomaterials for the Photocatalytic Remediation of Wastewater: Recent Advances and Perspectives. **Molecules**, v. 29, n. 3, p. 611, 26 jan. 2024.
- [102] SHI, J. et al. Production of higher toxic intermediates of organic pollutants during chemical oxidation processes: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 104856, jul. 2023.
- [103] SAMY, M.; MENSAH, K.; GAR ALALM, M. A review on photodegradation mechanism of bio-resistant pollutants: Analytical methods, transformation products, and toxicity assessment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103151, out. 2022.
- [104] SATYAM, S.; PATRA, S. The Evolving Landscape of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Challenges and Recent Innovations. **Processes**, v. 13, n. 4, p. 987, 26 mar. 2025.
- [105] AHUJA, T.; BRIGHU, U.; SAXENA, K. Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103759, jul. 2023.

- [106] AHTASHAM IQBAL, M. et al. Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review. **Environmental Research**, v. 253, p. 118947, jul. 2024.
- [107] IYYAPPAN, J. et al. Critical review on wastewater treatment using photocatalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p. 100599, jun. 2024.
- [108] BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 40, n. 2, p. 2709–2714, mar. 1907.
- [109] WILSON, A. **Phthalocyanine - Molecule of the Month March 1996 [Archived version]**. figshare, , 2017. Disponível em: <https://figshare.com/articles/online_resource/Phthalocyanine_-_Molecule_of_the_Month_March_1996_Archived_version_/5469676>. Acesso em: 21 jul. 2025.
- [110] BOOTH, G. The History and Development of Phthalocyanine Chemistry. **CHIMIA**, v. 19, n. 5, p. 201, 31 maio 1965.
- [111] THOMAS, A. L. **Phthalocyanine Research and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2024.
- [112] DE DIESBACH, H.; VON DER WEID, E. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. **Helvetica Chimica Acta**, v. 10, n. 1, p. 886–888, jan. 1927.
- [113] LINSTED, R. P. 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 1016, 1934.
- [114] SCHMIDT, A. M.; CALVETE, M. J. F. Phthalocyanines: An Old Dog Can Still Have New (Photo)Tricks! **Molecules**, v. 26, n. 9, p. 2823, 10 maio 2021.
- [115] CRANSTON, R. R.; LESSARD, B. H. Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. **RSC Advances**, v. 11, n. 35, p. 21716–21737, 2021.
- [116] **Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis**. [s.l: s.n.].
- [117] LUKYANETS, E. A.; NEMYKIN, V. N. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 14, n. 01, p. 1–40, jan. 2010.
- [118] LI, R. et al. Electron-Donating or -Withdrawing Nature of Substituents Revealed by the Electrochemistry of Metal-Free Phthalocyanines. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 5, p. 2327–2334, 1 mar. 2006.

- [119] CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, v. 8, n. 2, p. 75–97, jan. 2008.
- [120] UENO, L. T. et al. Photophysics and spectroscopic properties of zinc phthalocyanine revisited using quantum chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2237–2247, dez. 2012.
- [121] GOUTERMAN, M.; WAGNIÈRE, G. H.; SNYDER, L. C. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 11, n. 1–6, p. 108–127, jan. 1963.
- [122] LIAO, M.-S. et al. Effects of Peripheral Substituents on the Electronic Structure and Properties of Unligated and Ligated Metal Phthalocyanines, Metal = Fe, Co, Zn. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 6, p. 1201–1210, 1 nov. 2005.
- [123] LIAO, M.-S. et al. Effects of Peripheral Substituents and Axial Ligands on the Electronic Structure and Properties of Iron Phthalocyanine. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 22, p. 7151–7161, 1 nov. 2004.
- [124] SAKAMOTO, K.; OHNO-OKUMURA, E. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 1127–1179, 28 ago. 2009.
- [125] ZANOTTI, G.; PALMERI, F.; RAGLIONE, V. Phthalocyanines Synthesis: A State-of-The-Art Review of Sustainable Approaches Through Green Chemistry Metrics. **Chemistry – A European Journal**, v. 30, n. 44, 6 ago. 2024.
- [126] DE LA TORRE, G.; CLAESSENS, C. G.; TORRES, T. Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2000, n. 16, p. 2821–2830, ago. 2000.
- [127] CHERNONOSOV, A. A. et al. Effect of Some Substituents Increasing the Solubility of Zn(II) and Al(III) Phthalocyanines on Their Photophysical Properties. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2014, p. 1–7, 2014.
- [128] HONG, S. H.; CHOI, Y. Mesoporous silica-based nanoplateforms for the delivery of photodynamic therapy agents. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 48, n. 1, p. 3–17, jan. 2018.
- [129] NADY, D. et al. Recent Innovations of Mesoporous Silica Nanoparticles Combined with Photodynamic Therapy for Improving Cancer Treatment. **Pharmaceutics**, v. 16, n. 1, p. 14, 20 dez. 2023.
- [130] XU, Q. et al. Recent trends of mesoporous silica-based nanoplateforms for nanodynamic therapies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 469, p. 214687, out. 2022.
- [131] KAZEMZADEH, P. et al. Structure-Property Relationship for Different Mesoporous Silica Nanoparticles and its Drug Delivery Applications: A Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 14 mar. 2022.

- [132] AHMADI, F. et al. A review on the latest developments of mesoporous silica nanoparticles as a promising platform for diagnosis and treatment of cancer. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 625, p. 122099, set. 2022.
- [133] BALIŚ, A. et al. Author Correction: Water-dispersable photoreactors based on core–shell mesoporous silica particles. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, 5 jun. 2024.
- [134] NICULESCU, A.-G.; GRUMEZESCU, A. M. Photodynamic Therapy—An Up-to-Date Review. **Applied Sciences**, v. 11, n. 8, p. 3626, 17 abr. 2021.
- [135] WANG, H. et al. Recent advances on silica-based nanostructures in photocatalysis. **Science China Materials**, v. 63, n. 11, p. 2189–2205, nov. 2020.
- [136] VIVERO-ESCOTO, J.; ELNAGHEEB, M. Mesoporous Silica Nanoparticles Loaded with Cisplatin and Phthalocyanine for Combination Chemotherapy and Photodynamic Therapy in vitro. **Nanomaterials**, v. 5, n. 4, p. 2302–2316, 16 dez. 2015.
- [137] SZYMCZAK, J.; KRYJEWSKI, M. Porphyrins and Phthalocyanines on Solid-State Mesoporous Matrices as Catalysts in Oxidation Reactions. **Materials**, v. 15, n. 7, p. 2532, 30 mar. 2022.
- [138] WONG, R. C. H. et al. Encapsulating pH-Responsive Doxorubicin–Phthalocyanine Conjugates in Mesoporous Silica Nanoparticles for Combined Photodynamic Therapy and Controlled Chemotherapy. **Chemistry – A European Journal**, v. 23, n. 65, p. 16505–16515, 21 nov. 2017.
- [139] WONG, R. C. H. et al. pH-Responsive Dimeric Zinc(II) Phthalocyanine in Mesoporous Silica Nanoparticles as an Activatable Nanophotosensitizing System for Photodynamic Therapy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 28, p. 23487–23496, 19 jul. 2017.
- [140] GÖK, Y. et al. Preparation of Mesoporous Silica Nanostructure Functionalized With Hydrobenzoin Substituted Phthalocyanine and Its Catalytic Performance in Benzyl Alcohol Oxidation. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 39, n. 3, mar. 2025.
- [141] SILVA, M. et al. Zinc(II) phthalocyanines immobilized in mesoporous silica Al-MCM-41 and their applications in photocatalytic degradation of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 233–234, p. 79–88, set. 2012.
- [142] ZHANG, F. et al. Mesoporous Silica with Multiple Catalytic Functionalities. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 22, p. 3590–3597, 24 nov. 2008.
- [143] PIROUZMAND, M. et al. Immobilization of Cobalt Phthalocyanine and Tetrasulfophthalocyanine onto MCM-41 and MCM-48: Effect of Immobilization Method on Catalytic Activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2013.

- [144] BAIGORRIA, E. et al. Silica nanoparticles embedded with water insoluble phthalocyanines for the photoinactivation of microorganisms. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 23, p. 261–269, set. 2018.
- [145] RODRIGUES, J. M. M. et al. Phthalocyanine-Functionalized Magnetic Silica Nanoparticles as Anion Chemosensors. **Sensors**, v. 21, n. 5, p. 1632, 26 fev. 2021.
- [146] OLUBOWALE, O. H. et al. Multifunctional Nanoparticles of Porphyrins and Phthalocyanines: Review of Synthetic Strategies and Emerging Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 11, p. 12214–12229, 14 jun. 2024.
- [147] ZHANG, X.-F.; LI, X. The photostability and fluorescence properties of diphenylisobenzofuran. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 11, p. 2263–2266, nov. 2011.
- [148] ENTRADAS, T.; WALDRON, S.; VOLK, M. The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 204, p. 111787, mar. 2020.
- [149] WÖHRLE, D. Phthalocyanines: Properties and applications. Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim. Volume 1, 1989, 436 pp., ISBN 3-527-26955-X; Volume 2, 1993, 305 pp., DM 268, ISBN 3-527-89544-2. **Advanced Materials**, v. 5, n. 12, p. 942–943, dez. 1993.
- [150] SOROKIN, A. B. Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 10, p. 8152–8191, 9 out. 2013.
- [151] SENTHILARASU, S.; HAHN, Y. B.; LEE, S.-H. Structural analysis of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 4, p. 043512, 15 ago. 2007.
- [152] SENTHILARASU, S. et al. Effect of Temperature on Stacking Orientations of Zinc Phthalocyanine Thin Films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 10, p. 5414–5417, 1 out. 2008.
- [153] GUO, T. et al. A new polymorph of zinc-phthalocyanine and its optical properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 546, p. 125760, set. 2020.
- [154] BATES, J. B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: The basic principles and current applications of a rapidly expanding technique are reviewed. **Science**, v. 191, n. 4222, p. 31–37, 9 jan. 1976.
- [155] PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. Fifth edition ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2015.
- [156] TACKLEY, D. R.; DENT, G.; EWEN SMITH, W. IR and Raman assignments for zinc phthalocyanine from DFT calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 18, p. 3949–3955, 2000.

- [157] MURRAY, C. et al. Infra-red and Raman spectroscopy of free-base and zinc phthalocyanines isolated in matrices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 35, p. 10406, 2010.
- [158] SLOWING, I. et al. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers☆. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1278–1288, 17 ago. 2008.
- [159] PAYAMIFAR, S. et al. Magnetic mesoporous silica nanoparticles as advanced polymeric scaffolds for efficient cancer chemotherapy: recent progress and challenges. **RSC Advances**, v. 15, n. 20, p. 16050–16074, 2025.
- [160] LUC, N.-Q. et al. Density Function Theory calculation, and phthalonitrile process for a synthesis of single crystal zinc phthalocyanine. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 113, p. 105025, jul. 2020.
- [161] BERGMANN CP, P. P. Raman Spectroscopy of Iron Oxide of Nanoparticles (Fe₃O₄). **Journal of Material Science & Engineering**, v. 05, n. 01, 2015.
- [162] TESTA-ANTA, M. et al. Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 6, p. 2086–2103, 2019.
- [163] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174, n. 2, p. 424–430, set. 2003.
- [164] DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873–878, nov. 1997.
- [165] FAALIYAN, K. et al. Magnetite-silica nanoparticles with core-shell structure: single-step synthesis, characterization and magnetic behavior. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 88, n. 3, p. 609–617, dez. 2018.
- [166] MACKEOWN, N. B. **Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998.
- [167] OGUNSIPE, A.; CHEN, J.-Y.; NYOKONG, T. Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives—effects of substituents and solvents. **New J. Chem.**, v. 28, n. 7, p. 822–827, 2004.
- [168] LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 1 jun. 2008.
- [169] NYOKONG, T. Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 13–14, p. 1707–1722, jul. 2007.

- [170] ROY, I. et al. Ceramic-Based Nanoparticles Entrapping Water-Insoluble Photosensitizing Anticancer Drugs: A Novel Drug–Carrier System for Photodynamic Therapy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 26, p. 7860–7865, 1 jul. 2003.
- [171] DETTY, M. R.; GIBSON, S. L.; WAGNER, S. J. Current Clinical and Preclinical Photosensitizers for Use in Photodynamic Therapy. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 47, n. 16, p. 3897–3915, 1 jul. 2004.
- [172] SCHWEITZER, C.; SCHMIDT, R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 5, p. 1685–1758, 1 maio 2003.
- [173] OGILBY, P. R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3181, 2010.
- [174] GEORGE, B. P. et al. Fundamentals and applications of metal nanoparticle-enhanced singlet oxygen generation for improved cancer photodynamic therapy. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 964674, 22 jul. 2022.
- [175] DOLMANS, D. E. J. G. J.; FUKUMURA, D.; JAIN, R. K. Photodynamic therapy for cancer. **Nature Reviews Cancer**, v. 3, n. 5, p. 380–387, 1 maio 2003.
- [176] VIKAS, V. et al. Analysis of Singlet Oxygen Luminescence Generated By Protoporphyrin IX. **Antioxidants**, v. 14, n. 2, p. 176, 31 jan. 2025.
- [177] WANG, H. et al. A Novel Theranostic Nanoprobe for In Vivo Singlet Oxygen Detection and Real-Time Dose–Effect Relationship Monitoring in Photodynamic Therapy. **Small**, v. 15, n. 39, p. 1902185, set. 2019.
- [178] TOFFOLI, D. J. et al. **Enhancement on the Hypocrellin B Singlet Oxygen Generation Quantum Yield in the Presence of Rare Earth Ions**. AIP Conference Proceedings. **Anais...** Em: RIAO/OPTILAS 2007: 6TH IBERO-AMERICAN CONFERENCE ON OPTICS (RIO); 9TH LATIN-AMERICAN MEETING ON OPTICS, LASERS AND APPLICATIONS (OPTILAS). Campinas, São Paulo (Brazil): AIP, 2008. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/aip/acp/article/992/1/1207-1212/953601>>. Acesso em: 25 ago. 2025.
- [179] WILKINSON, F.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 22, n. 1, p. 113–262, 1 jan. 1993.
- [180] OLIVEIRA, G. **COMPLEXO HETEROLÉPTICO DE RUTÊNIO(II) ACOPLADO À BIOTINA ([Ru(BPYANTH)(BPY-BIOT)(DPPZ)](PF₆)₂): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS DE REATIVIDADE E ENSAIOS BIOLÓGICO**. Fortaleza: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2020.

[181] SOARES LIMA, T. et al. Nanoencapsulation of Methylene-Blue for Enhanced Skin Cancer Cell Phototoxicity and Cutaneous Penetration in Association with Sonophoresis. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 5, p. 1371, 29 abr. 2023.

APÊNDICE A – Dados da análise de por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF) da amostra SUB-0

SUB-0						
Browse... Calc. Condition... Calculate Print						
Sample : SUB-0 Date analyzed : 2025- 3-27 12:33						
Sample type : Oxide Powder Component type : Metal Matching library :						
Sample film corr. : Impurity corr. :						
Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
Al	0.0167	mass%	0.00866	Al-KA	0.0167	0.0096
Si	17.1948	mass%	0.02701	Si-KA	16.0791	9.8857
K	0.0952	mass%	0.01359	K -KA	0.1140	0.0548
Ca	0.0294	mass%	0.00271	Ca-KA	0.1606	0.0169
Cr	0.0361	mass%	0.00746	Cr-KA	0.0513	0.0207
Mn	0.3578	mass%	0.01128	Mn-KA	0.4757	0.2057
Fe	81.0899	mass%	0.03294	Fe-KA	146.3661	46.6205
Ni	0.0951	mass%	0.01459	Ni-KA	0.0870	0.0547
Cu	0.6115	mass%	0.01341	Cu-KA	0.6578	0.3516
Zn	0.4735	mass%	0.01092	Zn-KA	0.7962	0.2722

APÊNDICE B – Dados da análise de por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF) da amostra SUB-1

SUB-1

Browse...

Calc. Condition...

Calculate

Print

Sample : SUB-1

Date analyzed : 2025- 7- 3 15:57

Sample type : Metal & Alloy

Component type : Metal

Matching library :

Sample film corr. : P.P.Film

Impurity corr. :

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
Al	0.0588	mass%	0.01093	Al-KA	0.0261	0.0237
Si	27.0473	mass%	0.03021	Si-KA	13.2464	10.9281
Cl	0.0637	mass%	0.00491	Cl-KA	0.1028	0.0258
K	0.1273	mass%	0.01450	K -KA	0.1021	0.0514
Ca	0.0367	mass%	0.00362	Ca-KA	0.1726	0.0148
Mn	0.3080	mass%	0.01246	Mn-KA	0.2735	0.1244
Fe	70.1461	mass%	0.02850	Fe-KA	88.1189	28.3417
Cu	0.5838	mass%	0.01653	Cu-KA	0.4870	0.2359
Zn	0.9200	mass%	0.00982	Zn-KA	1.2017	0.3717
Mo	0.1828	mass%	0.00944	Mo-KA	1.0846	0.0738
Ag	0.5257	mass%	0.03551	Ag-KA	0.9873	0.2124

APÊNDICE C – Microscopia Eletrônica de varredura SUB-0 nanopartículas de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Figura 66. Imagem MEV - SUB-0 1000x

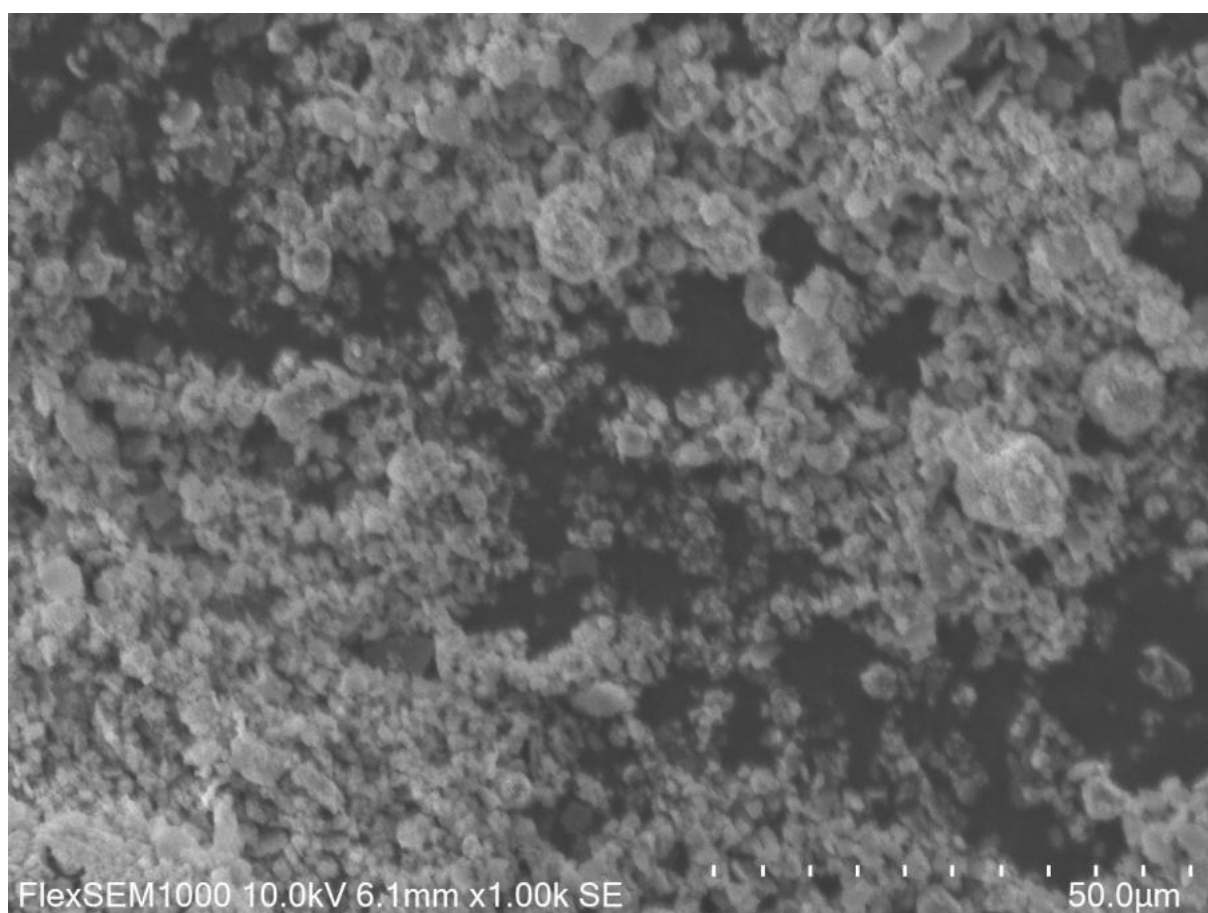


Figura 67. Imagem MEV - SUB-0 2000x

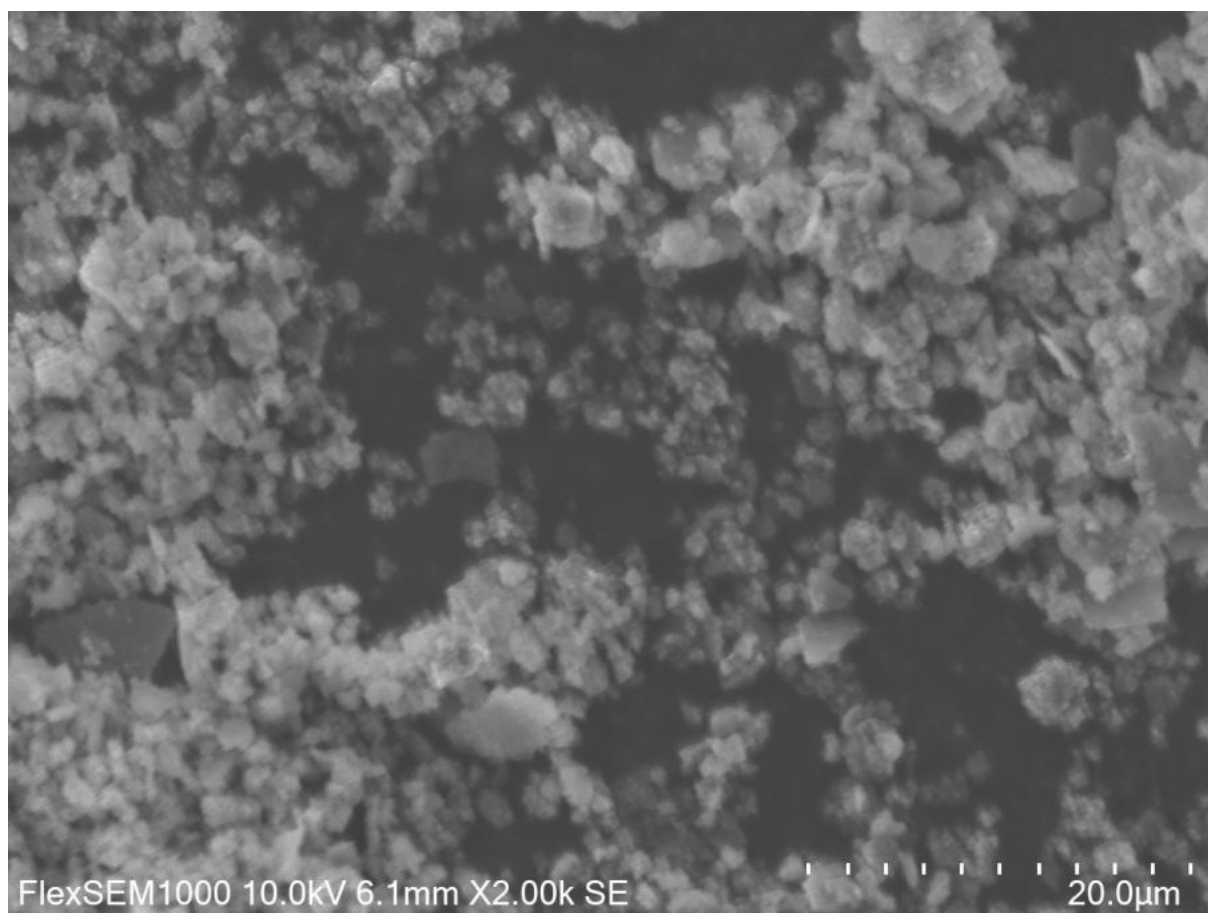


Figura 68. Imagem MEV - SUB-0 3000x

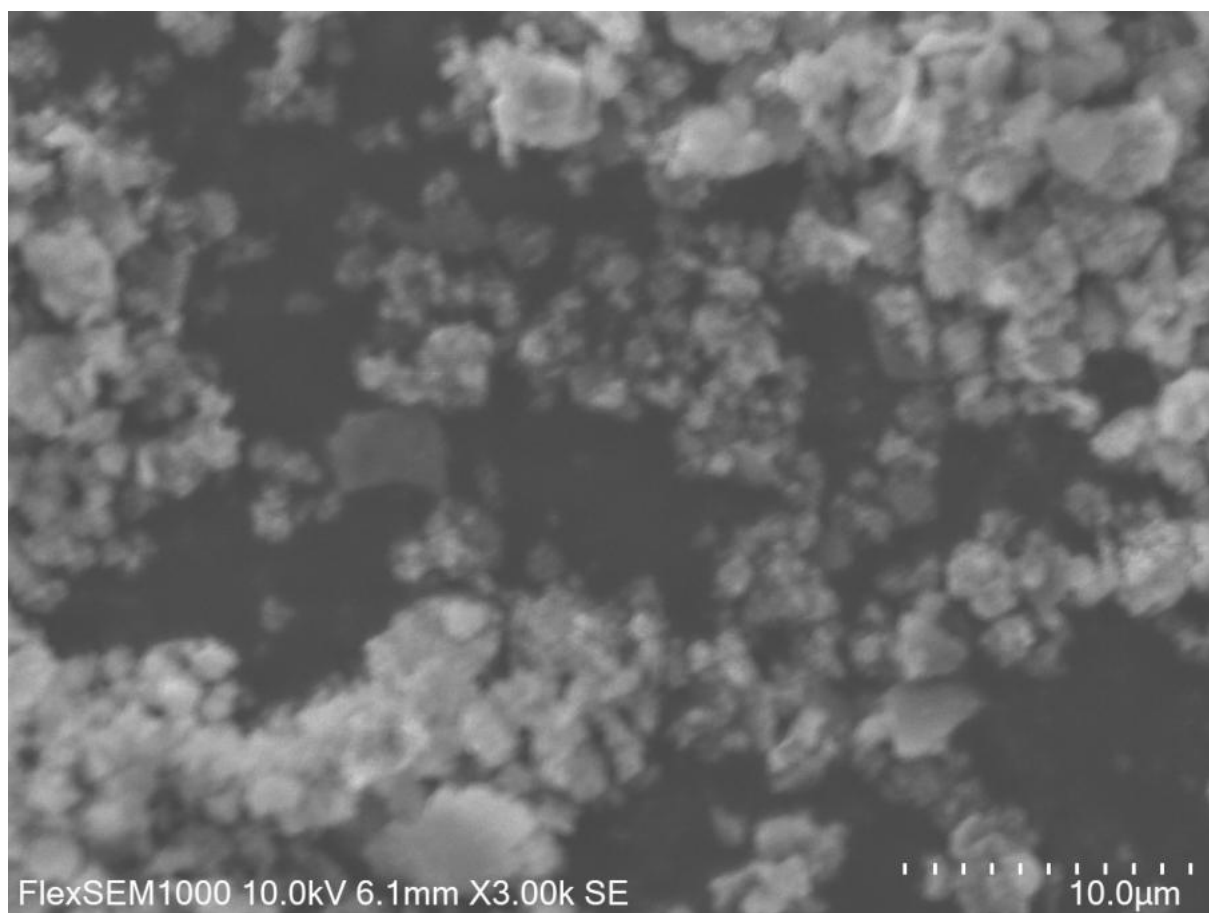
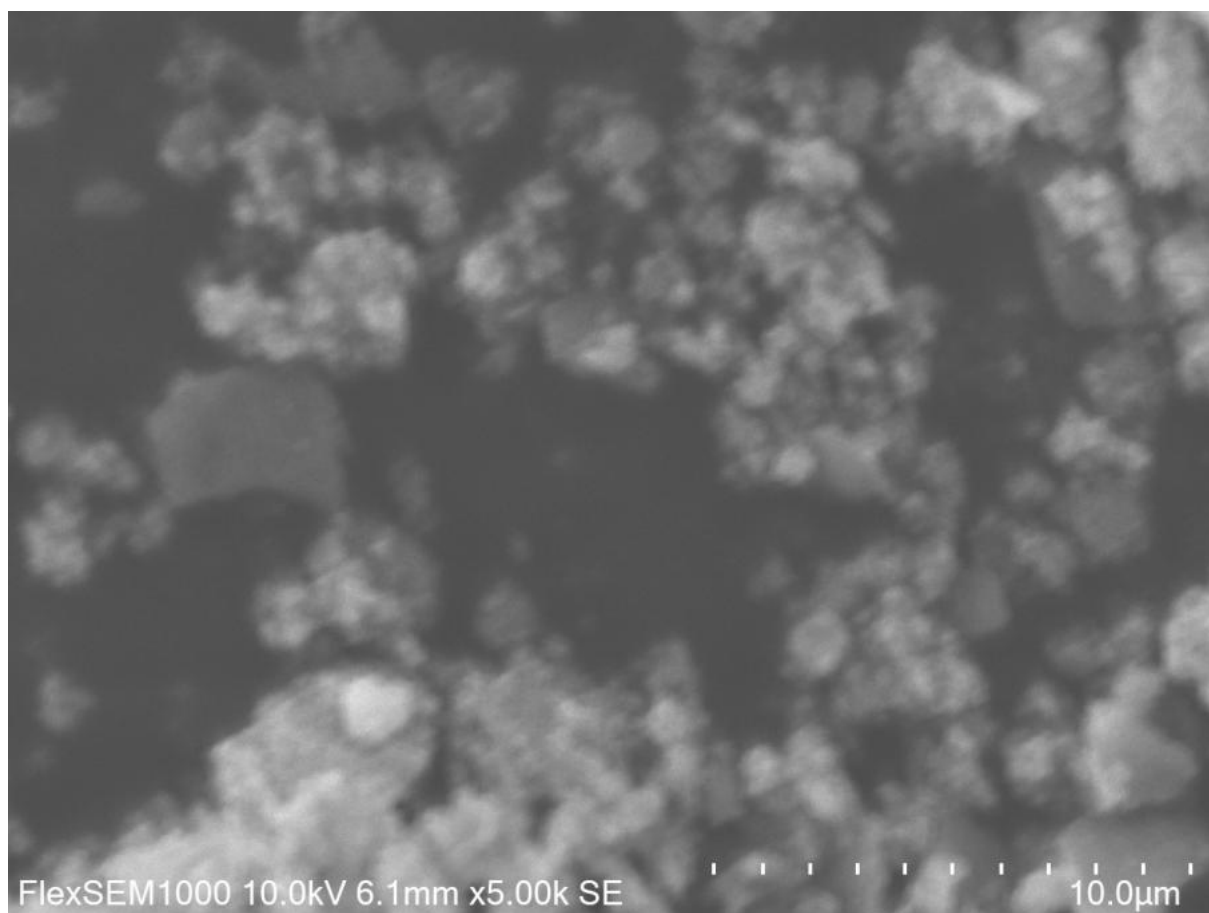


Figura 69. Imagem MEV - SUB-0 5000x



**APÊNDICE D – Microscopia Eletrônica de varredura SUB-
1($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{:ZnPc}$) Ftalocianina de zinco encapsulada nos poros da
nanopartícula de magnetita-sílica com estrutura núcleo-casca**

Figura 70. Imagem MEV - SUB-1 500x

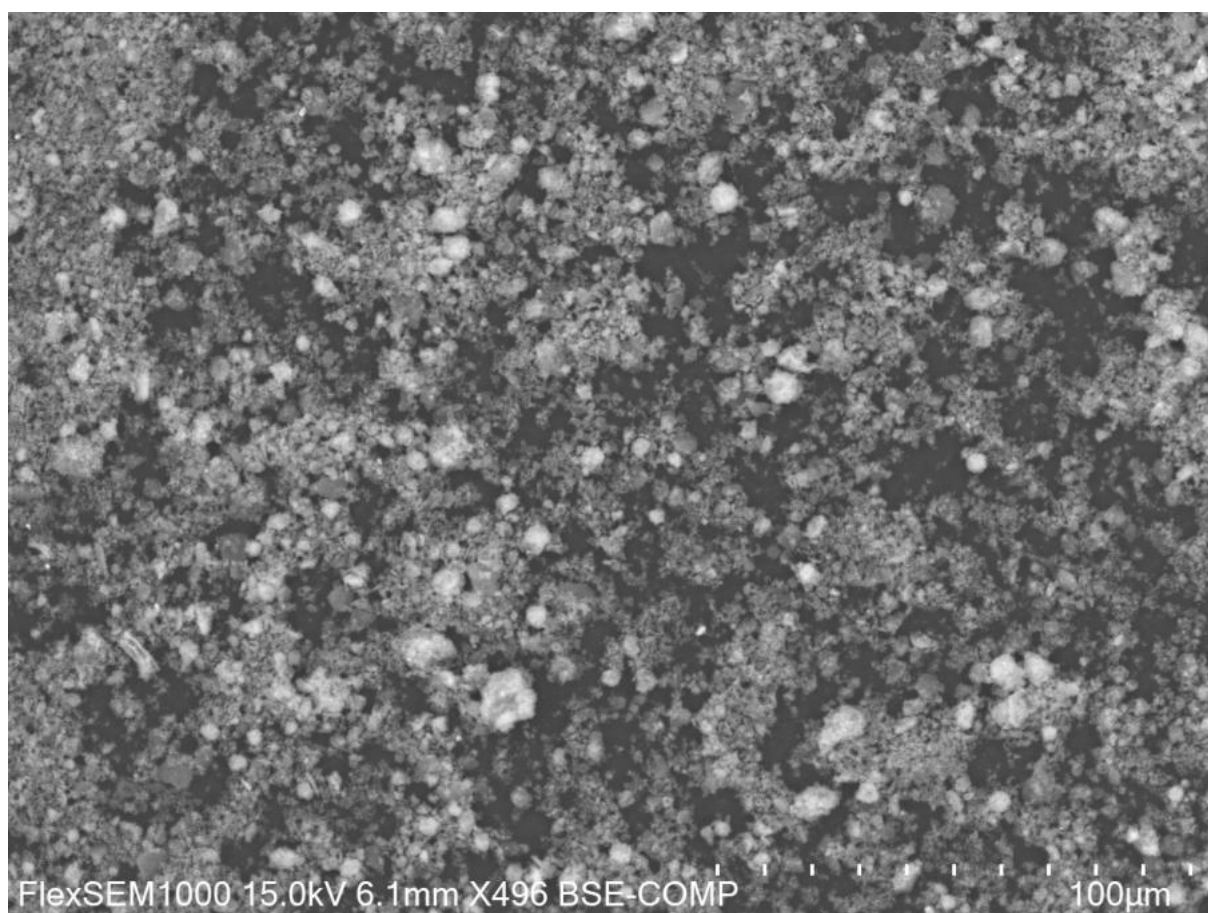


Figura 71. Imagem MEV - SUB-1 1000x

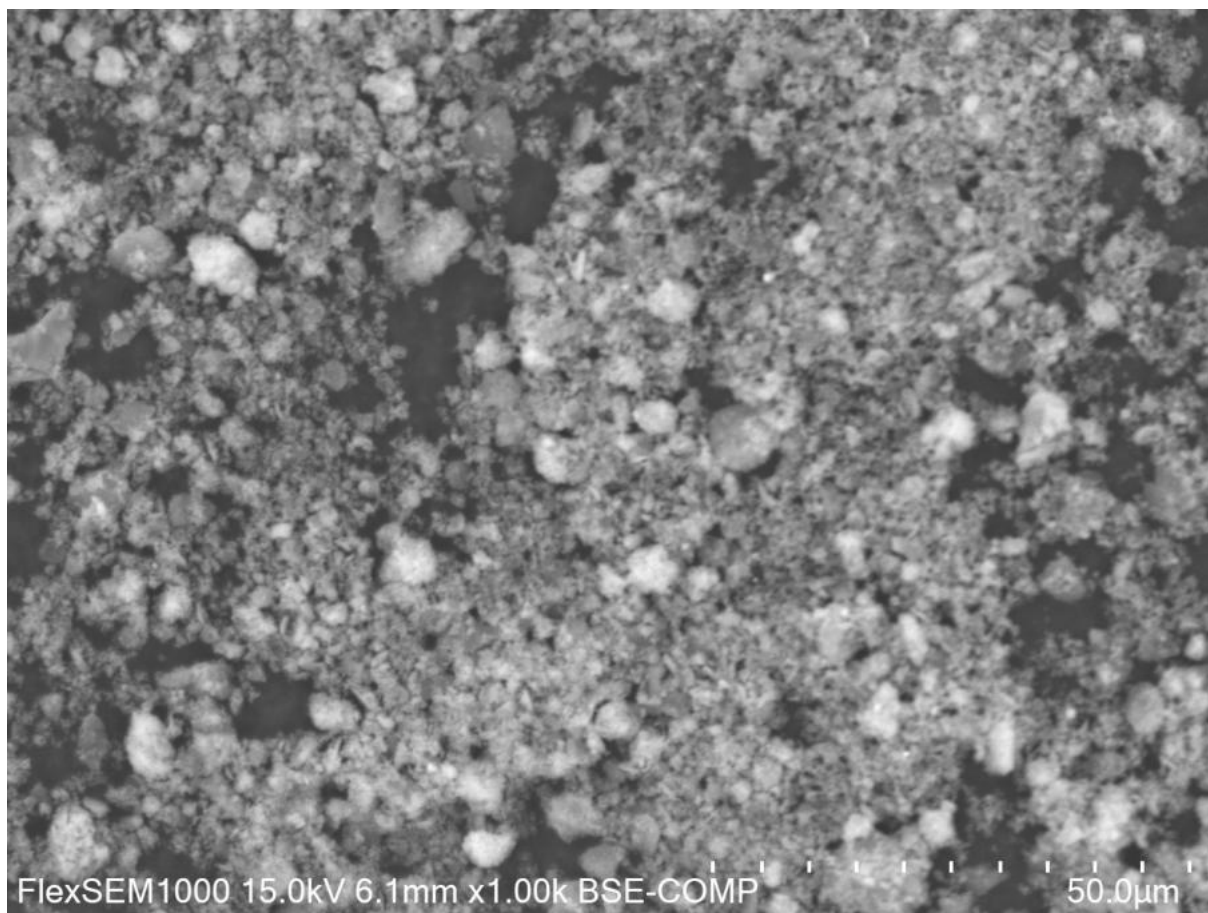


Figura 72. Imagem MEV SUB-1 1500x

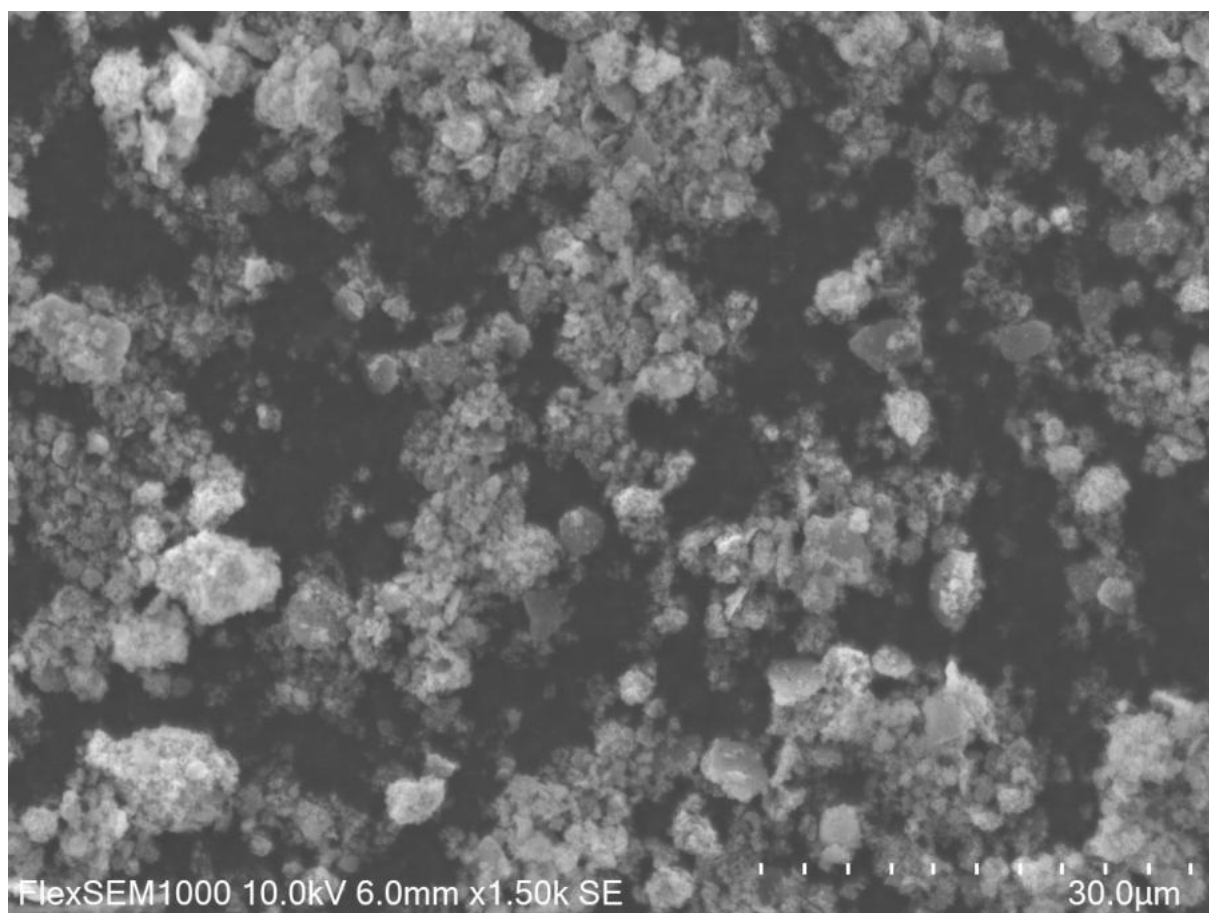
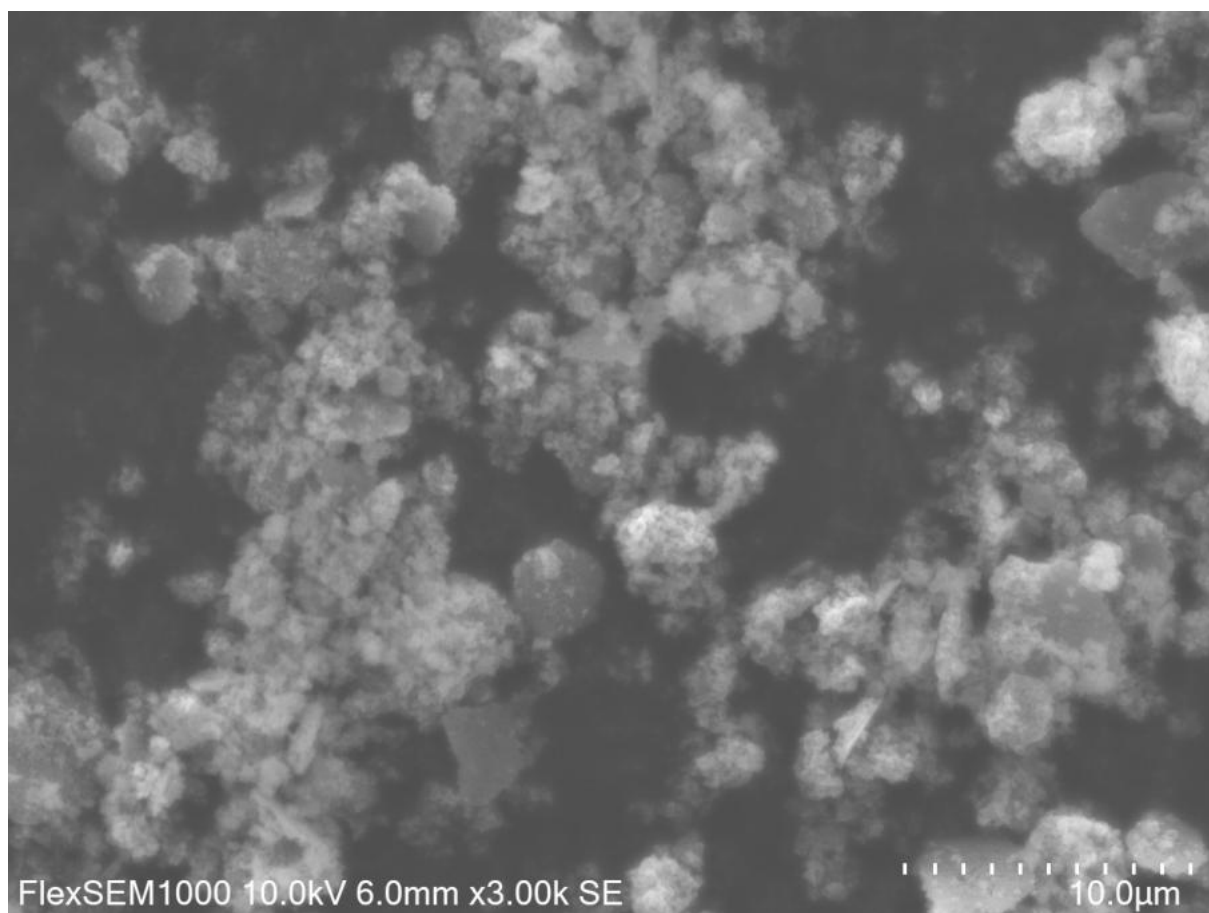
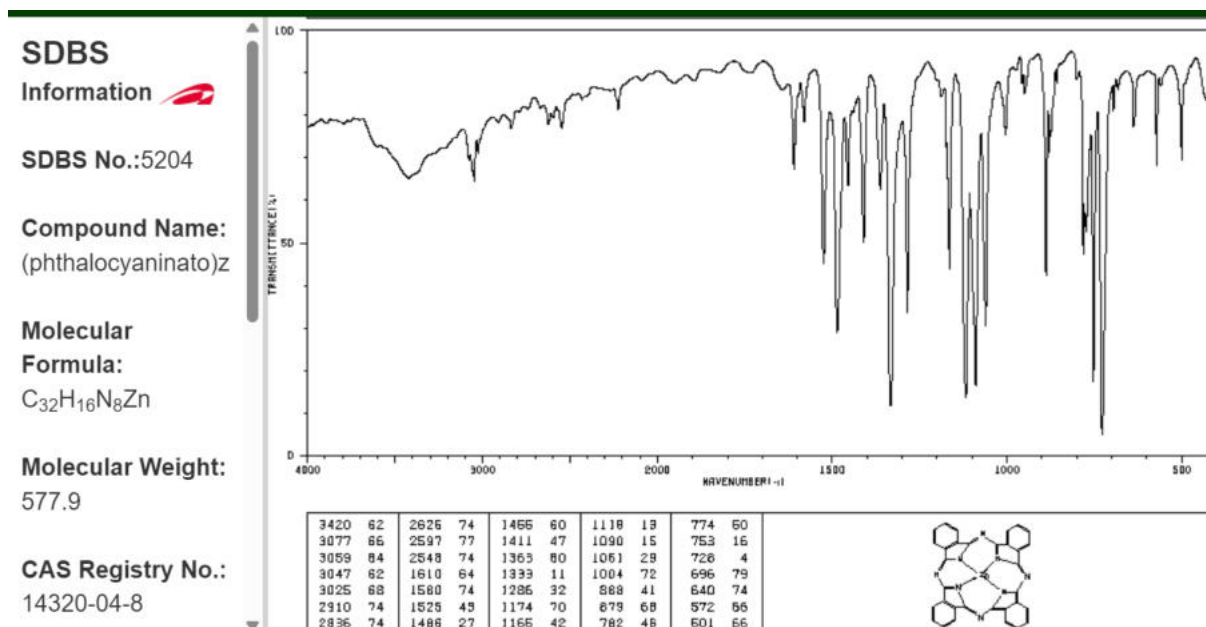


Figura 73. Imagem MEV - SUB-1 3000x



APÊNDICE E – Espectro de infravermelho da ftalocianina de zinco extraído da base de dados SDBS - Spectral Database for Organic Compounds.

Figura 74. Espectro de referência para a ftalocianina de zinco



Fonte: Base de dados SDBS