



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



GABRIELA GALETE KREMPEL

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE TIONINA NA REGIÃO DO
VISÍVEL UTILIZANDO O NANOCOMPÓSITO $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$**

ITUIUTABA

2019

GABRIELA GALETE KREMPEL

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE TIONINA NA REGIÃO DO
VISÍVEL UTILIZANDO O NANOCOMPÓSITO $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à
Comissão Avaliadora como parte das exigências do
Curso de Graduação em Química: Bacharelado do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Profa. Dra. Renata Galvão de Lima

ITUIUTABA

2019

Gabriela Galete Krempel

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE TIONINA NA REGIÃO DO
VISÍVEL UTILIZANDO O NANOCOMPÓSITO $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

16/12/2019

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

Ms. Lauro Antônio Pradela Filho

Prof^a. Dra. Renata Galvão de Lima

Orientadora

Dedico este trabalho à minha mãe, Regina Galete.
Obrigada por estar do meu lado sempre, me apoiando, me
aconselhando e me educando para ser uma pessoa do bem.

Ao meu padrasto, Newton Chaves.
Obrigada pelo amor, apoio e paciência.

Dedico este trabalho, também, à minha orientadora,
Profa. Dra. Renata Galvão de Lima.
Que, além de nos ensinar a sermos excelentes pesquisadoras e
profissionais, também nos ensina a ser uma mulher forte e
independente.
Obrigada por todos esses anos de ensino.

AGRADECIMENTOS

Aos meus avós maternos, Leonildo e Izabel, por todo carinho, amor e ajuda. Sem vocês nada disso teria sido possível; meus tios e primos e toda a família pelo apoio e carinho. Amo vocês!!!

A todos os meus amigos e colegas da IX turma da Química, Isabela, Thaís, Renata, Gabriel, Túlio, Taislaine, Guilherme Borges, Guilherme Catai, Caio, Guilherme Augusto, Ayeska, Gabriela, Ítalo, Letícia e Sarah, que fizeram do meu primeiro ano de faculdade mais leve. Obrigada por tudo!

A todos os meus amigos e colegas de laboratório, em especial, Allyson, Diele, Giselle, Lauro, Marcos e Mateus. Obrigada por toda a ajuda e auxílio, dentro e fora do laboratório.

As minhas companheiras de casa, Letícia, Izabella, Gabriela, Veronica, Julia Hass e Júlia Ferreira, por terem me apoiado e tornado essa empreitada mais fácil e alegre. Obrigada por tudo. Amo vocês!!

Aos meus amigos da faculdade e, em especial, aos que se tornaram minha família e ponto de paz, Guilherme, Mayara, Vitória, Letícia, Naiara, Marcos, Ayeska, Allyson, Caroline, Leandro, Luciana, Marcos, Carlos, Ana, Mateus, Rafaela, Katia, Camila e Eduarda. Vocês tornaram tudo isso mais fácil, só tenho a agradecer por ter vocês em minha vida. Obrigada por tudo. Amo muito vocês!!

As minhas amigas que Ituiutaba/MG me deu e que por sorte são de Ribeirão Preto/SP, Lara Zanatto e Vitoria Yanota. Obrigada pelo apoio, amor, parceria e por sempre me ajudarem quando preciso. Amo vocês!!

A meus amigos de Ribeirão Preto/SP, Ana Julia, Gabriela, Isabela, Caio, José Vitor, Renata, Thais, Pamela, Pedro, Gabrielle, Jéssica, Helena, Bruna e Henrique. Obrigada por estarem comigo apesar da distância e da ausência. Amo vocês.

Aos integrantes do Grupo de Pesquisa em Bioinorgânica, Bianca, Evelyn, Larissa, Luciana, Mayara, Naiara, Rafaela, Vinícius e Profa. Dra. Renata Galvão de Lima. Não somos apenas um grupo de pesquisa, somos uma família que se apoia e torna tudo mais fácil. Obrigada Renata pela oportunidade de fazer parte desse grupo!

A todos os meus professores que fizeram parte da minha formação, desde o ensino básico ao superior, em especial, aos professores do ICENP. Obrigada pelos ensinamentos!!

Ao Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli e ao Ms. Lauro Antonio Pradela Filho por aceitarem fazer parte deste momento tão importante na minha acadêmica. É uma honra tê-los na banca examinadora deste TCC.

Aos servidores da Universidade Federal de Uberlândia, do Campus Pontal.

“Opte por aquilo que faz o seu coração vibrar...

Apesar de todas as consequências.”

- Osho

RESUMO

A decomposição fotocatalítica de compostos orgânicos tem interesse ambiental sendo uma alternativa aos métodos convencionais para a remoção de poluentes orgânicos em efluentes industriais. Neste trabalho descrevemos a preparação do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (H_2TPP = tetrafenilporfirina) e a aplicação na degradação fotocatalítica do corante tionina (Th) sob irradiação na região visível por fonte artificial (reator de LED) e solar. O nanocompósito foi preparado através do revestimento do semicondutor cristalino TiO_2 (óxido de titânio) com porfirina H_2TPP . Cerca de 0,012g de H_2TPP por 1g de compósito foi adsorvido em superfície de TiO_2 . A determinação das possíveis espécies reativas de oxigênio (EROs) produzidas pelo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ sob irradiação da luz foram realizadas utilizando-se de compostos captadores como DBPF (1,3-defenil-isobenzofurano) para oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), NBT (nitroazul de tetrazólio) para ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e ácido tereftálico para radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$). As espécies $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{OH}^\bullet$ foram detectadas após irradiação da suspensão do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ usando reator de LED de cor verde (≈ 530 nm). A degradação fotocatalítica da solução aquosa de Th (20 mg/L) foi acompanhada pela diminuição da banda de absorção em 597 nm em presença do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ e exposto a irradiação em 530 nm. Verificou-se a fotodegradação de 50% corante em solução, enquanto que em presença somente de TiO_2 a taxa de degradação foi de 31% nas mesmas condições experimentais. O fotoproduto da degradação fotocatalítica da Th refere-se a espécie leuco tionina que foi identificada através do perfil de fluorescência na região de 460 nm. Além da irradiação luminosa artificial, os estudos de fotodegradação foram conduzidos utilizando-se a luz solar (400 a 700 nm 39%, > 700 nm 53% e UVA/B/C 8%) os resultados indicaram mais de 70 % de degradação da Th em presença de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ em 30 minutos de irradiação solar. Os estudos até momento sugerem que o nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ tem potencial aplicação em fotocatalise de corantes comerciais.

Palavras-chave: fotodegradação, corante tionina, nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$.

ABSTRACT

Photocatalytic decomposition of organic compounds has environmental interest and is an alternative to conventional methods for the removal of organic pollutants in industrial effluents. In this work we describe the preparation of $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ nanocomposite (H_2TPP = tetraphenylporphyrin) and its application in the photocatalytic degradation of thionine (Th) dye under irradiation in the visible region by artificial source (LED reactor) and solar. The nanocomposite was prepared by coating the TiO_2 (titanium oxide) crystalline semiconductor with H_2TPP porphyrin. Approximately 0.012 g H_2TPP per 1g composite was adsorbed onto TiO_2 surface. The determination of the possible reactive oxygen species (ROS) produced by $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ under light irradiation was performed using capture compounds such as DBPF (1,3-diphenyl-isobenzofuran) for singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), NBT (nitroazul de tetrazolium) for superoxide anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$) and hydroxyl radical ($\text{OH}^\bullet$) terephthalic acid. Species $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ and $\text{OH}^\bullet$ were detected after the irradiation of the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ nanocomposite suspension using a green (≈ 530 nm) LED reactor. The photocatalytic degradation of Th aqueous solution (20 mg / L) was accompanied by a decrease in the absorption band by 597 nm in the presence of $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ nanocomposite and irradiation at 530 nm. The photodegradation of 50% dye in solution was verified, while in the presence of TiO_2 alone the degradation rate was 31% under the same experimental conditions. The photocatalytic degradation photoproduct of Th refers to the leukthionine species that had been identified by the fluorescence profile in the 460 nm region. In addition to artificial light irradiation, photodegradation studies were conducted using sunlight (400 to 700 nm 39%, > 700 nm 53% and UVA / B / C 8%) the results indicated more than 70% of Th degradation in the presence of $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ within 30 minutes of solar irradiation. Studies to date suggest that $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ nanocomposite has potential application in photocatalysis of commercial dyes.

Keywords: Photocatalytic, thionine dye, nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. (BV) Banda de Valência e (BC) Banda de Condução.	20
Figura 2. Estrutura geral de uma porfirina.	22
Figura 3. Exemplo de um espectro eletrônico de absorção de uma porfirina da região visível.	23
Figura 4. Diagrama de Jablonski simplificado (para melhor visualização retirou-se os processos não-radiativos).	24
Figura 5. Estrutura da meso- tetrafenilporfirina	26
Figura 6. Imagem das amostras dos compostos utilizados nesse trabalho	27
Figura 7. Estrutura do corante tionina.	27
Figura 8. Foto dos reatores de LEDs verde e vermelho e esquema com as medidas dos reatores.	31
Figura 9. Espectro eletrônico qualitativo na região do UV-visível para H ₂ TPP em DMSO...32	32
Figura 10. Espectro de reflectância difusa na região do UV-visível para TiO ₂ (preto) e TiO ₂ /H ₂ TPP (vermelho).	34
Figura 11. Espectro na região do infravermelho para TiO ₂ (vermelho), TiO ₂ /H ₂ TPP (verde) e H ₂ TPP (preto) utilizando-se acessório de ATR.....	35
Figura 12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para (A) do TiO ₂ e (B) do TiO ₂ /H ₂ TPP	36
Figura 13. Difrátogramas de raios-X para as amostras de TiO ₂ (I) e TiO ₂ /H ₂ TPP (II) representando os picos de fase rutila por (R) e fase anatase por (A).....	37
Figura 14. Esquema da adsorção da H ₂ TPP no semicondutor TiO ₂	38
Figura 15. Reação do DBPF e oxigênio singlete.	39
Figura 16. Espectro de absorção na região do UV-vis para o DBPF em DMSO.....	39
Figura 17. Espectro de UV visível da H ₂ TPP em presença de DBPF (DMSO) com irradiação de (a) LED verde [tempo: (–) escuro; (–) 10 seg.; (–) 20 seg.; (–) 30 seg.; (–) 40 seg.; (–) 60 seg.] e (b) LED vermelho [tempo: (–) escuro; (–) 10 seg.; (–) 20 seg.; (–) 30 seg.; (–) 40 seg.; (–) 60 seg.; (–) 80 seg.; (–) 100 seg.; (–) 120 seg.; (–) 150 seg.; (–) 180 seg.; (–) 220 seg.; (–) 260seg.; (–) 300 seg.]	40
Figura 18. Perfil espectral na região do UV-vis em 444 nm do DBPF (■) LED verde (●) LED vermelho	42

Figura 19. Espectros de absorção na região do UV-vis. para o TiO ₂ em presença de BDPF irradiado (a) LED Verde [(-) escuro; (-) 30 seg; (-) 60 seg; (-)90seg; (-)150seg; (-)210seg.] e (b) LED vermelho [(-) escuro; (-) 30 seg; (-) 60 seg; (-)90seg; (-)150seg; (-)210seg.]	43
Figura 20. Espectros de Absorção na região do UV-vis. para o TiO ₂ /H ₂ TPP irradiado (a) LED Verde e (b) LED Vermelho. [Tempo: (-) escuro; (-) 30 seg; (-) 60 seg; (-)90seg; (-)150seg; (-)210seg.]	44
Figura 21. Perfil cinético de produção de oxigênio singlete da TiO ₂ /H ₂ TPP em suspensão aquosa com reatores de (*) LED verde e (●) LED vermelho.....	45
Figura 22. Esquema da reação do NBT reagindo com o ânion superóxido formando formazan	46
Figura 23. Espectros de Absorção na região do UV-vis do DBPF em presença do nanocompósito TiO ₂ /H ₂ TPP irradiado LED em 530 nm. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-)45 seg; (-) 60 seg.].....	47
Figura 24. Espectros de Absorção na região do UV-vis do DBPF em presença do semiconductor TiO ₂ irradiado no LED verde. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-)35 seg; (-) 50 seg; (-) 70 seg].	48
Figura 25. Reação do ácido tereftálico na presença do radical hidroxila.....	49
Figura 26. Determinação qualitativa de radical hidroxila por captador AT do nanocompósito TiO ₂ após irradiação com LED verde. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 min.; (-) 10 min.; (-) 15min.; (-) 20 min.; (-)30 min.]... ..	50
Figura 27. Determinação qualitativa de radical hidroxila por captador AT do nanocompósito TiO ₂ /H ₂ TPP após irradiação com LED verde. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 min.; (-) 10 min.; (-) 15min.].....	51
Figura 28. Esquema dos mecanismos envolvidos para TiO ₂ , o nanocompósito TiO ₂ /H ₂ TPP e a produção das espécies reativas de oxigênio.....	52
Figura 29. Espectro de absorção na região do UV-vis. para solução de Tionina no (a) LED verde [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg;] , (b) LED vermelho [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg;] e (c) sol [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg;].....	53
Figura 30. Taxa de degradação do corante Tionina com o TiO ₂ no (■) LED verde e (●) LED vermelho.	55
Figura 31. Taxa de degradação do corante Tionina com o TiO ₂ /H ₂ TPP no (■) LED verde e (●) LED vermelho.	55

Figura 32. Taxa de degradação do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ no (*) LED verde, (♦) no LED vermelho e (▲) no sol.	56
Figura 33. Esquema da reação da formação da Leucotionina.....	58
Figura 34. Espectro de fluorescência do fotoproduto da degradação da Tionina pelo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (a) LED verde [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-) 30 A seg; (-) 30 B seg.] (b) LED vermelho [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-) 30 A seg; (-) 30 B seg.] e (c) sol [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg.].	59
Figura 35. Intensidade de emissão em 466 nm sobre irradiação no (▲) sol, (■) LED verde e (♦) LED vermelho.....	61
Figura 36. Estudo cinético de degradação para o (a) semicondutor TiO_2 e (b) nanocompósito TiO_2TPP no LED Verde.	67
Figura 37. Estudo cinético de degradação para o (a) semicondutor TiO_2 e (b) nanocompósito TiO_2TPP no LED Vermelho.	68
Figura 38. Estudo cinético de degradação para o nanocompósito TiO_2TPP no Sol.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de Espectroscopia UV-vis da meso-tetrafenilporfírina.	33
Tabela 2. Porcentagem da fase rutila e anatase presentes nos nanocompósitos.....	37
Tabela 3. Propriedades morfológicas de área superficial e porosidade do TiO ₂ e TiO ₂ /H ₂ TPP	38
Tabela 4. Constantes aparentes de fotodegradação para o TiO ₂ e nanocompósito TiO ₂ /H ₂ TPP em diferentes fontes de irradiação	57
Tabela 5. Valores $\lambda_{\text{máx}}$ de absorbância e fluorescência para o corante tionina.....	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

H ₂ TPP	meso tetrafenilporfirina
Th	Tionina
DMSO	Dimetilsulfóxido
DBPF	1,3-defenil-isobenzofurano
NBT	Nitroazul de tetrazólio
TA	Ácido Tereftálico
IR	Infravermelho
LEMUP	Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal
EROS	Espécies reativas de oxigênio
ASAP	Analisador de porosidade e área superficial
UV/Vis.	Ultravioleta e visível
TiO ₂	Óxido de Titânio
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
POA's	Processos Oxidativos Avançados
POE	Poluentes Orgânicos Emergentes
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	Coeficiente de absorvidade molar
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Fotocatálise Heterogênea e Homogênea	19
1.2. Porfirinas.....	22
2. OBJETIVOS.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Preparação do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$	26
3.1.1. Determinação da taxa de adsorção da H_2TPP no nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$	27
3.2. Preparação da solução de tionina.....	27
3.3. Preparação das soluções estoques dos captadores de EROs.....	28
3.4. Preparação das suspensões aquosas $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ + Tionina antes da irradiação	28
3.5. Procedimento de irradiação.....	28
3.6. Equipamentos.....	28
3.6.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	28
3.6.2. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	29
3.6.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível	29
3.6.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa	29
3.6.5. Espectroscopia de Fluorescência	29
3.6.6. Difração de raios-X.....	30
3.6.7. ASAP	30
3.7. Construção dos reatores de LED para fotocatálise	30
3.8. Condições médias do sol.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Caracterização do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$	33
4.1.1. Espectro de Reflectância Difusa	33
4.1.2. Espectro na região do Infravermelho	34
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.1.4. Raio-X.....	36
4.1.5. ASAP	37
4.2. Espécies reativas de oxigênio produzidas pelo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$	39
4.2.1. Oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$).....	39
4.2.2. Ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$).....	46
4.2.3. Radical Hidroxila ($\text{OH}^\bullet$)	49

4.3. Degradação fotocatalítica da solução aquosa do corante Tionina	52
4.4. Estudo cinético de fotodegradação	57
4.5. Fotoproduto da degradação da Tionina pelo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$	57
5. CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE	67

1. INTRODUÇÃO

Com a industrialização, os padrões de consumo e a relação do homem com o meio ambiente mudaram (PASCOAL *et al*, 2007). A crescente demanda populacional levou um aumento da extração indiscriminada de recursos naturais para a manufatura de produtos e com isso, houve um aumento nos descartes dos mesmos sem a devida atenção aos impactos ambientais. Outro problema gerado, de grande preocupação, é a poluição gerada no processo de produção. Podemos classificar os resíduos gerados pelos processos de produção e consumo como: sólidos, líquidos e gasosos. O descarte e destinação correta desses resíduos são problemas que ainda estão longe de serem solucionados por completo (SILVA, 2018).

Uma das grandes preocupações atuais é a presença desses resíduos na água, tendo como destaque os poluentes orgânicos, uma vez que a escassez de água no planeta tem aumentado significativamente (SILVA, 2018). Os métodos tradicionais de tratamento de água potável, como a floculação, filtração e desinfecção, normalmente não são capazes de eliminar os poluentes orgânicos. Alguns tratamentos biológicos que são eficientes no tratamento de esgoto também não são eficazes no tratamento dos resíduos orgânicos por causa da natureza biocida e à baixa biodegradabilidade dessas substâncias. A adsorção em suportes sólidos como o carvão ativado é um método físico que pode retirar alguns desses contaminantes da água, porém estes passam para a fase sólida e continuam sendo um problema ambiental por necessitar de tratamento e descarte correto para o sólido gerado.

Uma das classes de poluentes orgânicos mais encontrados na água são os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) que possuem como característica estabilidade elevada e são persistentes no ambiente, resistindo à degradação química, biológica e fotocatalítica. Possuem também a capacidade de bioacumulação, ou seja, possuem a capacidade de se acumularem em organismos vivos. Com todo o risco apresentado, ao meio ambiente e à saúde humana, muitos países proibiram o uso dessas substâncias (PINTO, *et al*, 2007).

Outra classe de poluentes que vem ganhando destaque dos cientistas, empresas e agências de regulamentação ambiental é a dos Poluentes Orgânicos Emergentes (POE), que são formados por qualquer composto químico presente em uma variedade de produtos comerciais como medicamento, embalagens, agrotóxicos (COLLINS, *et al*, 2011).

Tendo em vista que, os métodos de tratamento convencionais para eliminação desses poluentes em água e esgoto não são eficientes, novos métodos químicos estão sendo estudados para degradarem essas moléculas sem que haja a geração de subprodutos tóxicos e que possam ser usados em larga escala. Alguns métodos que estão sendo estudados são os métodos

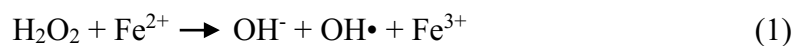
catalíticos e fotoquímicos, que também são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA's) (MELO, *et al*, 2009).

Os POA's fotocatalíticos baseiam-se na formação de radicais com alto poder oxidante, dentre eles temos o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) e o superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), por meio de reações que resultam da combinação de oxidantes com a radiação ultravioleta ou visível e catalisadores, conhecido como Foto-Fenton; ou por meio de semicondutores a partir de sua interação com a luz UV ou visível, que recebe o nome de fotocatalise heterogênea (SILVA, 2018).

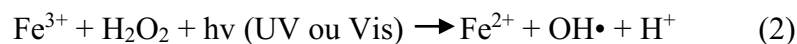
1.1. Fotocatálise Heterogênea e Homogênea

Como citado anteriormente, um método que está sendo utilizado para tratamento de águas contaminadas são os processos fotocatalíticos, que permite a utilização da radiação solar como fonte de energia.

O processo Fenton (NOGUEIRA, *et al*, 2007), consiste na reação redox de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por Fe^{2+} , que gera um radical hidroxila, para cada mol de peróxido no meio, sendo estes radicais os responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas no meio, como mostrado na Equação (1).



A utilização da radiação UV ou visível para a fotorredução dos íons Fe^{3+} primeiramente formados pela reação com o peróxido de hidrogênio, formando mais um mol de radical hidroxila, no processo Fenton, foi descoberta na década de 80 (Equação 2).



Equação 2 mostra que o Fe^{3+} , gerado no processo Fenton reage com H_2O_2 em escasso, formando mais um radical hidroxila.

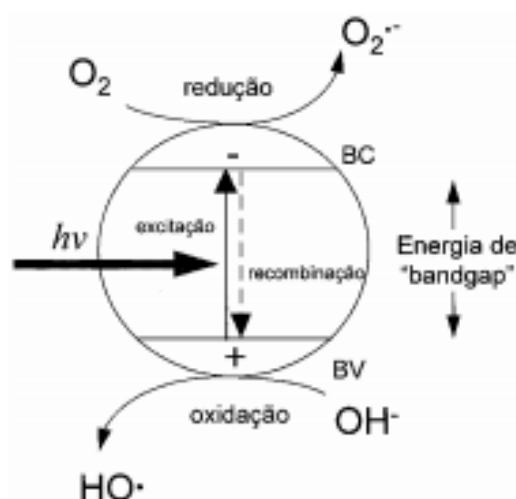
O processo Foto-Fenton pode ser considerado um método de fotocatalise homogênea, devido ao catalisador nesta reação ser os íons metálicos presentes na solução e que a reação é ativada por luz (BAUTITZ, 2006).

A fotocatalise heterogênea foi descrita primeiramente na década de 70, por FUJISHIMA e HONDA (NOGUEIRA & JARDINS, 1997), quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de

materiais baratos, tendo em vista a transformação da energia solar em química. Desta época em diante, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

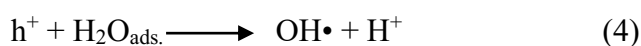
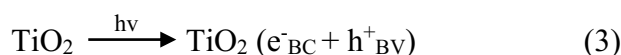
O início da fotocatalise heterogênea implica na ativação de um semicondutor, na maioria das vezes o TiO_2 , por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) e a região entre elas é chamada de “band gap”, a Figura 1 é a representação esquemática da partícula do semicondutor.

Figura 1. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. (BV) Banda de Valência e (BC) Banda de Condução.

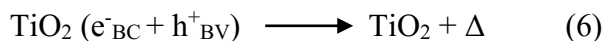


Fonte: NOGUEIRA & JARDIM, 1997

A absorção de fótons com energia maior que a energia de “band gap” resulta na impulsão de um elétron da banda de valência para a banda de condução com a geração simultânea de um “buraco” (h^+) na banda de valência. Estes “buracos” apresentam potenciais positivos, no intervalo de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. O potencial apresenta carga positiva suficiente para gerar radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 3-5), os quais podem, em seguida, oxidar o poluente orgânico (SILVA, 2007).



A eficácia da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/“buraco” o qual resulta na liberação de calor (Equação 6).



Recentemente, estudos mostram que o mecanismo de degradação não é somente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$) formadas de elétrons fotogerados (Equação 7 e 8).



Muitos trabalhos mostram ser possível a completa degradação de poluentes orgânicos, como fenol, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros, na presença de TiO_2 irradiado com a luz solar (NOGUEIRA & JARDIM, 1997).

Semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem atuar como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Como citado anteriormente, o semicondutor mais utilizado é o TiO_2 , que é um material que cristaliza naturalmente em três estruturas distintas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragona, termodinamicamente mais estável) e brookita (romboédrica, menos estável).

Os poliformos rutilo e anatase são os mais estudados e utilizados como fotocatalisadores. Suas células unitárias consistem em átomos de Ti cercados por seis átomos de O em uma configuração aproximadamente octaédrica com pequenas distorções. Nas duas células as duas ligações no ápice do octaedro são um pouco mais longas, tendo um pequeno desvio no ângulo de ligação de 90° para cerca de 92° no caso da anatase. Juntando essas características às diferenças na orientação dos planos de empilhamento dos octaedros explicam diferenças físicas macroscópicas, como na densidade, e microscópicas, como na estruturação de bandas. Band gaps diretos de 3,2eV (388nm) para a anatase e, 3,1eV (400nm) para o rutilo. A brookita possui uma estrutura cristalina relativamente mais complexa do que os outros polimorfos, com oito fórmulas unitárias por célula ortorrômica. Suas distâncias interatômicas e os ângulos de ligação aos grupamentos O-Ti-O são similares à rutilo e anatase. As diferenças estão presentes nas distancias de ligação entre os átomos de Ti e O, com seis tipos de ligação

Ti-O e doze ângulos distintos de ligação O-Ti-O, enquanto que, na anatase e no rutilo, há apenas dois tipos de ligação Ti-O e ângulos O-Ti-O (BACCARO, *et al.*, 2019).

Conforme descrito anteriormente, o semicondutor TiO_2 absorve energia na região do UV. A fim de garantir a utilização do mesmo em fotocatalise heterogênea associado a luz visível, alguns compostos sensibilizadores, como as porfirinas, ftalocianinas e cumarinas, são imobilizados ou ligados na sua superfície do TiO_2 .

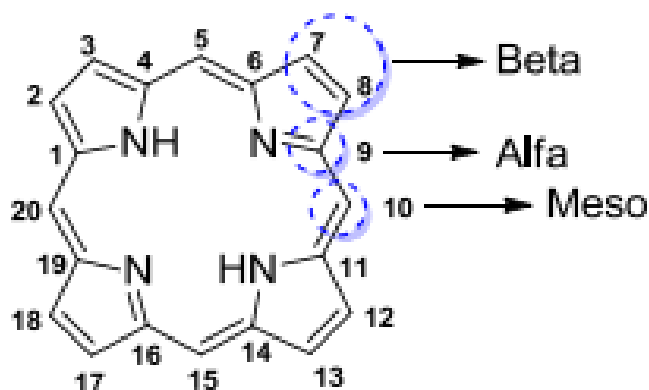
1.2. Porfirinas

As porfirinas são macrocíclicos planares e conjugados, que possuem anéis pirrólicos e ligações duplas (Figura 2).

No meio biológico, associam-se a diversas proteínas que agem como cofatores em variados processos bioquímicos de seres vivos, tais como: o transporte de O_2 pela hemoglobina, o armazenamento de O_2 pela mioglobina, cadeia de transporte de elétrons pelo citocromo C, catálise de reações de hidroxilação e epoxidações pelo citocromo P-450 e fotossíntese pela clorofila (OLES, 2010).

De forma geral, as porfirinas também têm sido usadas como alicerces para a formação dos mais diversos sistemas, desde os mais simples até outros mais organizados e complexos. As porfirinas são heterocíclicas aromáticas constituídos por quatro unidades através de pontes meso-metínicas e apresentam bandas de absorção na região do visível (Figura 2).

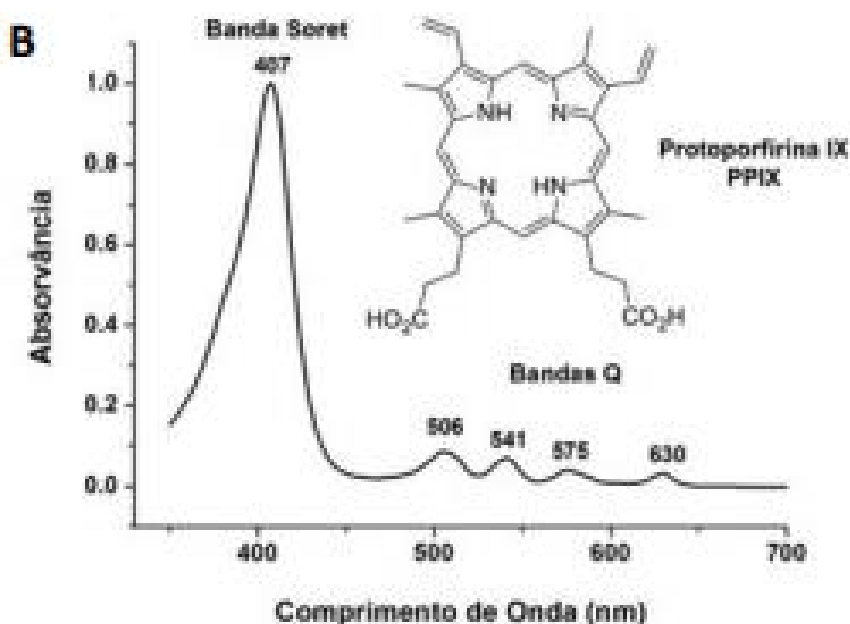
Figura 2. Estrutura geral de uma porfirina.



FONTE: de OLIVEIRA, *et al.*, 2015.

Geralmente, as porfirinas, apresentam uma banda de maior intensidade na região de 400 nm, denominada banda B ou Soret, e outras de menos intensidade localizadas em maiores comprimentos de onda, 500 a 700nm, chamadas $Q_{y(1-0)}$, $Q_{y(0-0)}$, $Q_{x(1-0)}$ e $Q_{x(0-0)}$ (Figura 3). A metalação ou a protonação da base livre provoca uma mudança no perfil do espectro na região do visível, que passa de um perfil de quatro bandas para um perfil de somente duas bandas, $Q_{(0-0)}$ de menor energia e $Q_{(1-0)}$ de maior energia. Isto é explicado pelo fato do aumento da simetria do anel, de acordo com o modelo de quatro orbitais de fronteira de Goutermann. Mudanças na intensidade e no comportamento de ondas daquelas transições eletrônicas podem ocorrer devido as variações nos substituintes periféricos do anel porfirínico (posições meso ou beta).

Figura 3. Exemplo de um espectro eletrônico de absorção de uma porfirina da região visível.

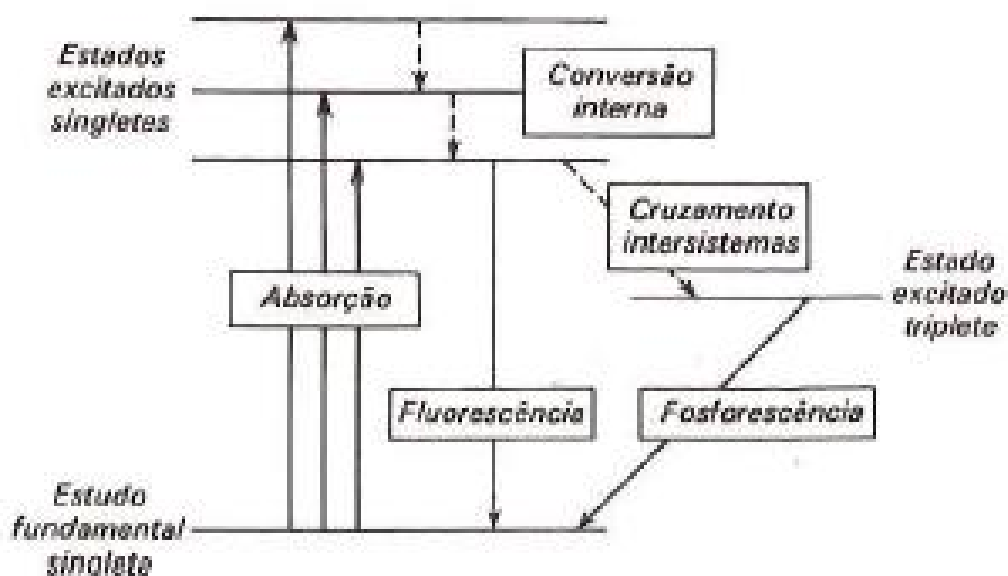


FONTE: de OLIVEIRA, *et al.*, 2014

As porfirinas, quando excitadas em qualquer uma de suas bandas de absorção, emitem luz, portanto, possibilitando realizar estudos por meio dos espectros de emissão e de excitação, que podem ser usados para se obter informações sobre sua estrutura eletrônica e sobre a dinâmica dos processos envolvendo os estados excitados singlete S e tripleto T. Os tempos de vida das moléculas nos estados excitados singlete e tripleto de menor energia e as constantes de velocidade de cruzamento inter sistema e de decaimentos não-radiativos, além das energias dos estados excitados e os rendimentos quânticos daqueles processos, podem simplificar e

melhorar a visualização se utilizar o diagrama de Jablonski (Figura 4). Espécies no estado tripleto tem um tempo de vida um tanto longo, possibilitando a transferência de energia para outras moléculas presentes como o oxigênio molecular, formando espécies reativas de oxigênio e espécies radicalares, que são poderosos agentes oxidantes capazes de causar danos ao ambiente que os cerca, como biomoléculas e organelas celulares, ou mesmo ao próprio fotossensibilizador (IGLESIAS, 2012).

Figura 4. Diagrama de Jablonski simplificado (para melhor visualização retirou-se os processos não-radiativos).



FONTE: IGLESIAS, 2012.

As porfirinas são sensibilizadores muito utilizados no desenvolvimento de fotocatalizadores, devido à forte absorção na região de 400 a 450 nm (banda Soret) e na região de 500 a 700 nm (bandas Q), excelente propriedade fotoeletroquímica e notável estabilidade química (HUANG, *et al*, 2013).

Considerando-se que o modo de interação (adsorção ou ligação química) da porfirina sensibilizadora, implicará na eficiência da transferência de elétron entre o semicondutor e o sensibilizador, alguns trabalhos relatam diferentes formas de associação entre TiO_2 e porfirina e efeito em fotodegradação (SCHNEIDER, *et al*, 2018).

Os inúmeros trabalhos demonstram uma potencial atividade fotocatalítica de porfirinas base livre ou metaladas como sensibilizadores em superfícies de semicondutores, na degradação de poluentes orgânicos (CHEN, *et al*, 2016).

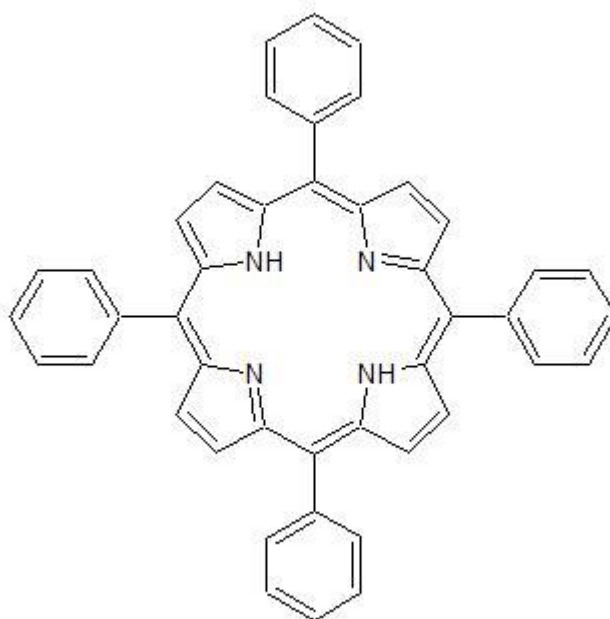
2. OBJETIVOS

Neste trabalho descrevemos a preparação do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$, produção de espécies reativas de oxigênio pelo nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ e sua aplicação na degradação fotocatalítica do corante tionina sob irradiação na região do visível.

3. PARTE EXPERIMENTAL

A porfirina H₂TPP (Figura 5) foi gentilmente cedida pela Dra. Kelly Castro da FCFRP-USP e TiO₂ na forma cristalina rutila obtido pela Sigma Aldrich do Brasil.

Figura 5. Estrutura da *meso*- tetrafenilporfirina

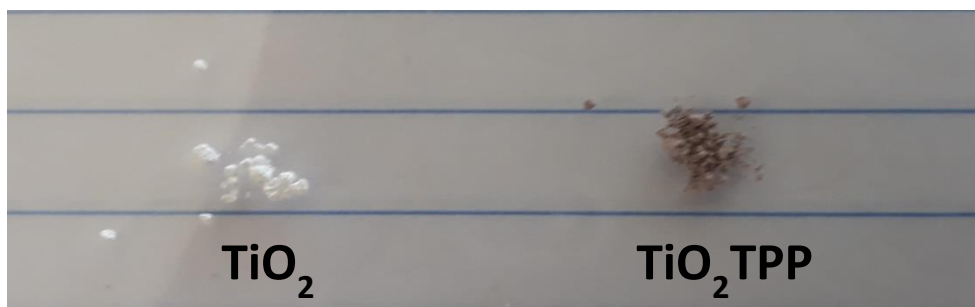


FONTE: Autora.

3.1. Preparação do nanocompósito TiO₂/H₂TPP

Para o preparo do nanocompósito utilizou-se a metodologia proposta por Machado e colaboradores (MACHADO, *et al.*, 2008), na qual 403,3 mg de TiO₂ rutila (Sigma Aldrich) foram dispersos em 2 mL de DMSO e 5 mL de metanol à 70°C. Subsequentemente, adicionou-se gradativamente 20,2 mg do complexo de H₂TPP à mistura sob aquecimento e agitação por 1 hora. Posteriormente, foram adicionadas 25 mL de água ultrapura. A mistura foi vigorosamente agitada a mistura por 5 minutos e o material foi filtrado à vácuo com o objetivo de eliminar resíduos e possíveis solvente orgânicos. O sólido obtido foi seco no dessecador à 70°C por 24 horas (Figura 6).

Figura 6. Imagem das amostras dos compostos utilizados nesse trabalho



Fonte: Autora

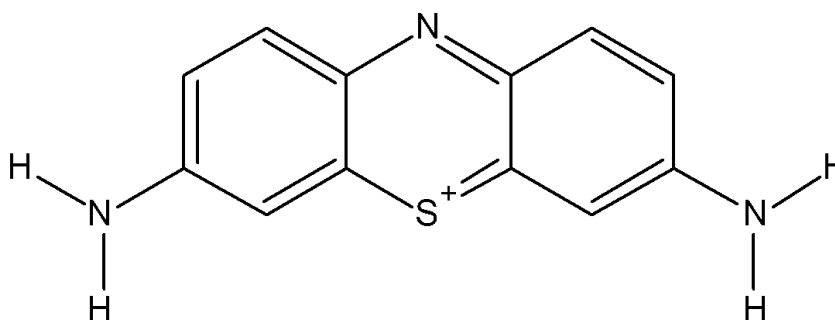
3.1.1 Determinação da taxa de adsorção da H₂TPP no nanocompósito TiO₂/H₂TPP

Para quantificar a proporção da porfirina H₂TPP adsorvida na partícula de TiO₂, 3 amostras de 5 mg do nanocompósito foram dispersas em 3 mL de DMSO levado para banho de ultrassom da marca QUIMIS[®] por 5 minutos e centrifugado por 10 minutos em 2500 rpm da marca DAIKI. A concentração de H₂TPP extraída foi determinada a partir do coeficiente de absortividade molar da banda Soret em 418 nm da H₂TPP em DMSO

3.2. Preparação da solução de tionina

Para o preparo da solução estoque do corante acetato de tionina (Sigma Aldrich) $2,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, utilizou-se 1,58mg do corante dissolvidos em água ultrapura em balão volumétrico de 25 mL.

Figura 7. Estrutura do corante tionina.



FONTE: Autora.

3.3. Preparação das soluções estoques dos captadores de EROs

- a) Detecção de Oxigênio Singlete: 0,3 mg da sonda DBPF foi dissolvida em 1,0 mL DMSO (TADA, *et al*, 2007)
- b) Detecção do Ânion Superóxido: 4,26 mg da sonda NBT foi dissolvida em 5 mL de água ultrapura (RAJENDER, *et al*, 2017).
- c) Detecção Radical Hidroxila: 4,20 mg TA foi dissolvido em 5 mL de NaOH $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (RAJENDER, *et al*, 2017).

Todas as soluções foram estocadas sob refrigeração e protegidas da luz.

3.4. Preparação das suspensões aquosas TiO₂/H₂TPP + Tionina antes da irradiação

A suspensão contendo 10 mg do nanocompósito TiO₂/H₂TPP foi adicionada à 5 mL da solução de tionina ($9,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), sonicou por 1 minuto no banho de ultrassom da marca QUIMIS® e em seguida, colocou-se a suspensão na incubadora da marca CIENTEC à 26°C sob agitação por 1 hora.

Para as medidas espectroscópicas (UV-visível e fluorescência), a suspensão aquosa foi centrifugada por 5 minutos a 2500 rpm da marca DAIKI.

3.5 Procedimento de irradiação

Em seguida ao procedimento descrito no item 3.4, foi realizado o procedimento de irradiação no LED verde, no LED vermelho e no Sol. Para realizar a irradiação colocou-se a suspensão aquosa TiO₂/H₂TPP + Tionina (**2mg/mL nanocompósito em 20mg/mL de corante**) em um béquer no centro do reator sob agitação magnética, em diferentes tempos de irradiação. Subsequentemente a irradiação, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 2500 rpm e eram realizadas as análises no UV-vis. e fluorescência.

3.6 Equipamentos

3.6.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR Cary 630, da marca Agilent Technologies® lotado no LEMUP.

As amostras foram analisadas com o auxílio do acessório de Refletância Total atenuada (ATR), com cristal de diamante, foram feitas varreduras espectrofotométricas de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.6.2 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ – UFU). As amostras foram metalizadas e adicionadas com uma fina camada de ouro em uma porta amostra metálico e ouro modelo Quorum QR 150ES e analisadas por um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3, TESCAN, operando a 10kV.

3.6.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível

Os espectros na região do UV-vis foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV-vis-NIR Cary Series, da marca Agilent Technologies® lotado no LEMUP. As amostras foram submetidas à varredura espectrofotométrica de 800 a 200 nm utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico.

3.6.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis. foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV-vis-NIR Cary Series associado ao acessório DRA, da marca Agilent Technologies® lotado no LEMUP. As amostras foram submetidas à varredura espectrofotométrica de 800 a 200 nm utilizando-se porta amostra cilíndrico.

3.6.5 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies®, de modelo Cary Eclipse, localizado no LEMUP. As amostras foram excitadas em 320 nm (janelas de excitação e emissão de 5 a 20 nm, respectivamente) e

submetidas à varredura espectrofotométrica de 320 a 800nm, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico.

3.6.6 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo DRX – 6000, na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), no laboratório de Multiusuário, com radiação Cu- K α monocromática gerada por 40 kV e 30 mA ($\lambda=1,5418$ Å). O ângulo de difração variou na faixa de $2\theta = 5^\circ - 75^\circ$, numa velocidade de $1,1^\circ / \text{min}$. E 2,4 s de integração. Utilizou-se as seguintes fendas: divergente = 1,0 (deg), espalhamento = 1,0 (deg) e recebimento = 0,3 (mm).

3.6.7 ASAP

Para estas medidas foi empregado um analisador de poros e área superficial específica ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS no LEMUP.

A área superficial específica foi calculada de acordo com o método BET a pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,3, na qual p e p_0 são, respectivamente, pressões de equilíbrio e pressão de saturação do nitrogênio a -196°C . O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET, conforme Equação 9.

$$d_p = \frac{4 V_p}{S_{\text{BET}}} \quad \text{Equação 9}$$

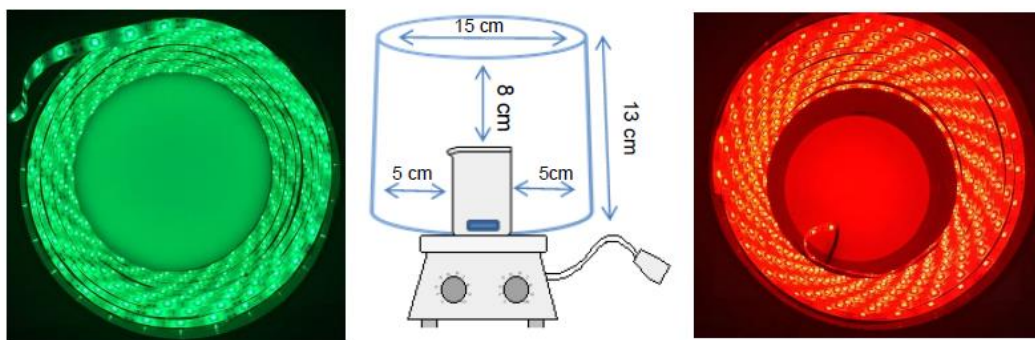
Onde: d_p = diâmetro médio de poros (nm); V_p = volume de poros (mm^3g^{-1}) e S_{BET} = área superficial específica (mm^2g^{-1}) obtida pelo método BET.

3.7 Construção dos reatores de LED para fotocatalise

Os reatores foram construídos colocando-se na parte interna de um cano de PVC de 15 cm, previamente pintado de preto, fitas de LEDs da Marca Foyu. As medidas de potência dos LEDs foram realizadas utilizando-se um radiômetro Laser Power Energy Meter Field Max II Top Coherent Model PM2.

A fita de LED verde (1,4 mW) de 5 m, possui intervalo de radiancia de 500 a 570 nm com máximo em 540 nm. A fita de LED vermelha (1 mW) de 5 m, possui intervalo de radiancia de 600 a 660 nm, com máximo em 630 nm (Figura 8)

Figura 8. Fotos dos reatores de LEDs verde e vermelho e esquema com as medidas dos reatores.



Fonte: Autora.

3.8 Condições médias do sol

A composição dos raios solares é dividida em: 5% na faixa de 300 a 400 nm, 35% de 400 a 700 nm e 55% 700 a 2500 nm.

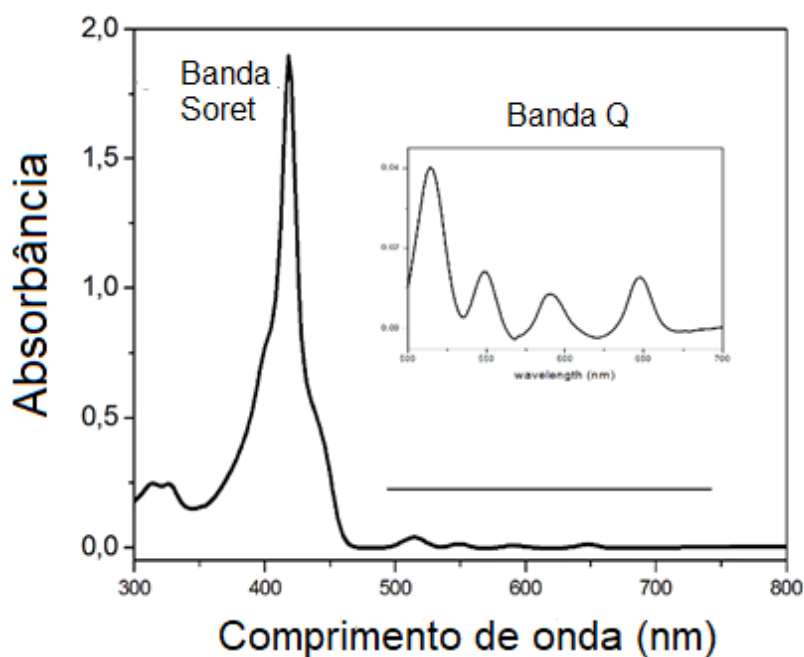
(<https://www.portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/medicina-alternativa/composicao-dos-raios-solares/29430>)

A energia solar de ondas curtas incidentes média diária em Ituiutaba-MG, onde foi realizado os experimentos, permaneceram basicamente constantes durante o mês em que se realizou os experimentos (abril), permanecendo entre 0,1kWh de 5,4kWh ao longo do período (<https://pt.weatherspark.com/m/29960/4/Condi%C3%A7%C3%B5es-meteorol%C3%B3gicas-caracter%C3%ADsticas-de-Ituiutaba-Brasil-em-abril#Sections-ColorTemperature>)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil espectral para a porfirina H_2TPP encontra-se estabelecida na literatura (NIFIATIS, *et al*, 2011). A absorção do estado fundamental para H_2TPP , em DMSO, apresenta a banda Soret em torno de 418 nm e quatro outras bandas mais fracas, o Qy (1-0), Qy(0-0), Qx (1-0) e Qx (0-0), em torno de 516, 550, 590 e 646 nm, respectivamente (Figura 9).

Figura 9. Espectro eletrônico qualitativo na região do UV-visível para H_2TPP em DMSO.



Fonte: Autora.

Os valores de absortividade molar (ϵ) encontram-se descritos na Tabela 1 para as diferentes transições eletrônicas da H₂TPP em DMSO.

Tabela 1. Dados de Espectroscopia UV-vis da *meso*-tetrafenilporfirina.

Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)
418	354.480
516	14.084
550	5.814
590	3.650
646	2.442

Fonte: Tedesco, *et al.*, 2008.

Após o preparo do nanocompósito TiO₂/H₂TPP, utilizando a metodologia proposta por Machado e colaboradores (MACHADO, *et al.*, 2008), obtendo-se uma massa final de 447,4 mg. A taxa de adsorção da porfirina foi de 0,012 g de H₂TPP por 1g de nanocompósito.

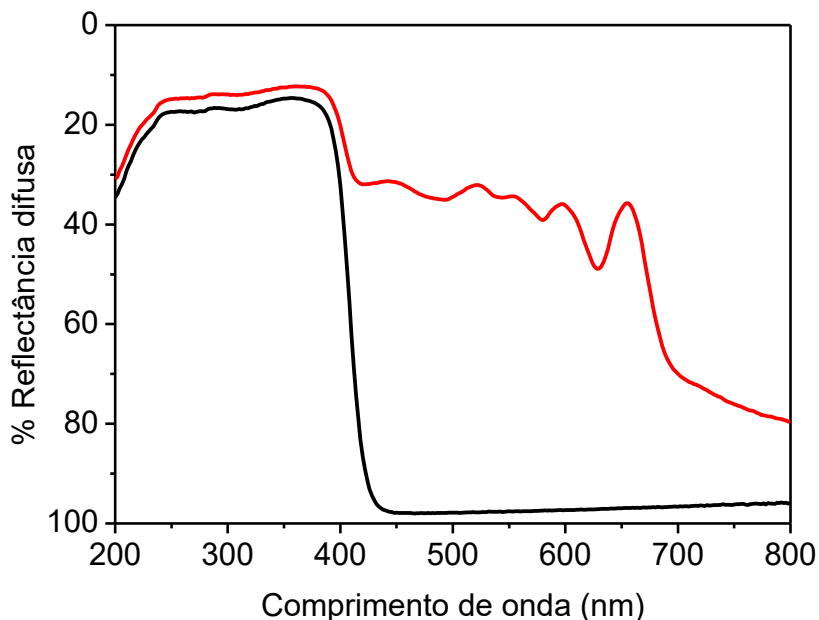
4.1 Caracterização do nanocompósito TiO₂/H₂TPP

4.1.1 Espectro de Reflectância Difusa

Através do espectro de reflectância difusa (Figura 10) foi possível verificar que a E_{gap} para o TiO₂ na forma rutila encontra-se em 2,9 eV (425nm) confirmando a forma rutila para o semicondutor (E_{gap} fase rutila $\approx$ 3 eV) (LANDANMANN, *et al.*, 2014).

No espectro de reflectância difusa para o nanocompósito TiO₂/H₂TPP, a E_{gap} não desloca para regiões de maior energia 2,99 eV (415 nm), por influência da band Sort da H₂TPP em 418 nm. As bandas Q da H₂TPP, proveniente da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, após adsorção na superfície do TiO₂ há um deslocamento para região de menor energia (522, 556, 599, 655 nm) em relação ao meio homogêneo (Tabela 1). Tal efeito indica a forte interação da porfirina na superfície do semicondutor.

Figura 10. Espectro de reflectância difusa na região do UV-visível para TiO_2 (preto) e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (vermelho).



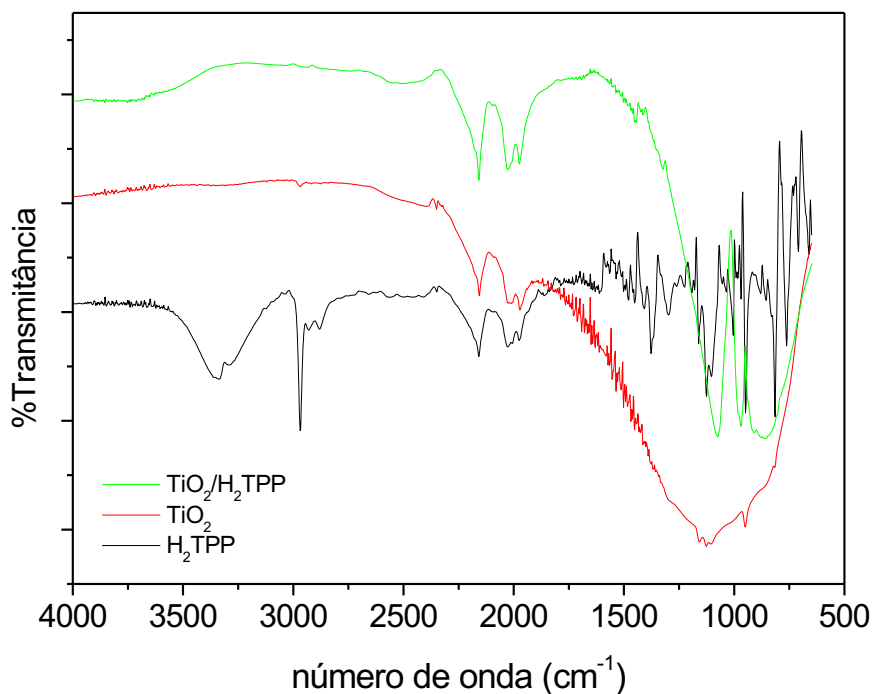
Fonte: Autora.

4.1.2 Espectro na região do Infravermelho

No espectro de infravermelho para o semicondutor TiO_2 na forma de rutila é observado uma banda larga na região de bandas entre 500 a 1800 cm^{-1} a qual pode-se inferir que se referem aos modos vibracionais relacionados aos estiramentos Ti-O e Ti-O-Ti (NAM, S. H., *et al*, 2012). Para os espectros da base livre H_2TPP , existem duas bandas que apareceram por volta de 3332 cm^{-1} e 1354 cm^{-1} , que correspondem às vibrações $\gamma\text{N-H}$ e δ do anel pirrólico, respectivamente. Além disso, na região em 2970 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} dois picos atribuídos aos modos vibracionais $\nu(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$, respectivamente (EZZAYANI, *et al*, 2017)

Considerando-se que na preparação do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ trata-se de um processo físico de adsorção. O espectro de infravermelho para sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$, mostra estiramentos referentes ao semicondutor TiO_2 e porfirina H_2TPP semelhantes quando analisados isoladamente.

Figura 11. Espectro na região do infravermelho para TiO_2 (vermelho), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (verde) e H_2TPP (preto) utilizando-se acessório de ATR.

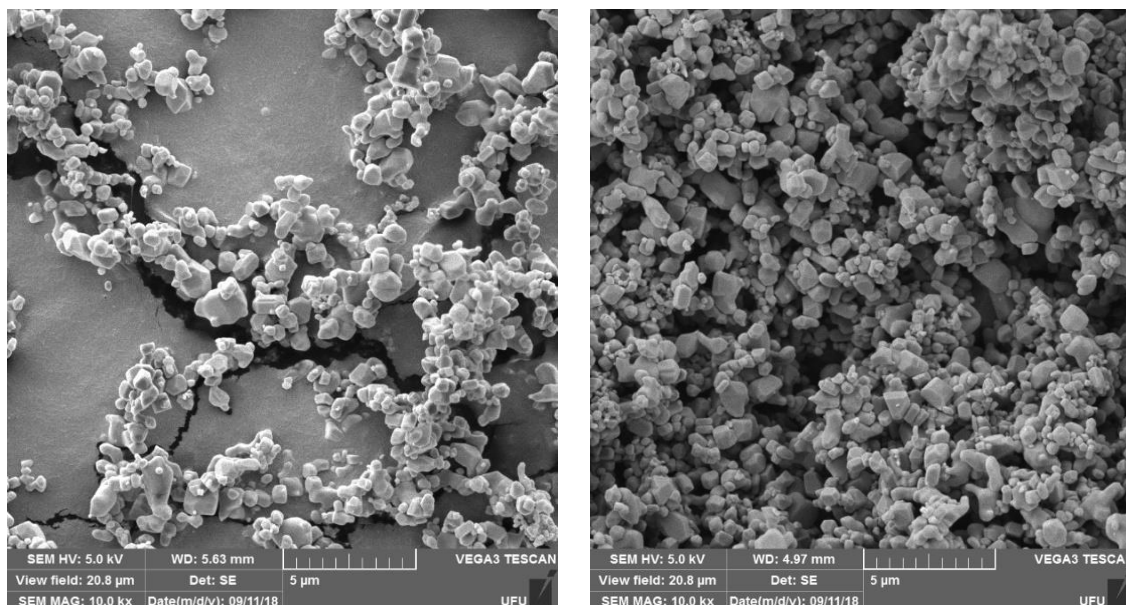


Fonte: Autora.

4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises realizadas pelo MEV permitiram analisar as morfologias do TiO_2 e do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$. Na Figura 12 foi possível observar que não houve alterações significativas do TiO_2 após adsorção da H_2TPP . As imagens mostram também aglomerados de óxido poroso com partículas em formato de bastões (VALENTIM, *et al*, 2014).

Figura 12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para (A) do TiO_2 e (B) do $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$

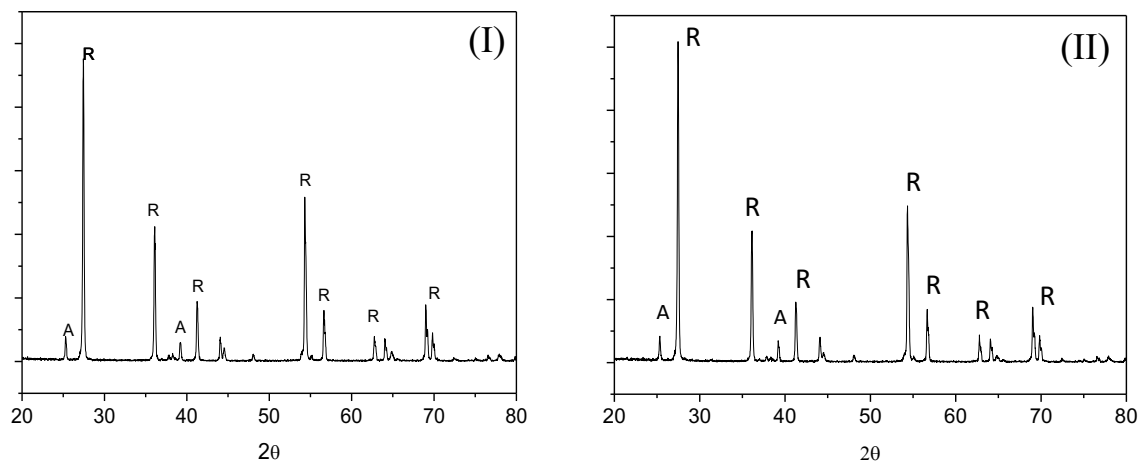


Fonte: Autora.

4.1.4. Difração de raio-X

Realizou-se a análise de difração de raios-X (Figura 13) do TiO_2 e do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$. O difratograma de raios-X revelou que fase do TiO_2 correspondem a fase rutilo devido as difrações intensas em $2\theta = 27,4^\circ$; $36,2^\circ$; $41,3^\circ$; $44,1^\circ$; $54,4^\circ$; $56,7^\circ$; $62,8^\circ$; $64,1^\circ$ e $69,0^\circ$ (VALENTIM, *et al*, 2014). Observou-se ainda alguns picos de difração de anatase, sendo o principal em $2\theta = 25,3^\circ$.

Figura 13. Difratomogramas de raios-X para as amostras de TiO_2 (I) e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (II) representando os picos de fase rutila por (R) e fase anatase por (A).



Fonte: Autora.

A porfirina H_2TPP ao adsorver na superfície do TiO_2 não alterou a estrutura cristalina do semicondutor, já que não ocorreram modificações nos valores de difrações de raios-X, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem da fase rutila e anatase presentes nos nanocompósitos

Nanocompósito	% Fase Rutila	% Fase Anatase
TiO_2	94,33	5,66
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$	93,82	6,18

4.1.5. ASAP

Através da adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando a técnica de ASAP, foi possível verificar que a imobilização da H_2TPP na superfície do TiO_2 altera a área superficial específica do semicondutor. A área BET (área superficial) do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ apresenta uma área superficial cerca de 6 vezes menor que o TiO_2 ocasionando pela adsorção da porfirina H_2TPP . No caso do TiO_2 o volume do poro é maior comparado com o do

TiO₂/H₂TPP o que indica tratar-se de um material mais poroso. Os valores obtidos na técnica estão descritos na Tabela 3.

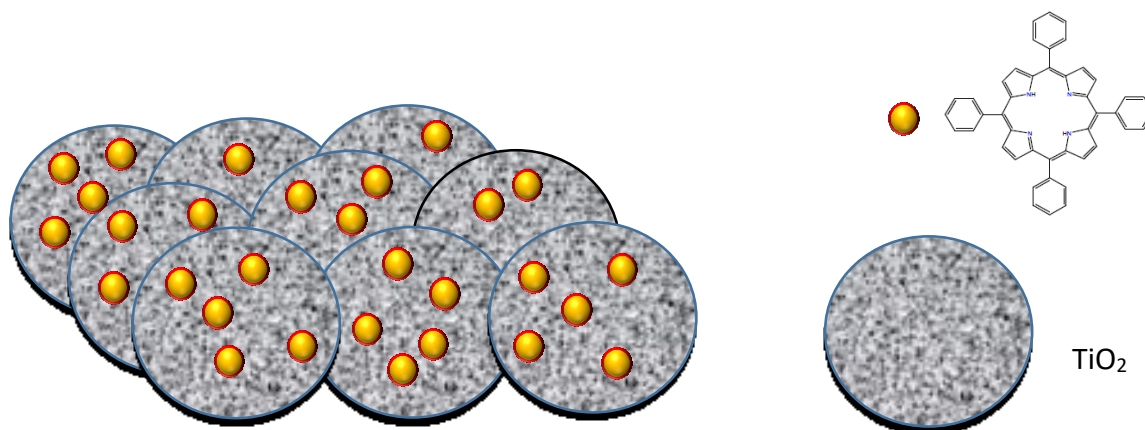
Tabela 3. Propriedades morfológicas de área superficial e porosidade do TiO₂ e TiO₂/H₂TPP

Nanocompósito	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)
TiO ₂	2,2162	0,017530	31,64
TiO ₂ /H ₂ TPP	0,3523	0,006427	72,96

Fonte: Autora.

Após a caracterização física e morfológica do nanocompósito TiO₂/H₂TPP (Figura 14) podemos concluir que a metodologia empregada na preparação do nanocompósito não alterou as propriedades do semicondutor e sensibilizador.

Figura 14. Esquema da adsorção da H₂TPP no semicondutor TiO₂.



Fonte: Autora.

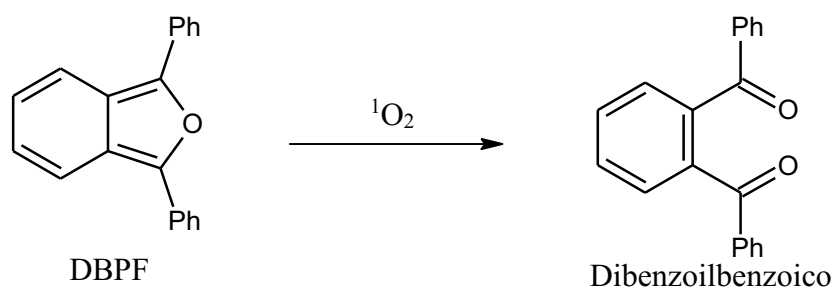
Para tanto, iniciaremos os estudos relacionados a determinação qualitativa das espécies reativas produzidas pelo nanocompósito TiO₂/H₂TPP em meio aquoso sob irradiação de luz visível.

4.2 Espécies reativas de oxigênio produzidas pelo TiO₂/H₂TPP

4.2.1 Oxigênio singlete (¹O₂)

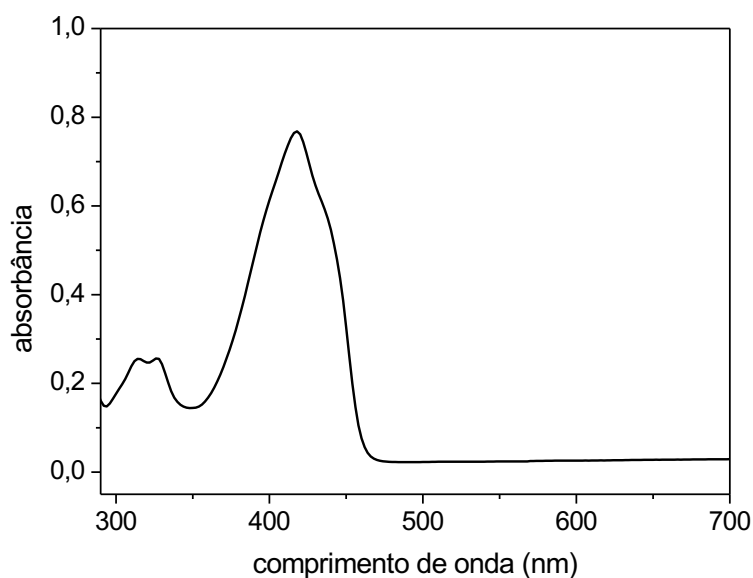
A detecção do oxigênio singlete foi realizada conforme descrito por Tada e colaboradores (TADA, *et al*, 2007) utilizou-se o método espectrofotométrico de forma indireta. A sonda de detecção do ¹O₂ foi a espécie química 1,3-difenilbenzofurano (DBPF). O DBPF reage irreversivelmente com o ¹O₂ (Figura 15), o que induz a diminuição na intensidade da banda de absorção com máximo de absorção em 417 nm (Figura 16).

Figura 15. Reação do DBPF e oxigênio singlete.



Fonte: Autora.

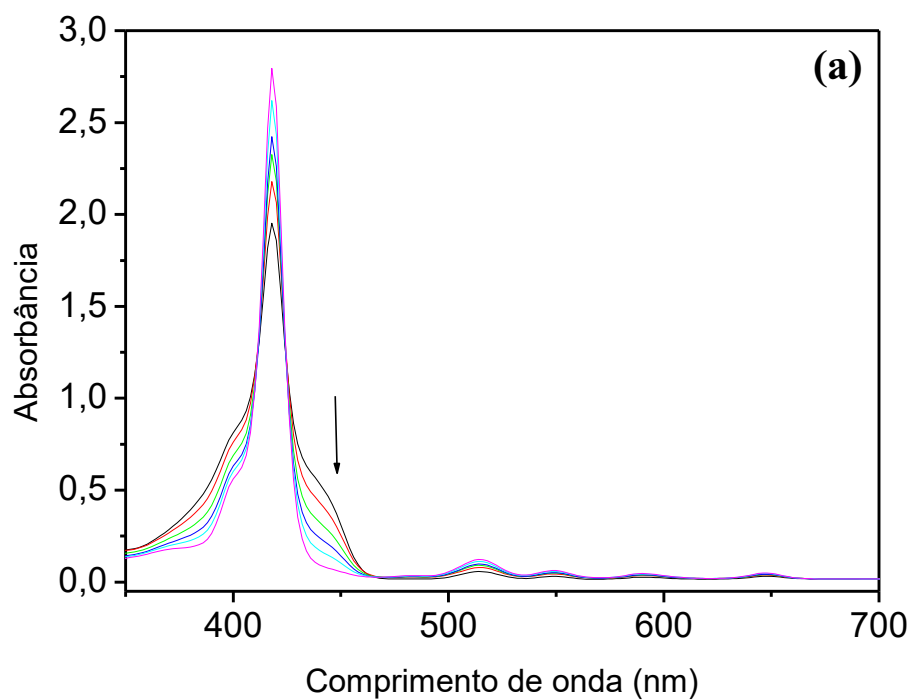
Figura 16. Espectro de absorção na região do UV-vis para o DBPF em DMSO

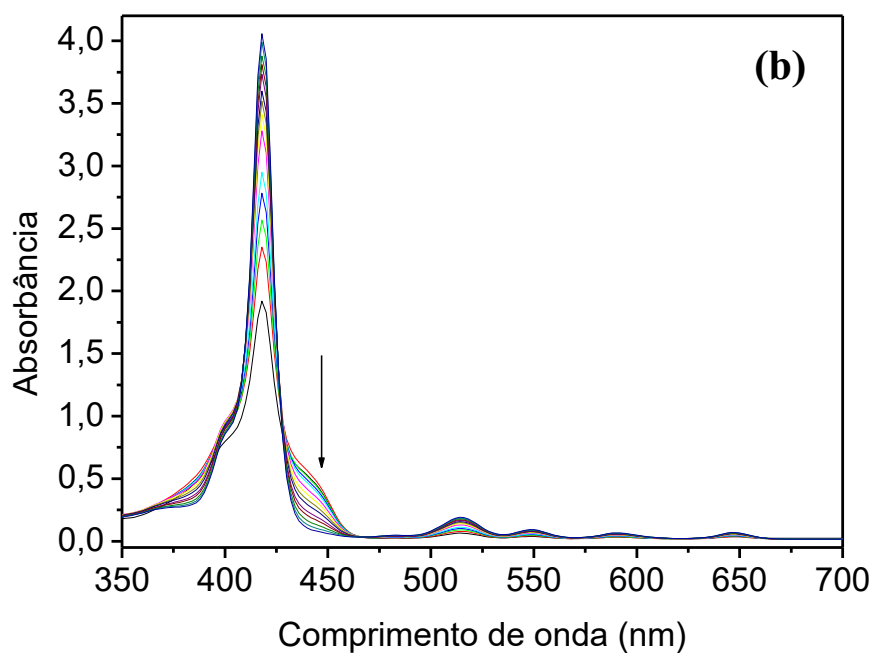


Fonte: Autora.

Os estudos foram propostos inicialmente, avaliando-se a produção de oxigênio singlete do sensibilizador H₂TPP em meio homogêneo (DMSO) e irradiação com LEDs em 530 e 630 nm (Figura 17).

Figura 17. Espectro de UV visível da H₂TPP em presença de DBPF (DMSO) com irradiação de (a) LED verde [tempo: (—) escuro; (—) 10 seg.; (—) 20 seg.; (—) 30 seg.; (—) 40 seg.; (—) 60 seg.] e (b) LED vermelho [tempo: (—) escuro; (—) 10 seg.; (—) 20 seg.; (—) 30 seg.; (—) 40 seg.; (—) 60 seg.; (—) 80 seg.; (—) 100 seg.; (—) 120 seg.; (—) 150 seg.; (—) 180 seg.; (—) 220 seg.; (—) 260seg.; (—) 300 seg.]

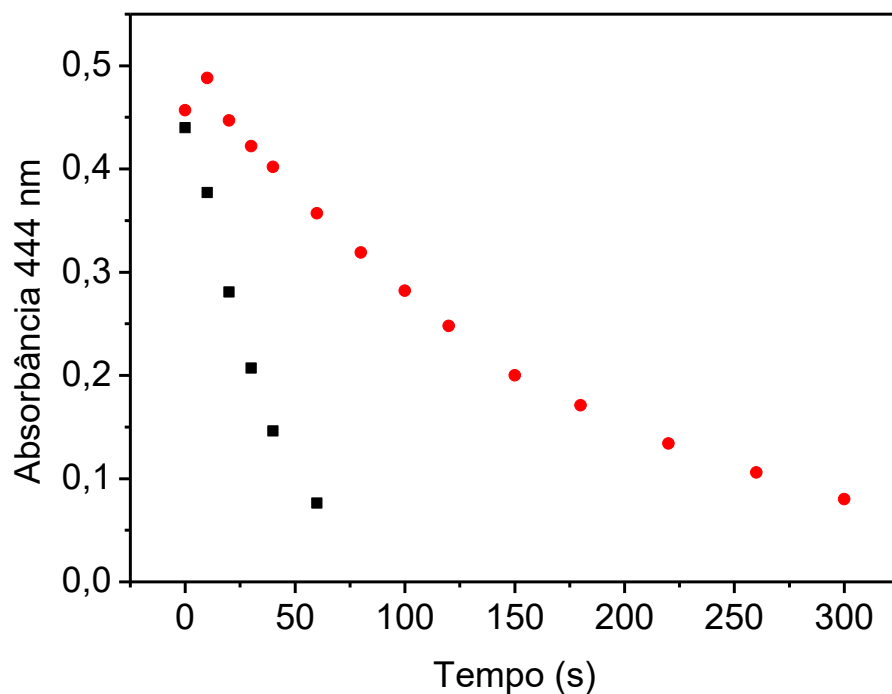




Fonte: Autora.

Através do perfil espectral na região do UV-vis., foi possível observar que em ambos os comprimentos de onda de irradiação se vê o decaimento da banda em 444 nm do DBPF indicando que a porfirina H_2TPP produz oxigênio singleto em intervalos de irradiação. Sendo que no $\lambda=530$ nm a taxa de produção de $^1O_2$ é maior que em $\lambda=630$ nm (Figura 18).

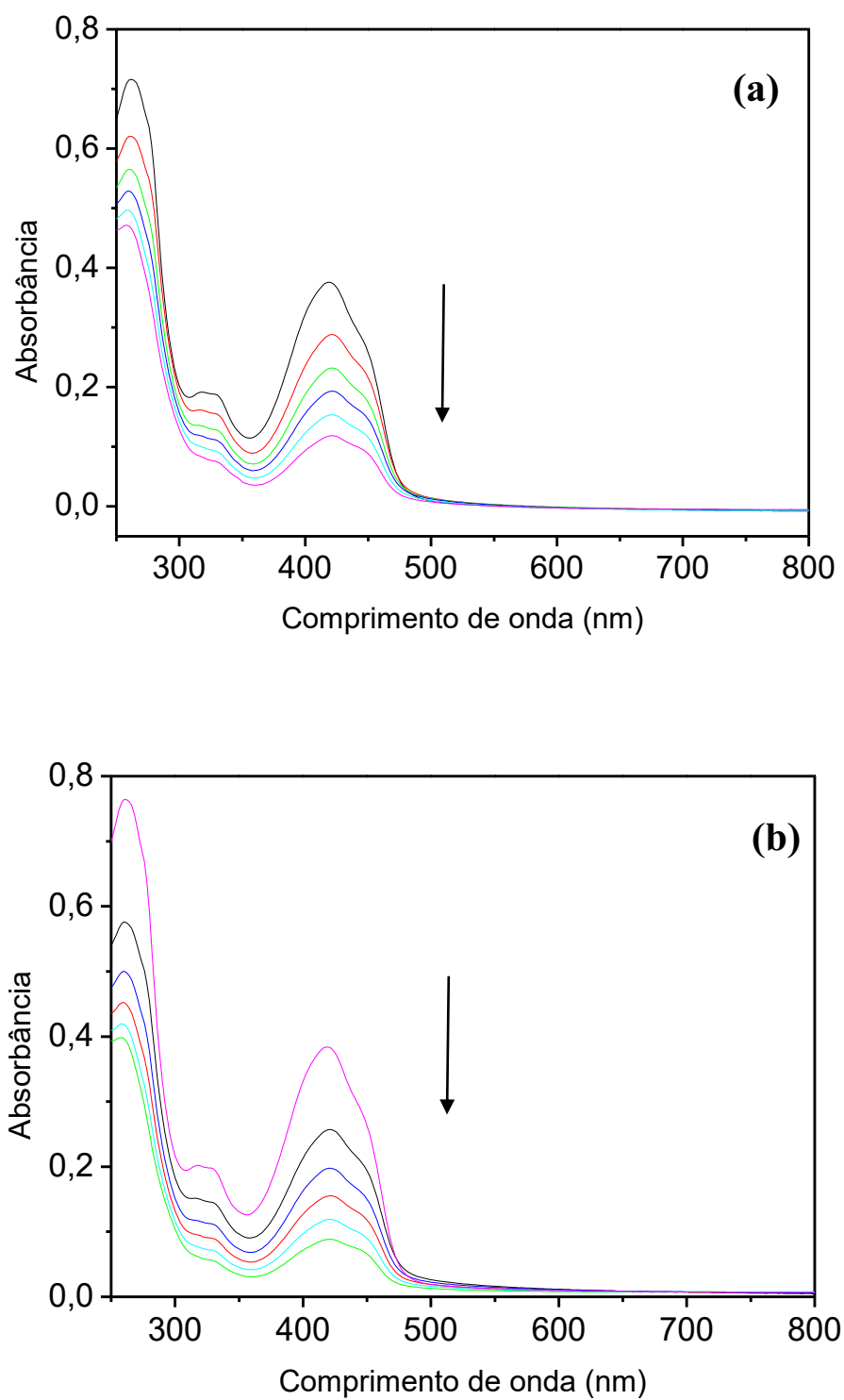
Figura 18. Perfil espectral na região do UV-vis em 444 nm do DBPF (■) LED verde (●) LED vermelho



Fonte: Autora.

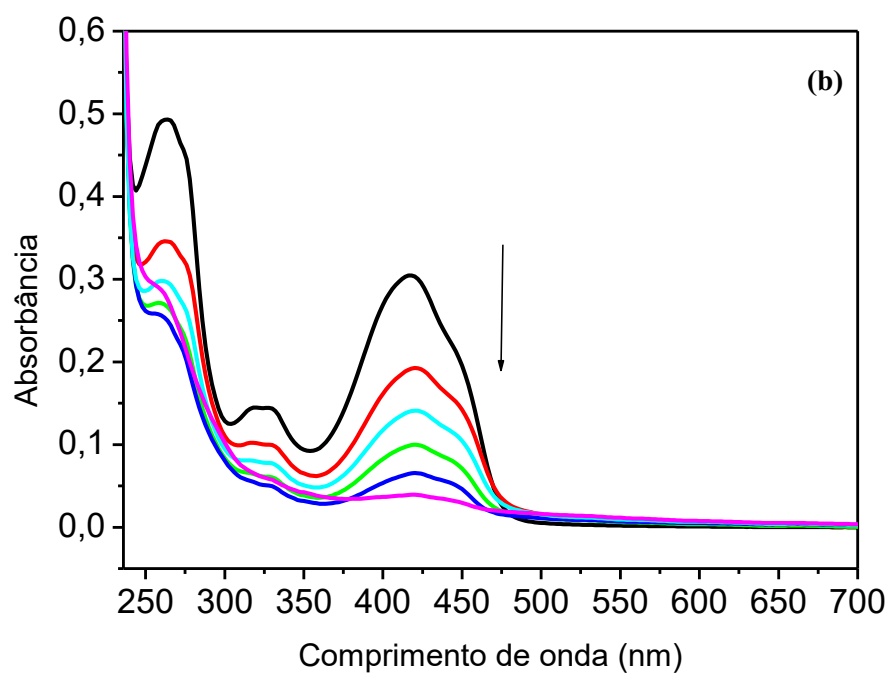
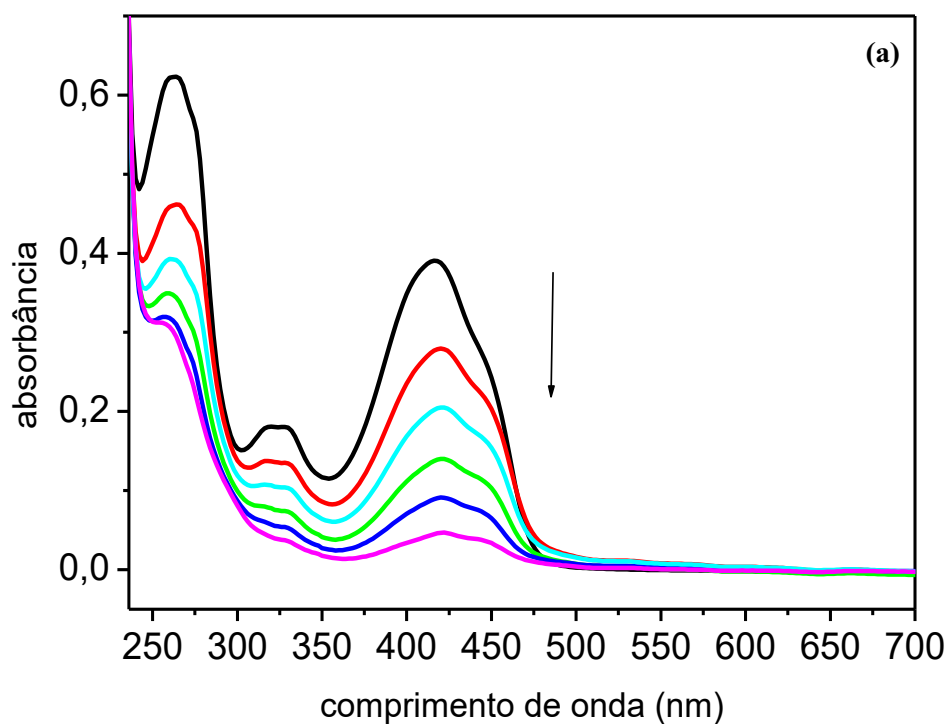
As taxas de decaimento do DBPF foram avaliadas em presença do TiO_2 (Figura 19) e em presença do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (Figura 20) em suspensão aquosa com reatores de LED verde e vermelho.

Figura 19. Espectros de absorção na região do UV-vis. para o TiO_2 em presença de BDPF irradiado (a) LED Verde [(-) escuro; (-) 30 seg; (-) 60 seg; (-) 90seg; (-) 150seg; (-) 210seg.] e (b) LED vermelho [(-) escuro; (-) 30 seg; (-) 60 seg; (-) 90seg; (-) 150seg; (-) 210seg.]



Fonte: Autora.

Figura 20. Espectros de Absorção na região do UV-vis. para o $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ irradiado (a) LED Verde e (b) LED Vermelho. [Tempo: (-) escuro; (-) 30 seg; (-) 60 seg; (-) 90seg; (-) 150seg; (-) 210seg.]

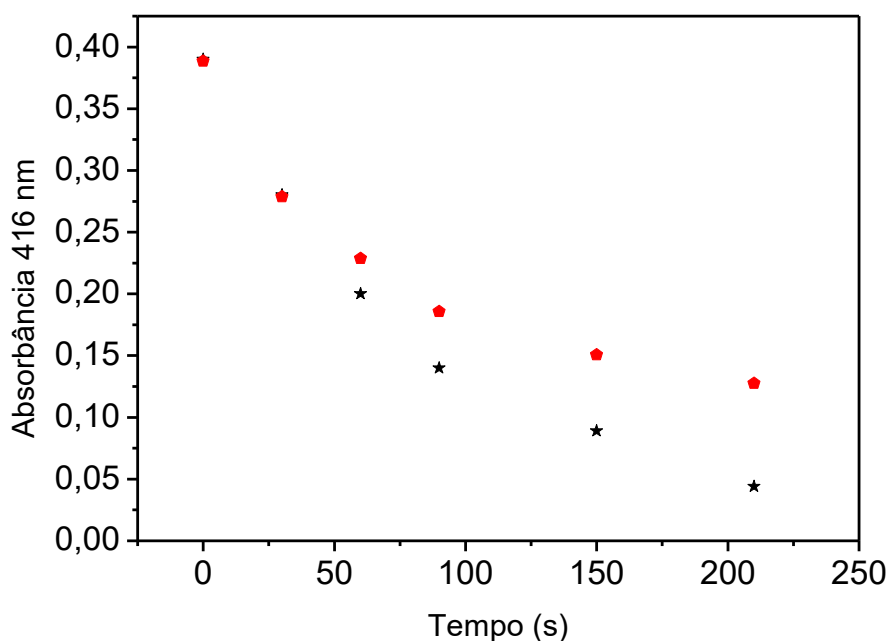


Fonte: Autora.

Na Figura 21 se vê o perfil de produção do oxigênio singleto para o nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ sob irradiação nos LEDs verde e vermelho. Semelhante a H_2TPP em meio homogêneo, a irradiação em 530 nm é mais eficiente na produção do radical $^1\text{O}_2$ quando o nanocompósito foi irradiado em 530 nm. A produção de oxigênio singleto nesse sistema em estudo se deve a porfirina adsorvida na superfície do TiO_2 .

No caso da discussão em relação ao TiO_2 e sua taxa de produção do radical $^1\text{O}_2$, foi dificultada pelo fato que a sonda DBPF tem uma taxa de adsorção elevada na superfície do óxido metálico. Nesse caso, seria mais conveniente a determinação da produção de oxigênio singleto pelo método direto.

Figura 21. Perfil cinético de produção de oxigênio singleto da $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ em suspensão aquosa com reatores de (*) LED verde e (●) LED vermelho



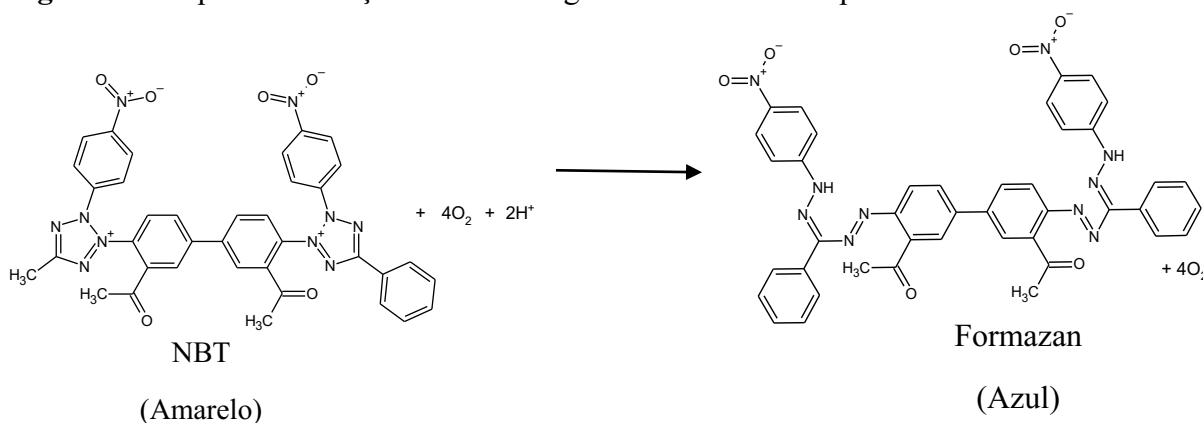
Fonte: Autora.

Tendo em vista a melhor eficiência de produção de oxigênio singleto sob irradiação em 530 nm os estudos subsequentes para determinação das espécies reativas ânion superóxido e radical hidroxila foram realizados somente com irradiação no LED verde.

4.2.2 Ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$)

O radical ânion superóxido reage com o tetrazolium nitroazul (NBT) e forma a espécie formazan (Figura 22), a qual possui banda de absorção na região de 600 nm (ALVES, *et al.*, 2010).

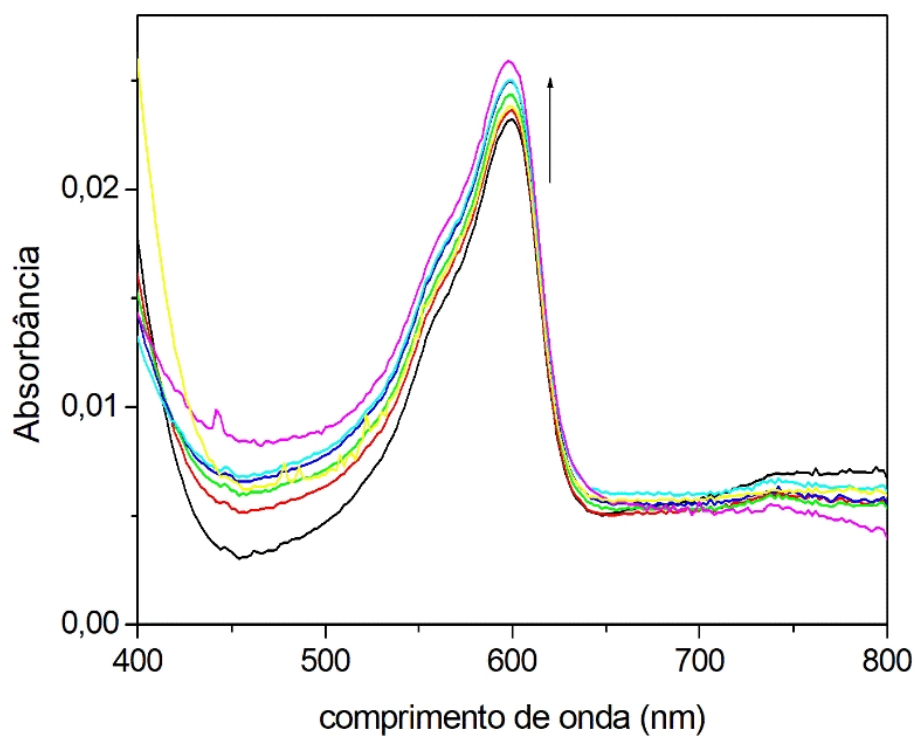
Figura 22. Esquema da reação do NBT reagindo com o ânion superóxido formando formazan



Fonte: Autora.

Através da análise na região do UV-vis., foi possível avaliar a produção do ânion superóxido do nanocompósito TiO_2/H_2TPP (Figura 23) reatores de LED verde utilizando-se o captador NBT na presença do reator de LED verde.

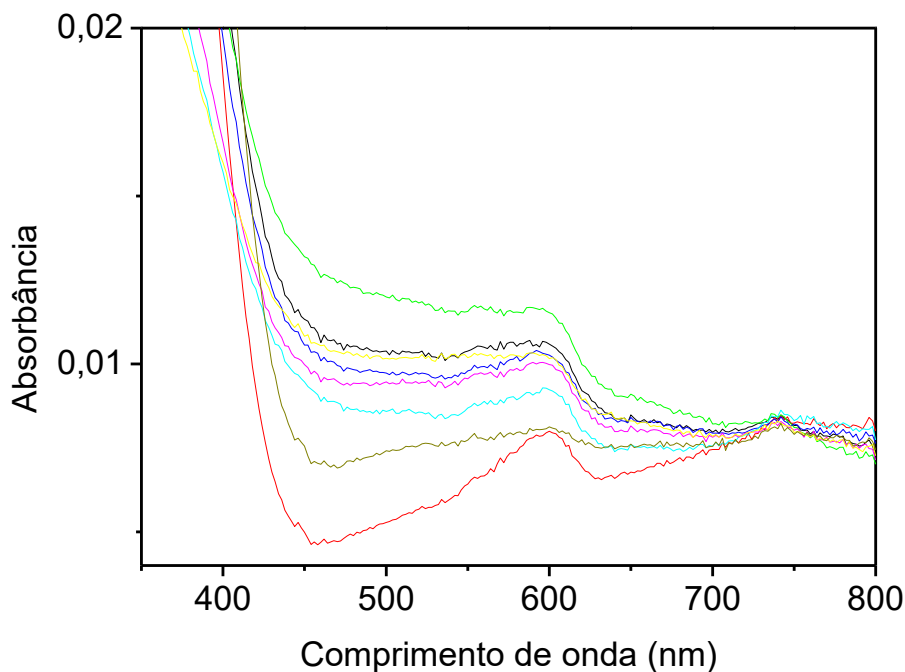
Figura 23. Espectros de Absorção na região do UV-vis. Do NBT em presença do $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ irradiado LED em 530 nm. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-) 45 seg; (-) 60 seg.]



Fonte: Autora.

O aumento da intensidade de absorção da banda na região de 600 nm indica que a suspensão aquosa do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ quando irradiado em 530 nm produz o radical ânion superóxido. O semicondutor TiO_2 rutila, nas mesmas condições, é capaz de gerar o $\text{O}_2^{\bullet-}$, entretanto, com uma quantidade inferior.

Figura 24. Espectros de Absorção na região do UV-vis. Do NBT em presença do TiO₂ irradiado no LED verde. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-) 35 seg; (-) 50 seg; (-) 70 seg].



Fonte: Autora.

Estudos de H₂TPP em meio homogêneo e presença de NBT e irradiação com LED verde indica a não produção de ânion superóxido. Tal resultado indica que espécies radicalares como ânion superóxido são produzidos pelo nanocompósito TiO₂/H₂TPP em maior quantidade que o semicondutor TiO₂, pois a produção de ânion superóxido está em acordo com a reação abaixo:

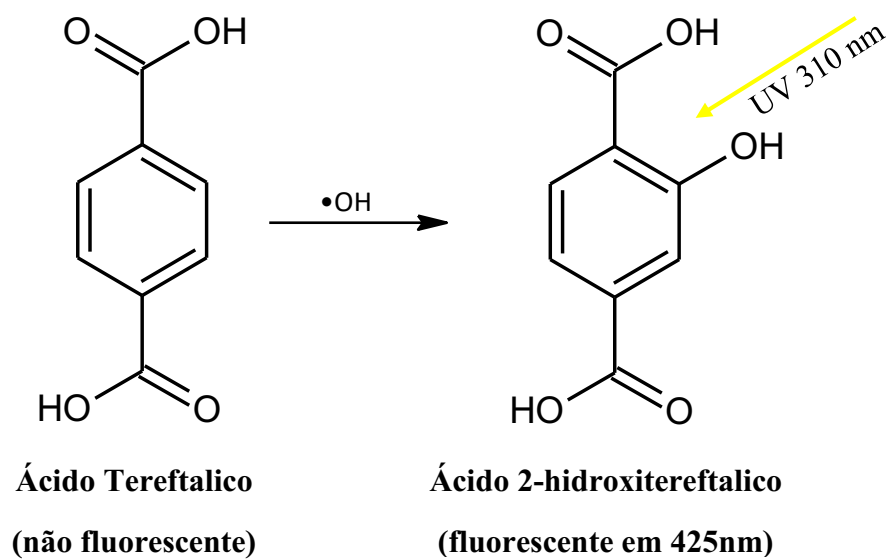


A adsorção da porfirina H₂TPP na superfície do TiO₂, permite uma maior transferência de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) do nanocompósito TiO₂/H₂TPP permitindo assim uma maior produção de ânion superóxido nesse sistema.

4.2.3 Radical Hidroxila (OH•)

O ácido tereftálico é uma espécie que não apresenta fluorescência, mas quando reage com o radical hidroxila seu produto apresenta fluorescência em 425 nm quando excitado em 310 nm (KANAZAWA, *et al*, 2012), como mostrado na Figura 25.

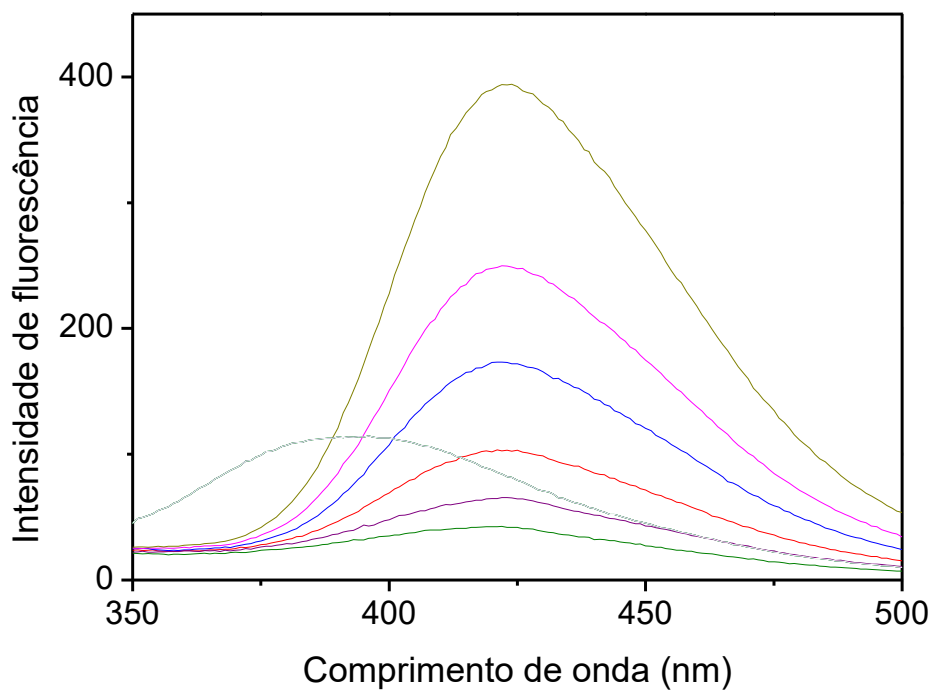
Figura 25. Reação do ácido tereftálico na presença do radical hidroxila.



Fonte: Autora.

Os perfis de emissão de fluorescência da suspensão aquosa TiO_2 com irradiação com LED verde e o captador ácido tereftálico são mostrados na Figura 26. Neste estudo foi possível observar a produção de radical hidroxila tendo em vista o aumento da emissão de fluorescência em 425 nm.

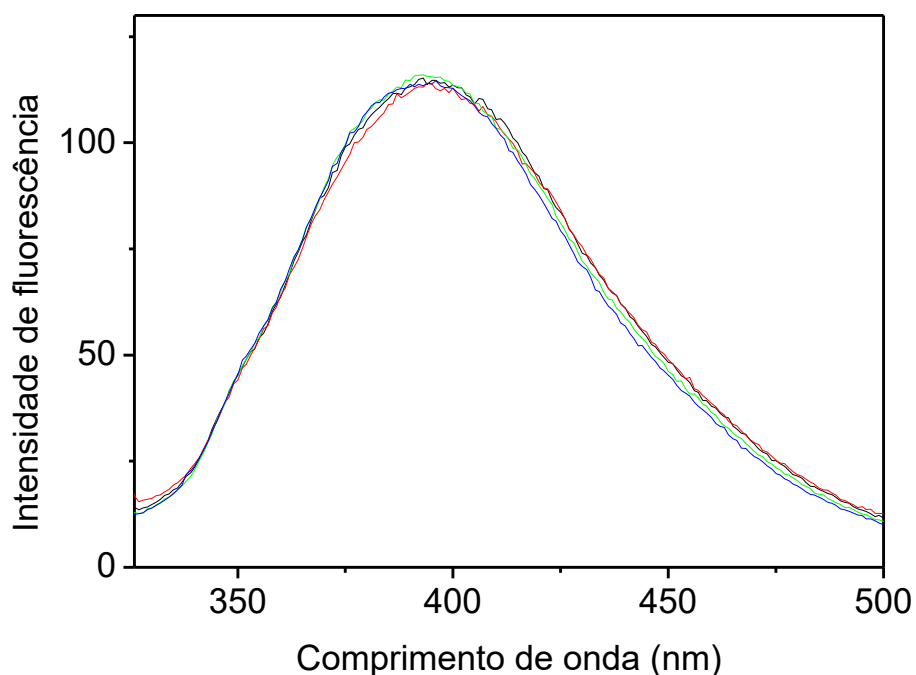
Figura 26. Determinação qualitativa de radical hidroxila por captador AT do nanocompósito TiO_2 após irradiação com LED verde. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 min.; (-) 10 min.; (-) 15min.; (-) 20 min.; (-)30 min.].



Fonte: Autora.

Além desses estudos foram avaliados os perfis de emissão de fluorescência da suspensão aquosa do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (Figura 27) com irradiação com LED verde e o captador ácido tereftálico. Os resultados são mostrados na Figura 27.

Figura 27. Determinação qualitativa de radical hidroxila por captador AT do nanocompósito TiO₂/H₂TPP após irradiação com LED verde. [Tempo: (-) escuro; (-) 5 min.; (-) 10 min.; (-) 15min.].



Fonte: Autora.

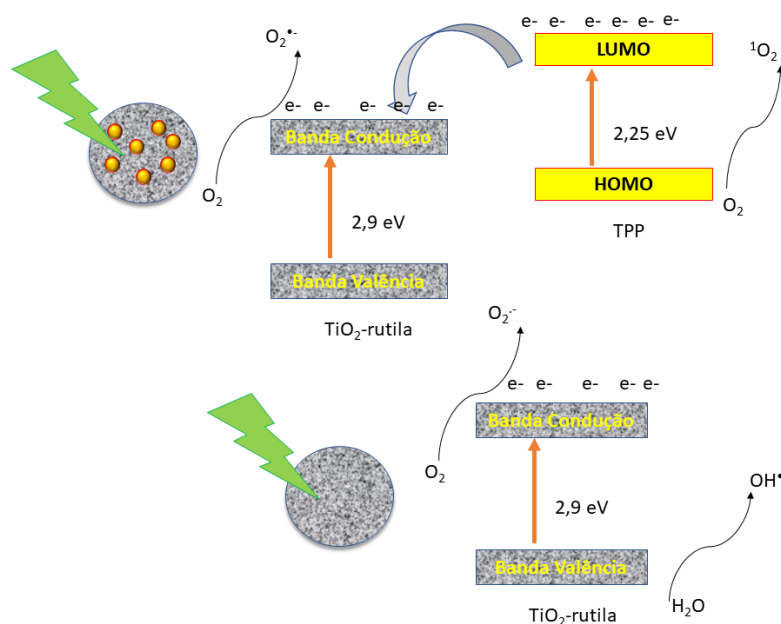
A produção do radical hidroxila está diretamente relacionado com reação abaixo:



Após a adsorção pois a H₂TPP impede a adsorção da água na superfície do TiO₂ justificando a baixa produção de radical hidroxila no sistema TiO₂/H₂TPP.

Tendo em vista os resultados de determinação qualitativa das EROs pelas diferentes sondas foi possível prever os mecanismos envolvidos para TiO₂ o nanocompósito TiO₂/H₂TPP e a produção das espécies reativas de oxigênio (Figura 28).

Figura 28. Esquema dos mecanismos envolvidos para TiO_2 , o nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ e a produção das espécies reativas de oxigênio.



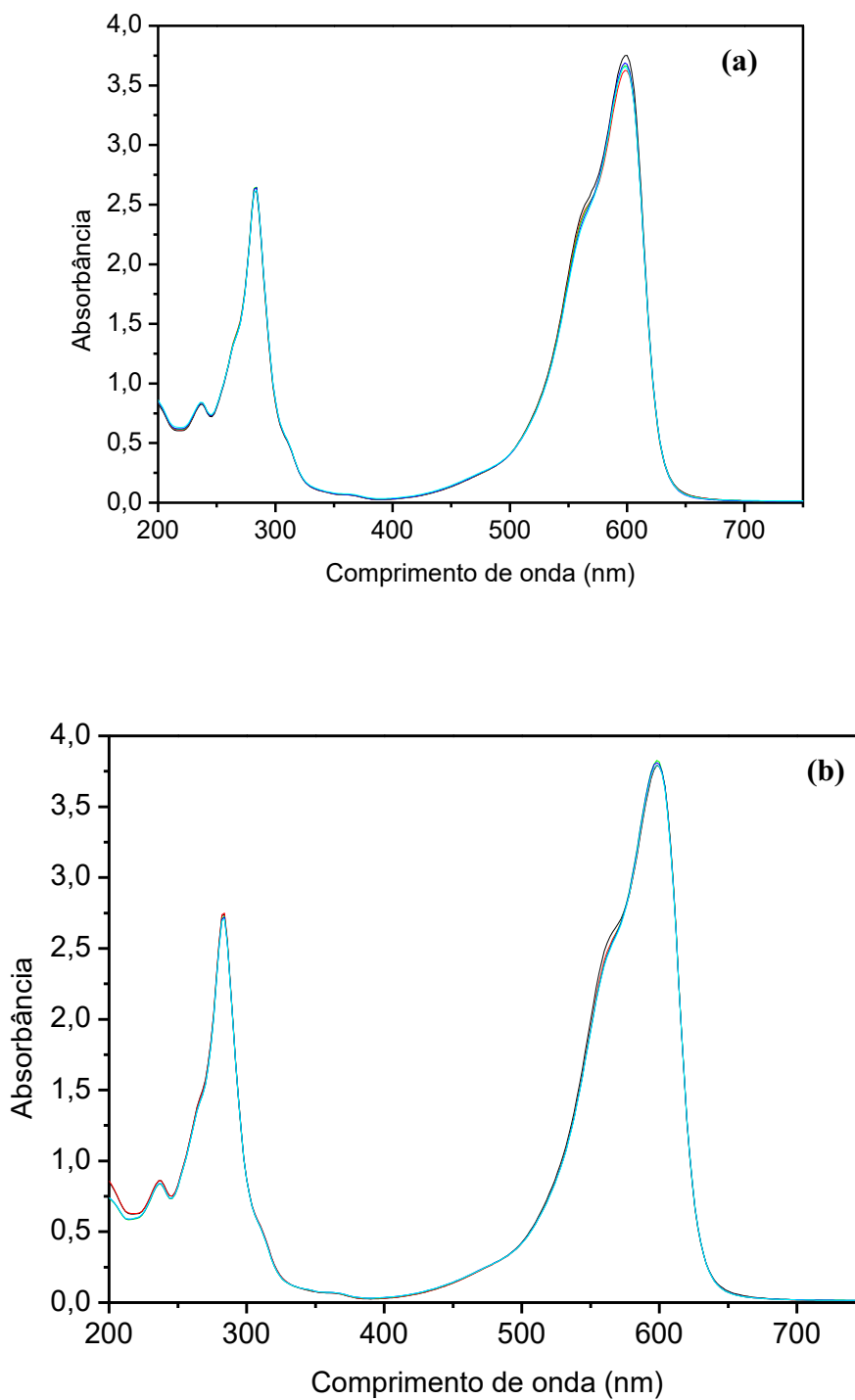
Conforme se vê na literatura, óxidos metálicos semicondutores como TiO_2 , ainda apresentam muitas limitações na atividade fotocatalítica a partir da energia solar, por apresentarem um “band gap” elevado (SILVA, 2007). No caso do TiO_2 rutila utilizado nesse trabalho, verificamos que a $E_{\text{gap}}=2,9$ eV (400 nm) apresentou produção de EROs como ânion superóxido e radical hidroxila. Porém, ao adsorver a porfirina H_2TPP na superfície do TiO_2 , modificações dos estados energéticos ($E_{\text{gap}}=2,25$ eV) permitiram um maior efeito fotocatalítico na decomposição do corante tionina.

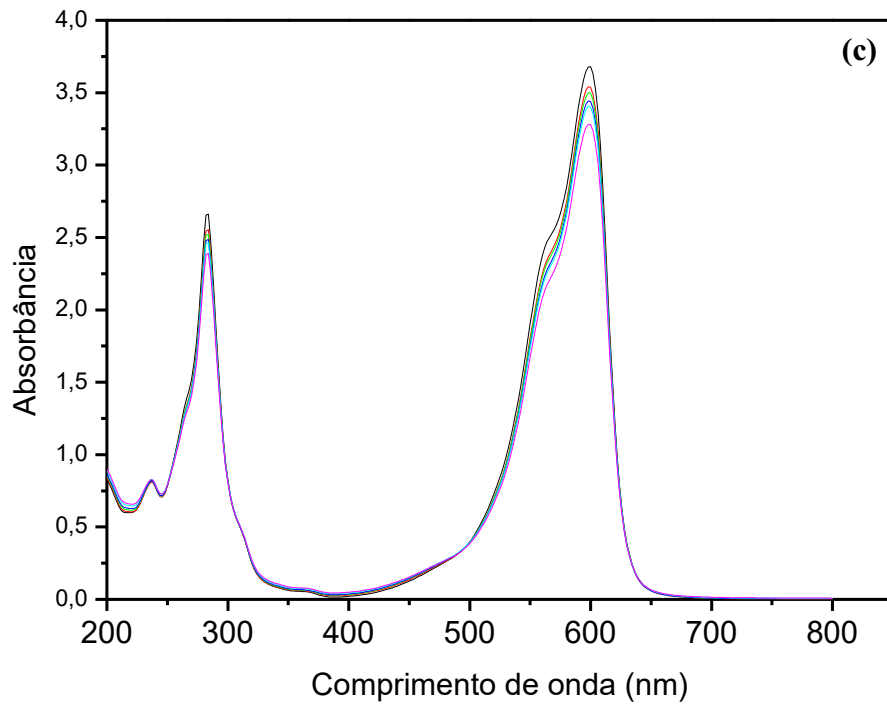
4.3 Degradação fotocatalítica da solução aquosa do corante Tionina

A degradação fotocatalítica do corante tionina, foi acompanhada pela técnica de espectroscopia na região do UV-vis.

Nas Figuras a seguir foi possível verificar que a solução aquosa do corante quando irradiada com LED verde, LED vermelho e no sol (Figura 29) não se vê diminuição da intensidade de absorção na região de 600 nm. Tal evidência indica que não ocorre auto degradação do corante sob efeito fotoquímico.

Figura 29. Espectro de absorção na região do UV-vis. para solução de Tionina no (a) LED verde [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg;] , (b) LED vermelho [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg;] e (c) sol [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg;].





Fonte: Autora.

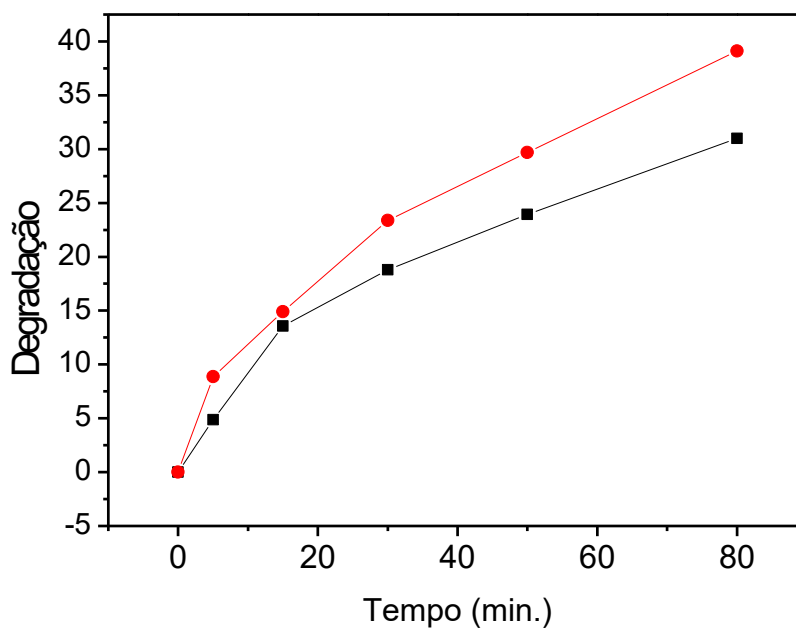
Nos estudos de fotodegradação, foram determinadas taxas de degradação (equação 10) do corante tionina em presença do semicondutor TiO_2 e nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ sob irradiação com LEDs em 530 e 630 nm.

$$\text{Taxa de degradação\%} = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100 \quad (10)$$

Onde: $A_0 =$ e $A_t =$.

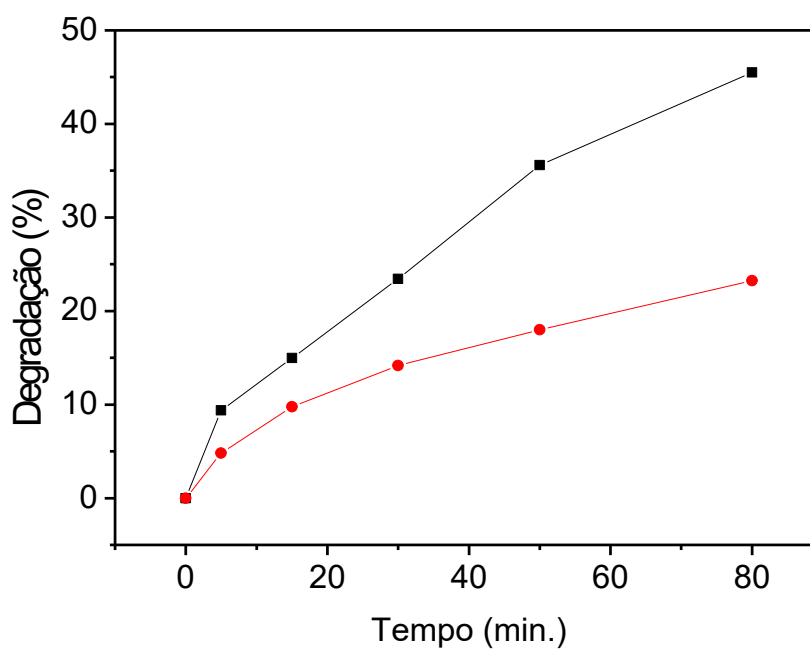
Para os estudos envolvendo do semicondutor TiO_2 , a taxa de degradação do corante foi maior com irradiação em 630 nm do que em 530 nm (Figura 30). Enquanto para os estudos envolvendo nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$, a taxa de degradação foi maior para a irradiação em 530 nm (Figura 31)

Figura 30. Taxa de degradação do corante Tionina com o TiO_2 no (■) LED verde e (●) LED vermelho.



Fonte: Autora.

Figura 31. Taxa de degradação do corante Tionina com o $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ no (■) LED verde e (●) LED vermelho.

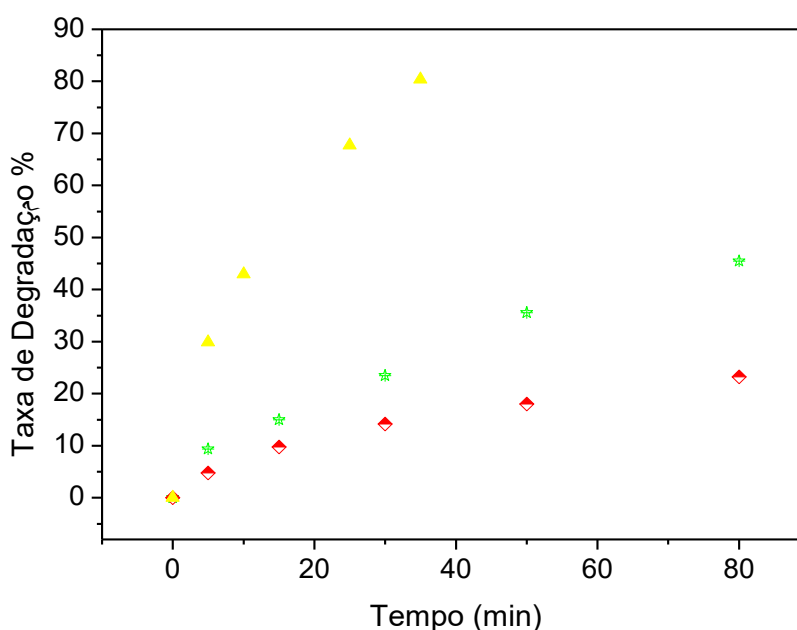


Fonte: Autora.

Pode-se inferir que no experimento de fotodegradação do corante tionina envolvendo o semicondutor TiO_2 ocorra adsorção do corante tionina da superfície do mesmo, o qual sob irradiação na região de 630 nm atue como sensibilizador e assim inicie-se o processo de auto fotodegradação. Após a adsorção da porfirina H_2TPP , a área superficial do semicondutor diminui tendo visto da Tabela 3. Assim sendo, a eficiência na fotodegradação da tionina com irradiação em 530 nm se deve a maior produção de EROs ocasionada pelo efeito sinérgico entre o semicondutor e o sensibilizador.

Os estudos de fotodegradação foram realizados sob irradiação natural do sol, a fim de mimetizar um ambiente de tratamento de efluentes. Pode-se observar na Figura 32, que nas mesmas condições experimentais, a fotodegradação do corante tionina foi mais eficiente com o tempo. Ou seja, foi possível a degradação do corante em quase 80% durante 35 minutos exposto ao sol.

Figura 32. Taxa de degradação da Tionina pelo nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ na presença de luz (*) LED verde, (♦) no LED vermelho e (▲) no sol.



Fonte: Autora.

4.4 Estudo cinético de fotodegradação

Com isso, realizou-se o tratamento cinético de primeira ordem (equação 11) (AHMED, *et al*, 2017) para determinar as constantes aparentes (k_{app}) de degradação do TiO_2 e do nanocompósito TiO_2/H_2TPP sob diferentes fontes de irradiação Tabela 4.

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} T \quad (11)$$

Onde: $A_0 =$, $A_t =$, $k_{app} =$ e $T =$.

Os resultados obtidos mostram que a constantes aparentes (k_{app}) de fotodegradação do semicondutor TiO_2 possui pouca diferença quando irradia pelo LED verde e LED vermelho. Para o nanocompósito TiO_2/H_2TPP o valor de k_{app} com irradiação com LED verde passa a ser quase que o dobro quando irradiado pelo LED vermelho.

Os gráficos realizados para o estudo cinético encontram-se anexo. (???)

Tabela 4. Constantes aparentes de fotodegradação para o TiO_2 e nanocompósito TiO_2/H_2TPP em diferentes fontes de irradiação

	LED vermelho	LED verde	Sol
TiO_2	0,00583	$0,00420 \pm 0,00024$	-
TiO_2/H_2TPP	0,00313	$0,00721 \pm 0,00015$	$0,0538 \pm 0,00020$

Fonte: Autora.

A taxa de degradação para o nanocompósito TiO_2/H_2TPP é maior no LED verde e no sol devido ao perfil espectral de reflectância difusa (Figura 10), na qual as faixas de comprimento de onda de irradiação correspondem a região de maior intensidade de absorção na região do visível para o nanocompósito.

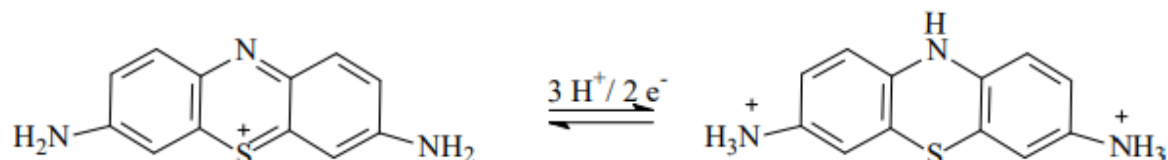
Os resultados até o momento demonstram a eficiência na fotodegradação do corante tionina pelo nanocompósito TiO_2/H_2TPP . Porém faz-se necessário nesse tipo de estudo tentar identificar a provável fotoproducto da reação de degradação. Assim sendo, os próximos resultados se baseiam na identificação do fotoproducto da tionina.

4.5 Fotoproducto da degradação da Tionina pelo TiO_2/H_2TPP

A tionina é um corante da classe das tiazinas que apresentam alto coeficiente de extinção molar na região do visível (602 nm/ $\epsilon=77.600$), no entanto em presença de agentes

redutores reduz a forma de leuco-tionina (Figura 33) que não apresenta absorção na região do visível (Tabela 5) (LEE, MILLS, 2003). Uma forma de identificar a espécie leuco-tionina é utilizando-se da técnica de espectroscopia de fluorescência a qual a espécie leuco apresenta emissão de fluorescência em 462 nm.

Figura 33. Esquema da reação da formação da Leucotionina



Fonte: ROSA, 2014.

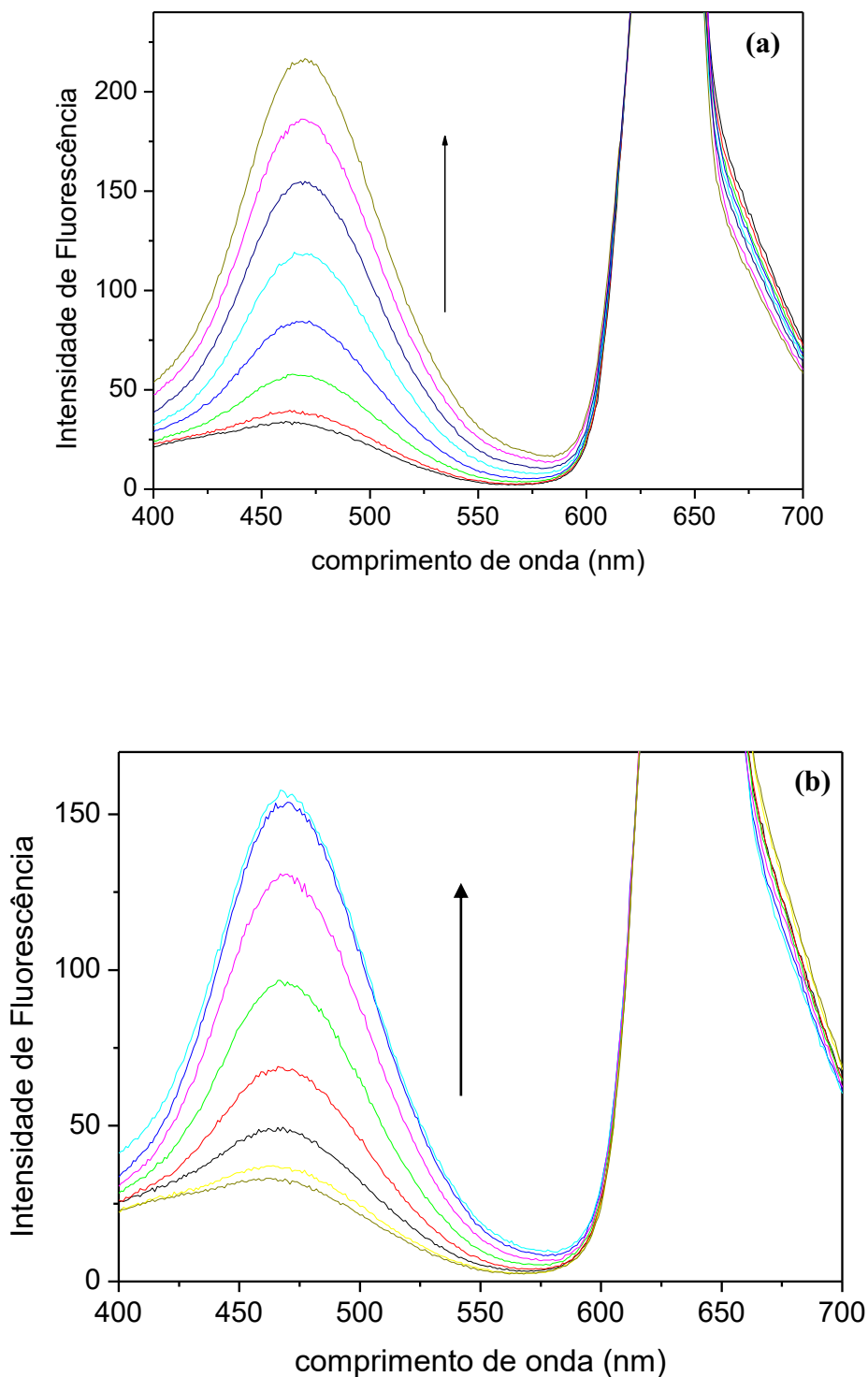
Tabela 5. Valores $\lambda_{\text{máx}}$ de absorbância e fluorescência para o corante tionina.

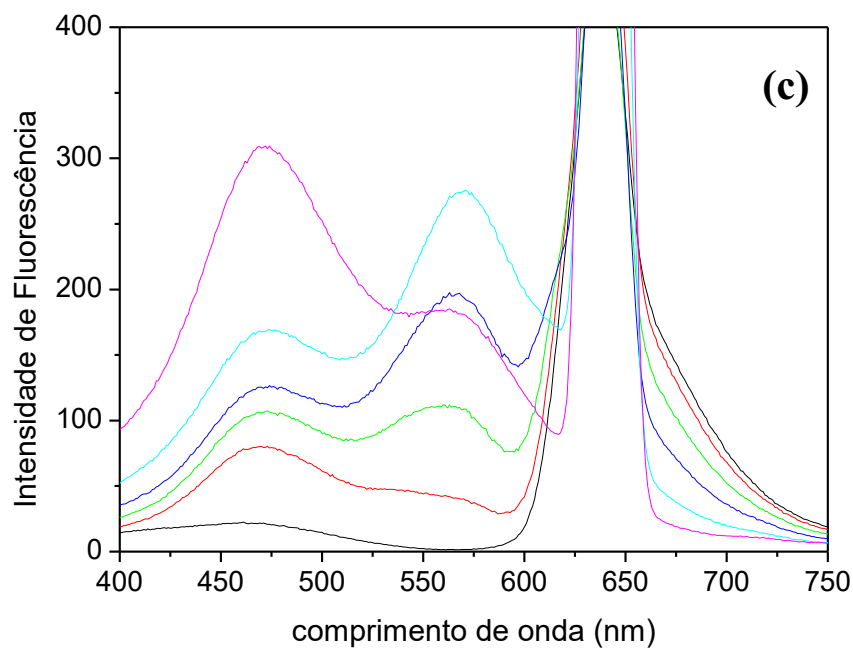
	Absorbância		Fluorescência	
	Forma oxidada	Forma reduzida	Forma oxidada	Forma reduzida
	λ_{MAX} (nm)	λ_{MAX} (nm)	λ_{EM} (nm)	λ_{EM} (nm)
Tionina	600, 282	310, 262	610	462

Fonte: Lee & Mills, 2003.

Assim sendo, os experimentos de fotodegradação do corante tionina, foram acompanhados por análises espectroscópicas de fluorescência para as soluções após diferentes tempos de irradiação (Figura 34).

Figura 34. Espectro de fluorescência do fotoproduto da degradação da Tionina pelo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$ (a) LED verde [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-) 30 A seg; (-) 30 B seg.] (b) LED vermelho [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg (-) 20 seg; (-) 30 seg; (-) 30 A seg; (-) 30 B seg.] e (c) sol [Tempo: (-) escuro; (-) 5 seg; (-) 10 seg; (-) 15 seg; (-) 20 seg; (-) 30 seg.].

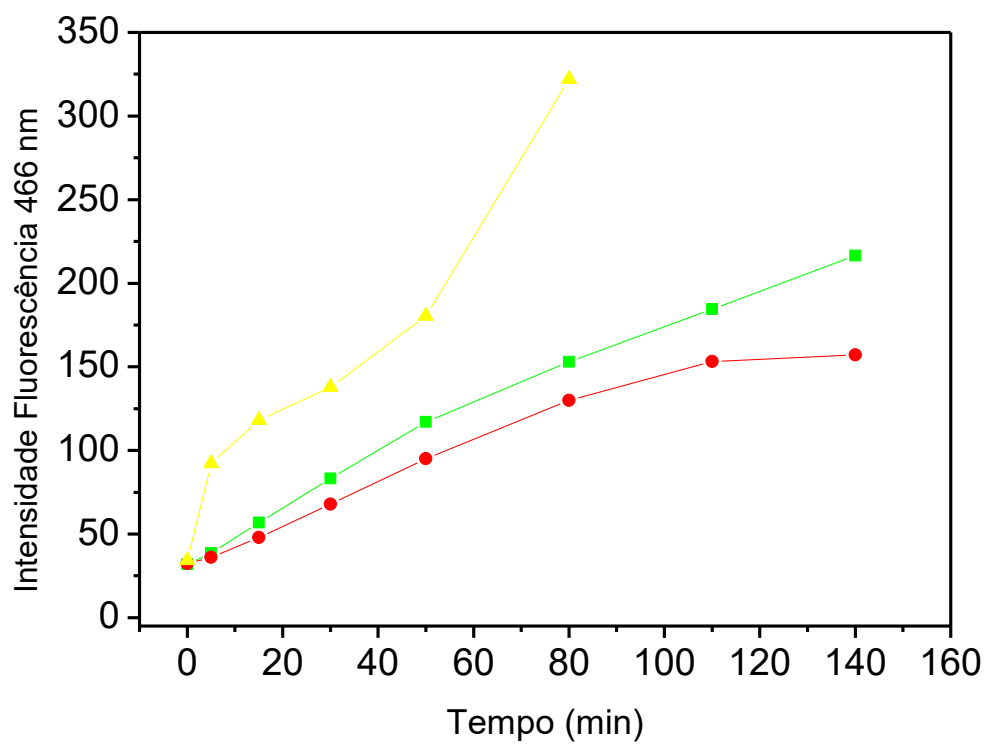




Fonte: Autora.

Pela Figura 34 podemos observar que há a um aumento de uma banda em 466 nm, que representa a formação fotoproducto a espécie leuco-tionina. Verificou-se também que há uma relação direta entre taxa de degradação do corante e formação da leuco-tionina, na Figura 35 mostra uma relação direta de aumento de intensidade de emissão em 466 nm sob irradiação no sol em seguida no LED verde e finalmente no LED vermelho.

Figura 35. Intensidade de emissão em 466 nm sobre irradiação no (▲) sol, (■) LED verde e (◆) LED vermelho.



Fonte: Autora.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa evidenciam que há adsorção da porfirina H₂TPP no TiO₂ uma vez que a taxa varia de 0,012g para 1g de nanocompósito H₂TPP. Através do espectro de reflectância difusa foi possível confirmar que o TiO₂ se encontra na forma de rutila e o deslocamento da banda para a região de menor energia, indica a forte interação da porfirina na superfície do TiO₂. As análises de microscopia eletrônica de varredura evidenciam que não houve alteração significativa na estrutura do TiO₂ após a adsorção da porfirina H₂TPP. Com os valores de difração de raios-X é possível observar que a porcentagem de TiO₂ em fase rutila é a mesma no nanocompósito TiO₂/H₂TPP. Com a técnica de ASAP conclui-se que a área superficial do semicondutor TiO₂ diminuiu com a adsorção da porfirina. Através de análises utilizando o método indireto evidenciaram-se a produção de oxigênio singlete, de ânion superóxido e de radical hidroxila pelo nanocompósito TiO₂/H₂TPP, o que nos permite concluir a eficácia do nanocompósito para fotocatalise.

Não houve degradação fotocatalítica do corante tiorina sem a presença do nanocompósito. Já com a adição do nanocompósito TiO₂/H₂TPP na solução aquosa do corante, com a irradiação do LED vermelho, LED verde e no sol, obtivemos uma taxa de degradação de 25%, 45% e 80%, respectivamente.

Os estudos realizados até o momento sugerem que o nanocompósito TiO₂/H₂TPP tem potencial para aplicação em fotocatalise de corantes comerciais.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. A.; ABOU-GAMRA, MEDIEN, H. A. A.; HAMZA, M. A. **Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation.** Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 179, 5 – 35, 2017.
- AHMED, S.; RAJIA, S.; RAHMAN, A.; ISLAM, A. U. **Potency and Antibacterial Efficacy of Degraded Chloramphenicol in Marketed Eye Drop Preparations.** Bangladesh Pharm. J. vol. 16, 165-169, 2013.
- ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M. **Métodos para determinação de atividades antioxidantes *in vitro* em substratos orgânicos.** Química Nova, vol 33, n 10, 2202 – 2210, 2010.
- BACCARO, A. L. B.; CORDON, L. D.; NISHIMURA, F. G.; GUTZ, I. G. R. **Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de *traps* e algumas aplicações em química analítica.** Química Nova, vol 42, n 3, 329-345, 2019.
- BARNNET, G. H.; HUDSON, M. F.; Smith, K. M. **Concerning mesotetraphenylporphyrin purification.** Journal of the Chemical Society, (14):1401–1403, 1975.
- BAUTITZ, I. R. **Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton.** Dissertação (Mestre em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- CARNEIRO, Z. A. **Fotocitotoxicidade proveniente do sinergismo de oxigênio singlete e óxido nítrico gerado pelo complexo [Ru(NO)(ONO)(ftalocianina)].** Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Riebirão Preto – SP, 2011.
- CHEN, Y.; LI, A.; HUANG, Z. H.; WANG, L. N.; KANG, F. **Porphyrin-based nanostructures for photocatalytic applications.** Nanomaterials, vol. 6, No. 51, 2016.
- COLLINS, C. H.; da SILVA C. G. A. **Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Química Nova, vol. 34, n. 34, 665 – 676, 2011.
- de MELLO, P. H. **Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2006
- de OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocátálise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalina e células solares.** Dissertação (Mestre em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- de OLIVEIRA, K. T.; de SOUZA, J. M.; GOBO, N. R. S.; de ASSIS, F. F.; BROCKSOM, T. J. **Conceitos fundamentais e aplicações de fotossensibilizadores do tipo porfirinas, clorinas e ftalocianinas em terapias fotônicas.** Revista Virtual Quim., 2015.

Disponível em: <https://pt.weatherspark.com/m/29960/4/Condi%C3%A7%C3%B5es-meteorol%C3%B3gicas-caracter%C3%ADsticas-de-Ituiutaba-Brasil-em-abril#Sections-ColorTemperature>. Acesso em 28 de novembro de 2019.

Disponível em: <https://www.portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/medicina-alternativa/composicao-dos-raios-solares/29430>. Acesso em 28 de novembro de 2019.

FAGAN, R.; McCORMACK, D. E.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. **A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern.** Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 42, Part 1, 2 - 14, 2016.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** Dissertação (Mestre em Química). Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2006.

HUANG, C.; LV, Y.; ZHOU, Q.; KANG, S.; LI, X.; MU, J. **Visible photocatalytic activity and photoelectrochemical behavior of TiO₂ nanoparticles modified with metal porphyrins containing hydroxyl group.** Science Direct, 40, 7093 – 7098, 2014.

INCIO, J. L. **Funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com fármacos hidrofóbicos e construção de um sistema para controle de liberação.** Dissertação (Mestre em Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

KANAZAWA, S.; FURUKI, T.; NAKAJI, T.; AKAMINE, S.; ICHIKI, R. **Measurement of OH Radicals in aqueous solution Produced by atmospheric-pressure LF plasma jet.** International Journal of Plasma Environmental science & Technology, vol. 6, No. 2, 2012.

LANDAMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. **The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂.** J. Phys.: Condens. Matter vol. 24, 2012.

LEE, S. K.; MILLS, A. **Luminescence of leuco-thiazine dyes.** Journal of Fluorescence, vol. 13, n. 5, 2003.

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MULLER Jr., P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, M. **Characterization and Evaluation of the Efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites as Photocatalysts for Wastewater Treatment Using Solar Irradiation.** International Journal of Photoenergy. vol.2008, 2008.

MARCONE, G. P. S. **Avaliação da ecotoxicidade de nanopartículas de dióxido de titânio e prata.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2011.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova, vol. 32, n. 1, 188 – 197, 2009.

MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICS, D. I.; SANTOS, J. H. Z. **Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea.** Química Nova vol. 33 nº 7, 2010.

NAM, S. H.; CHO, S. J.; BOO, J. H. **Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures.** Naniscale Research Letters a Springer Open Journal, 7:89, 2012.

NIFIATIS, F.; ATHAS, F. C.; DASITHA, G. K. D.; GUNRUNG, Y.; MONETTE, K. M.; SHIVOKEVICH, P. J. **Substituent Effects of Porphyrin on Singlet Oxygen Generation Quantum Yields.** The Open Spectroscopy Journal, vol.5, 1-12, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, vol 21, n1, 69 – 72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; da SILVA, M. R.A.; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** Química Nova, vol. 30, n 2, 400 – 408, 2007.

OLES, M. O. **Síntese de meso- tetrafenilporfirinas com substituintes reativos no anel meso-fenil visando a obtenção de derivados porfirínicos catônicos aquossolúveis.** Tese (Mestre em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – PR, 2010.

PASCOAL, S. A.; de LIMA C. A. P.; de SOUZA, J. T.; de LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F. **Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume.** Química Nova, vol. 30, n. 5, 1082 - 1087, 2007.

PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; FILHO, R. M. **Avaliação de contaminantes ambiental causada por poluentes orgânicos persistentes utilizando simulação computacional.** Química Nova, vol. 30, n. 3, 565 – 568, 2007.

RIZZO, L.J.K.; BELGIORNO, V.; ANDERSON, M.A. **Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm.** Desalination, Vol. 211, 1-9, 2007.

ROSA, D. A. **Estudo de filme fino modificado por eletropolimerização de fenotiazina em FTO (óxido de estanho dopado de flúor) para construção de sensor eletroquímico.** Dissertação (Mestre em Química), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Presidente Prudente, 2014.

SANSIVIERO, M. T. C., de FARIA, D. L. **INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NO NANOCOMPÓSITO FOTOCATALISADOR ZnO/TiO₂.** Quím. Nova, vol.38 no.1 2015.

SCHNEIDER, J.; BORGER, T.; DIWALD, O. **Reactive porphyrin adsorption on TiO₂ anatase particles: solvent assistande and the effect of water addition.** ACS appl. Mater. Interfaces, 10, 16836 – 16842, 2018.

SILVA, F. B. F. **Estudo do SnO₂ como fotocatalisador para a degradação da rodamina B: fatores limitantes e estratégias para aumento da fotatividade.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2018.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** Dissertação (Mestre em Química). Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2007.

TEDESCO, A. C.; da SILVA, A. R.; PELEGRINO, A. C.; JORGE, R. A. **Photodynamic activity of chloro (5,10,15,20- tetraphenylphyrinato)indium(III).** J. Braz. Chem. Vol 19, n. 3, São Paulo, 2008.

TEODORO, A.; BONCZ, M. A.; PAULO, P. L.; MACHULEK, A. JR. **Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea.** Eng. Sanit. Ambient. vol. 22 nº 5, 2017.

VALENTIM, A. C. S., TAVARES, M. I. B., da SILVA, E. O. **EFEITO DA ADIÇÃO DE TiO₂ NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E NA CRISTALINIDADE DO COPOLÍMERO DE ETILENO/ACETATO DE VINILA.** Química Nova, vol.37, no.2, 2014.

APÊNDICE

- Gráficos do estudo cinético de degradação para o semicondutor TiO_2 e o nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TPP}$.

Figura 36. Estudo cinético de degradação para o (a) semicondutor TiO_2 e (b) nanocompósito TiO_2TPP no LED Verde.

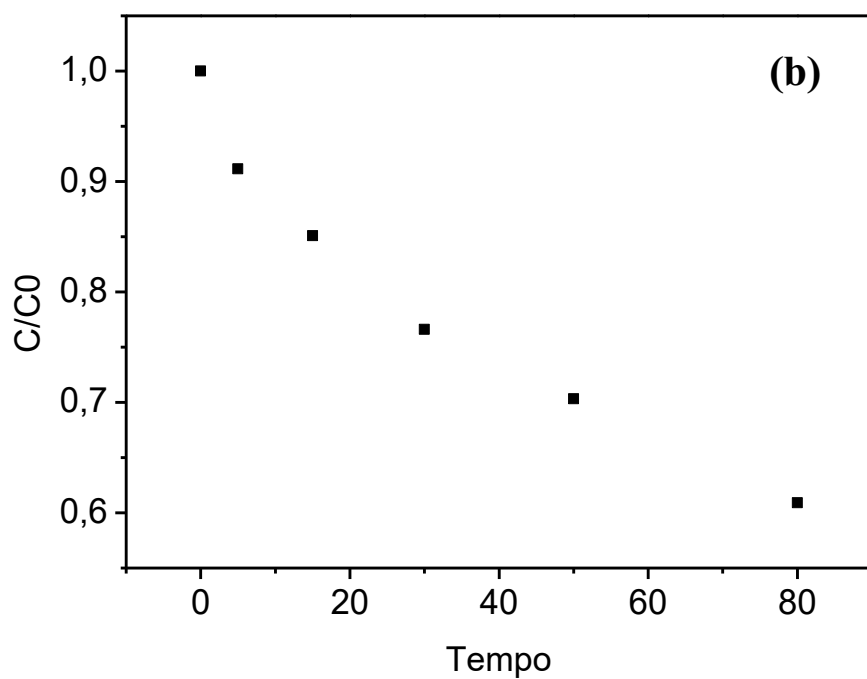
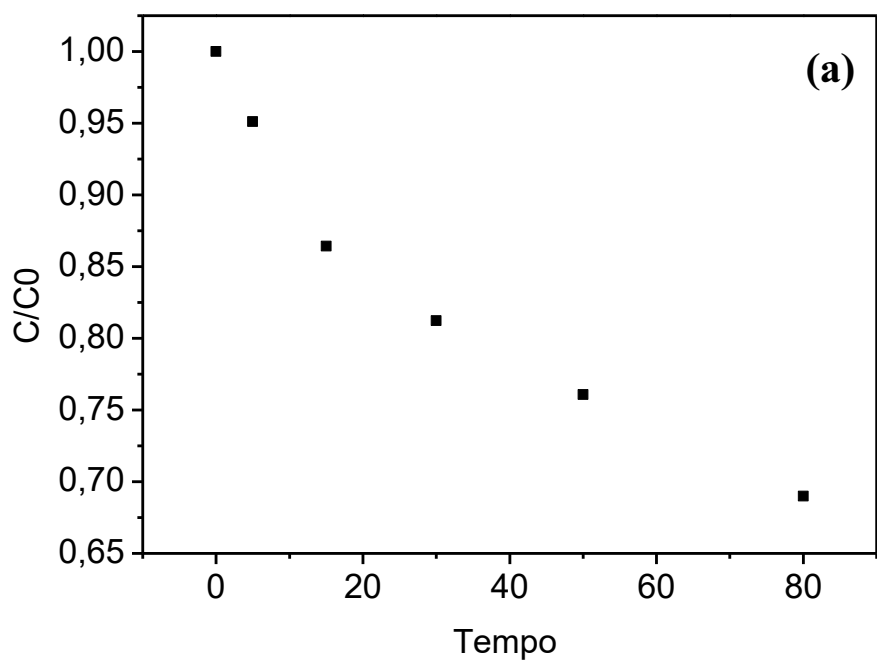


Figura 37. Estudo cinético de degradação para o (a) semicondutor TiO₂ e (b) nanocompósito TiO₂TPP no LED Vermelho.

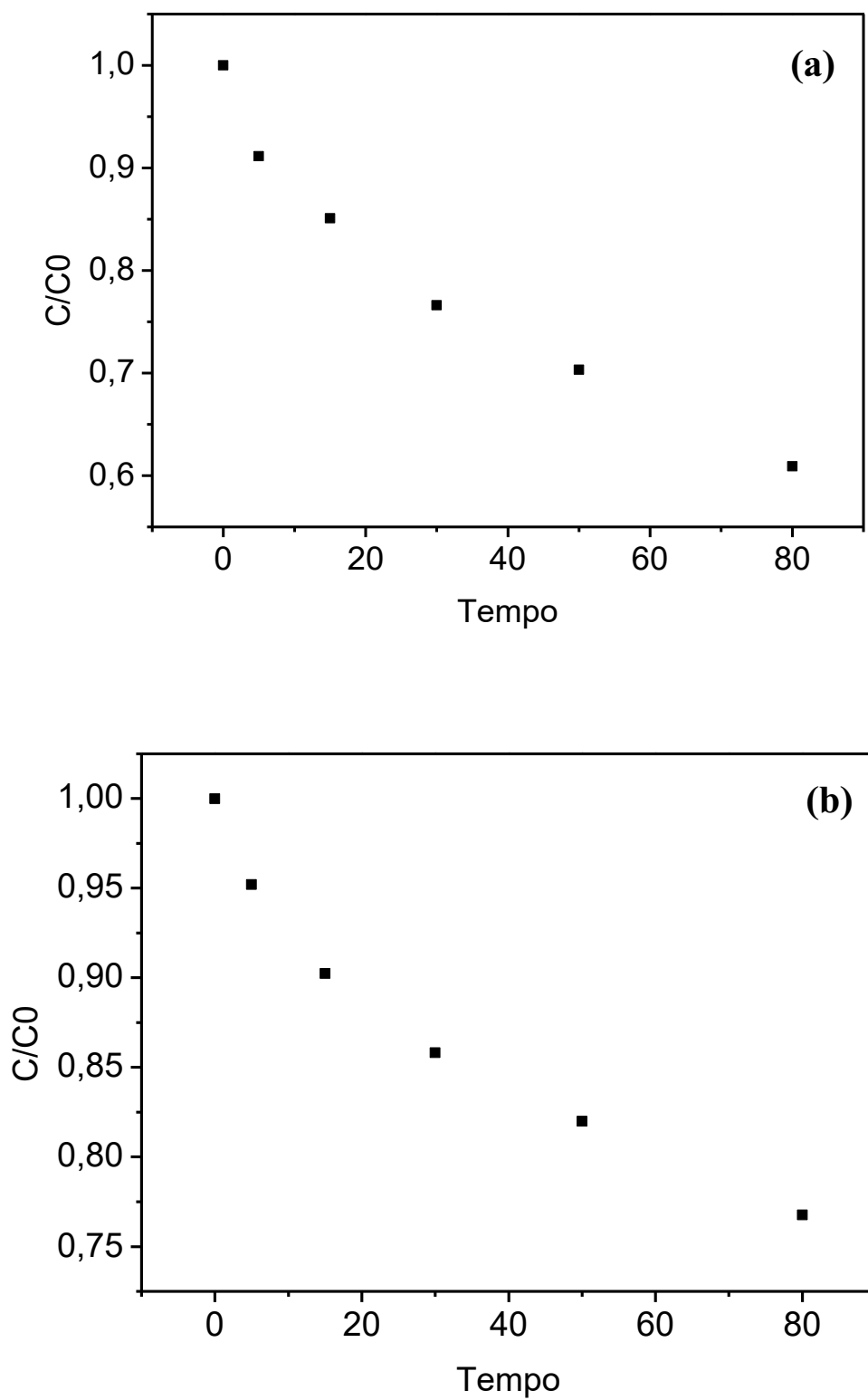


Figura 38. Estudo cinético de degradação para o nanocompósito TiO₂TPP no Sol.

