



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

VIVIANE GOMES PEREIRA RIBEIRO

**OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS DERIVADOS DE BIOMASSA
REGIONAL**

FORTALEZA
2018

VIVIANE GOMES PEREIRA RIBEIRO

OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS DERIVADOS DE BIOMASSA
REGIONAL

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

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

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

- R372o Ribeiro, Viviane Gomes Pereira.
Obtenção de nanomateriais fotoativos derivados de biomassa regional / Viviane Gomes Pereira Ribeiro. –
2018.
106 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
1. Líquido da Casca da Castanha de Caju. 2. Porfirinas. 3. Óxido de zinco. 4. Nanomateriais. 5.
Fotocatálise. I. Título.

CDD 540

VIVIANE GOMES PEREIRA RIBEIRO

OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS DERIVADOS DE BIOMASSA
REGIONAL

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

Área de concentração: Química

Aprovada em: 07/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto (orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por todas as bênçãos na minha vida, por sempre iluminar meus caminhos e por ter me dado forças para cumprir essa longa, árdua e imprevisível jornada que é o doutorado. À Ti toda honra e toda glória.

Aos meus pais, Vilande e Lucieudo, por todo amor e sacrifícios que já fizeram por mim, pelos ensinamentos ao longo da minha existência e pelo apoio em todos os momentos. Obrigada por serem meu porto seguro.

Ao meu esposo Elias, meu amor, pela importância que tem na minha vida e por me ensinar a ver sempre o lado bom de todas as coisas. Agradeço por toda paciência, compreensão e apoio durante esse período. Sem dúvidas o seu estímulo foi fundamental para a realização dessa conquista.

À minha irmã Luciane, pelas palavras de incentivo e momentos de descontração. Obrigada por estar presente na minha vida.

À Profa Selma, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, pela orientação que foi além do caráter científico e por sempre confiar no meu potencial. Obrigada por ter acreditado em mim.

Ao Prof. Giuseppe Mele, da Università del Salento (Lecce - Itália), pelas inúmeras contribuições e valiosas sugestões para a realização deste trabalho. Pela disponibilidade e paciência em compartilhar o conhecimento, mesmo à distância.

Ao Prof. Claudenilson, pela ajuda e colaboração durante este trabalho, e principalmente na montagem do reator fotocatalítico.

Ao Prof. Pierre Fachine, pelas sugestões, disposição em ajudar e pelo bom exemplo de simplicidade no meio acadêmico.

Ao Prof. Marcelo Henrique Gehlen, do Instituto de Química de São Carlos (USP), por ter me recebido no seu laboratório.

Ao João Paulo, pela amizade, colaboração e disponibilidade em me ajudar sempre que precisei recorrer ao seu conhecimento de Química Orgânica e RMN.

À Nayane Amorim, pela amizade, colaboração e companheirismo durante todo esse período e durante nossas viagens, seja em busca de resultados ou para comer farofa de banana.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM, Física - UFC), em especial ao técnico Dr. César Barreto, pela realização das medidas de difração de raios-X.

Ao Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM, Física - UFC), em especial ao doutorando João Paulo Nascimento, pela realização das medidas de luminescência dos materiais.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pela realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras.

Ao Luigi Carbone, do CNR NANOTEC—Istituto di Nanotecnologia, da Università del Salento (Lecce - Itália), pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras.

Aos amigos Mayara, Rita, Thayllan, Ethanielda e Deyse, pelas boas conversas e momentos de descontração durante nossos lanches da tarde. Obrigada por todo apoio a mim concedido.

Aos colegas de laboratório Eufrázio, Jonas, Samuel, Fernando e Marcelo pela boa convivência e por compartilhar vários momentos dessa caminhada.

À todos os professores do Programa de Pós-graduação em Química da UFC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

"Todo título exterior é instrumentação de serviço. A existência terrestre é o bom combate. (...) Aperfeiçoamento individual é a única vitória que não se altera. E, em toda parte, o verdadeiro campo de luta somos nós mesmos."

Emmanuel

RESUMO

Nos últimos anos tem-se intensificado as pesquisas no sentido da obtenção de derivados de materiais renováveis, e dentre eles vem se destacando o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC). Paralelamente, a Nanotecnologia tem voltado a sua atenção para o desenvolvimento de nanomateriais que visem a geração de energia e o aproveitamento eficiente da luz solar. O presente trabalho envolve a síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de novos nanomateriais fotoativos obtidos através da combinação de *meso*-porfirinas derivadas do LCC e nanoestruturas de ZnO. Os nanomateriais foram caracterizados por Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), Espectroscopia na região do Infravermelho, Espectroscopia de Reflectância difusa (UV-Vis) e Luminescência. Os resultados mostraram que os nanomateriais apresentaram tamanho médio de 55 nm e uma absorção melhorada da região visível, além de serem capazes de diminuir a recombinação das cargas fotogeradas. O potencial fotocatalítico das amostras foi verificado pela fotodegradação da Rodamina B (RB) sob irradiação de luz visível (208 W/m^2) e luz solar natural (530 W/m^2). Os resultados mostraram que as atividades fotocatalíticas dos nanomateriais ZnO-H₂Pp e ZnO-CuPp foram mais eficientes quando comparados ao ZnO puro, chegando a quase completa remoção (98%) da Rodamina B sob irradiação de luz solar, indicando que a presença das porfirinas é fundamental para aumentar a eficiência do processo. Por fim, demonstrou-se que a obtenção de nanomateriais fotoativos oriundos da biomassa representa uma alternativa interessante para eliminar resíduos tóxicos da água, contribuindo para a conservação do meio ambiente.

Palavras-chave: LCC. Porfirinas. Óxido de zinco. Nanomateriais. Fotocatálise.

ABSTRACT

In recent years it has been intensifying as research in the direction of obtaining derivatives of renewable materials, among them has been highlight the Cashew nut shell liquid (CNSL). In parallel, Nanotechnology has turned its attention to the development of nanomaterials that aim at the generation of energy and the efficient use of sunlight. The present work involves the synthesis, characterization and photocatalytic activity of new photoactive nanomaterials obtained through the combination of meso-porphyrins derived from CNSL and ZnO nanostructures. The nanomaterials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and transmission (TEM), Infrared Spectroscopy, Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis) and Luminescence. The results showed that the nanomaterials presents an average size of 55 nm and an improved absorption of the visible region, besides being able to decrease the recombination of the photogenerated charges. The photocatalytic potential of the samples was verified by the photodegradation of Rhodamine B (RhB) under irradiation of visible light (208 W/m^2) and natural sunlight (530 W/m^2). The results showed that the photocatalytic activities of ZnO-H₂Pp and ZnO-CuPp nanomaterials were more efficient when compared to pure ZnO, reaching almost complete removal (98%) of Rhodamine B under sunlight irradiation, indicating that the presence of porphyrins is key to increase the efficiency of the process. Finally, it has been shown that obtaining of photoactive nanomaterials from biomass represents an interesting alternative to eliminate toxic waste from water, contributing to the conservation of the environment.

Keywords: CNSL. Porphyrins. Zinc oxide. Nanomaterials. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais constituintes do LCC.	17
Figura 2 - Estrutura base de uma porfirina.	19
Figura 3 - Orbitais da porfirina de acordo com Modelo de quatro orbitais de Gouterman (a) e Representação simplificada das transições entre HOMO e LUMO (b).....	21
Figura 4 - Representação da fotocatalise em um óxido semiconductor.	24
Figura 5 - Representação do mecanismo de fotosensibilização de um semiconductor.....	26
Figura 6 - Síntese do precursor 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno.....	31
Figura 7 - Síntese do precursor 4-[2-(3-n-pentadecilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído.	31
Figura 8 - Síntese da 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina (H ₂ Pp) e seu complexo metálico de cobre (CuPp).....	33
Figura 9 - Síntese da 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenilporfirina (H ₂ PA) e seu complexo metálico de cobre (CuPA).	35
Figura 10 - Representação do reator fotocatalítico (a) e espectro da lâmpada halógena 300W (b).....	39
Figura 11 - Representação do arranjo experimental fotocatalítico sob irradiação de luz solar natural.	42
Figura 12 - RMN ¹ H das porfirinas H ₂ Pp (a), CuPp (b), H ₂ PA (c) e CuPA (d).....	45
Figura 13 - Efeito anisotrópico do anel porfirínico.	47
Figura 14 - Infravermelho das porfirinas H ₂ Pp (a), CuPp (b), H ₂ PA (c) e CuPA (d).	49
Figura 15 - Espectros de massa das porfirinas H ₂ Pp (a), CuPp (b), H ₂ PA (c) e CuPA (d).....	50
Figura 16 - Espectros de absorção UV-Vis das porfirinas H ₂ Pp, CuPp, H ₂ PA e CuPA.	53
Figura 17 - Espectros de emissão de fluorescência das porfirinas H ₂ Pp, CuPp, H ₂ PA e CuPA.	55
Figura 18 - Padrões de difração de raios-X dos nanomateriais e da microficha ICSD 65120.	57
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura de ZnO (a), ZnO-H ₂ Pp (b), ZnO-CuPp (c), ZnO-H ₂ PA (d) e ZnO-CuPA (e).	58
Figura 20 - Microscopia eletrônica de transmissão e seus respectivos gráficos de distribuição de tamanho médio de partícula de ZnO (a), ZnO-H ₂ Pp (b), ZnO-CuPp (c), ZnO-H ₂ PA (d) e ZnO-CuPA (e).....	62
Figura 21 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis de ZnO puro e dos nanomateriais.....	65
Figura 22 - Espectros de infravermelho do ZnO (a) e dos nanomateriais ZnO-H ₂ Pp (b), ZnO-CuPp (c), ZnO-H ₂ PA (d) e ZnO-CuPA (e).....	67

Figura 23 - Espectros de luminescência dos nanomateriais.	69
Figura 24 - Estrutura da Rodamina B.	70
Figura 25 - Cinética de Adsorção da Rodamina B sobre ZnO-H ₂ Pp (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 20 °C).	71
Figura 26 - Efeito da concentração do catalisador na eficiência da fotodegradação da Rodamina B.	72
Figura 27 - Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de Luz Visível utilizando ZnO-H ₂ Pp. (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 35 °C).	73
Figura 28 - Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de Luz Visível utilizando os nanomateriais. (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 35 °C).	74
Figura 29 - Formação dos agregados de porfirinas do tipo J (a) e do tipo H (b) sobre a superfície de ZnO.	76
Figura 30 - Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de Luz Solar utilizando os nanomateriais. (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 35 °C).	78
Figura 31 - Estudo cinético da fotodegradação da Rodamina B sob irradiação de luz Visível (a) e luz Solar (b).	80
Figura 32 - Mecanismo proposto para a atividade fotocatalítica dos nanomateriais fotocatalisadores sob irradiação de luz Visível (a) e luz Solar (b).	83
Figura 33 - Eficiência fotocatalítica do nanomaterial ZnO-CuPp após quatro ciclos fotocatalíticos sob irradiação de luz visível.	84
Figura 34 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis do nanomaterial ZnO-CuPp após o último ciclo fotocatalítico sob irradiação de luz visível.	85
Figura 35 - Nanomaterial ZnO-CuPp após fotocatalise sob irradiação de luz Solar (a), CuPp após adição de diclorometano ao nanomaterial coletado (b) e Espectros UV-Vis da CuPp (c).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições dos sinais de ^1H RMN das porfirinas.....	45
Tabela 2 - Dados de absorção UVVis das porfirinas em diclorometano [$1,0 \cdot 10^{-6}\text{M}$].....	52
Tabela 3 - Dados de UV-Vis das porfirinas em diclorometano e nos nanomateriais.....	66
Tabela 4 - Dados do estudo cinético dos nanomateriais após os testes fotocatalíticos	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACC	Amêndoas de castanha de caju
Bandgap	Gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCD	Cromatografia em camada delgada
CuPA	Cu(II) 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina
CuPp	Cu(II) 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina
DRS	Espectroscopia de Reflectância difusa UV-Vis
DRX	Difração de Raios-X
DSA	Divisão de satélites e sistemas ambientais
e^-/h^+	Par elétron/lacuna
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
H ₂ PA	5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina
H ₂ Pp	5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processo Oxidativo Avançado
RB	Rodamina B
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
UV	Luz ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Biomassa regional para o desenvolvimento sustentável	14
1.2	Porfirinas e metaloporfirinas	18
1.3	A Nanotecnologia e o desenvolvimento de sistemas fotoativos	21
1.4	Fotocatálise heterogênea na descontaminação ambiental.....	22
1.4.1	Óxido de Zinco (ZnO)	26
2	OBJETIVOS	29
2.1	Geral	29
2.2	Específicos.....	29
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1	Métodos de Preparação	30
3.1.1	Síntese dos precursores a partir do cardanol hidrogenado.....	30
3.1.2	Síntese da 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-n-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (H ₂ Pp) e seu complexo metálico de cobre (CuPp)	32
3.1.3	Síntese da 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenilporfirina (H ₂ PA) e seu complexo metálico de cobre (CuPA)	34
3.1.4	Preparação dos nanomateriais fotoativos	35
3.2	Técnicas de Caracterização utilizadas	36
3.2.1	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H	36
3.2.2	Espectrometria de Massa (MALDI-TOF)	36
3.2.3	Espectroscopia no Infravermelho.....	36
3.2.4	Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	36
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	37
3.2.7	Difração de Raios-X (DRX)	38
3.2.8	Medidas de Luminescência	38
3.3	Avaliação da Atividade Fotocatalítica	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Caracterização das Porfirinas	43
4.2	Caracterização dos Nanomateriais	55
4.3	Avaliação da Atividade Fotocatalítica	70
5	CONCLUSÕES.....	88
	PERSPECTIVAS	89
	REFERÊNCIAS.....	90
	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 Biomassa regional para o desenvolvimento sustentável

Com a perspectiva de escassez nas reservas de combustíveis fósseis atrelado a preocupação com o aquecimento global, a busca por produtos e processos mais sustentáveis tem se tornado uma prioridade no mundo moderno. O desenvolvimento sustentável deve ser baseado em satisfazer as necessidades da geração presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades. Associado a esse conceito, a Química Verde tem impulsionado o desenvolvimento de produtos ambientalmente aceitáveis derivados de fontes preferencialmente renováveis, eliminando desperdícios e evitando o uso de solventes e reagentes tóxicos. Em outras palavras, a Química Verde deve ser vista como uma plataforma científica que garanta a sustentabilidade (SHELDON, 2014; VACCARO et al., 2014; SHELDON, 2012).

A adoção dessa nova diretriz para as atividades da química nos anos recentes, tem buscado relacionar simultaneamente o interesse industrial e econômico, de inovação química e sustentabilidade. A química assumiu grande importância nesse contexto, pois está situada no centro de todos os processos que impactam o meio ambiente, afetando setores vitais da economia. Esse movimento teve início na década de 1990, nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália, com a introdução de novos conceitos na síntese química (CGEE, 2010). A partir daí, a Química Verde logo foi ampliada a nível mundial pautada em 12 princípios básicos (ANASTAS; EGHBALI, 2010), relacionados a seguir:

- 1) *Prevenção*: é melhor prevenir a formação de resíduos do que tratá-los ou limpá-los posteriormente.
- 2) *Economia Atômica*: os métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação dos materiais utilizados no processo no produto final.
- 3) *Sínteses Química menos perigosa*: sempre que possível, as metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente.
- 4) *Desenvolvimento de produtos mais Seguros*: os produtos químicos deverão ser concebidos para preservar a eficácia da função desejada, reduzindo a toxicidade.

- 5) *Solventes e Auxiliares mais seguros*: a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitada quando possível, ou inócua quando utilizada.
- 6) *Design para Eficiência Energética*: os requisitos de energia dos processos químicos devem levar em conta os impactos econômico e ambiental e devem ser minimizados. Sempre que possível devem ser conduzidos à pressão e temperatura ambiente.
- 7) *Uso de Matérias-Primas Renováveis*: sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser priorizada.
- 8) *Reduzir derivados*: o uso de grupos de bloqueio, de proteção/desproteção, e modificação temporária, deve ser minimizado ou evitado quando possível, porque tais etapas exigem reagentes adicionais e, podem produzir resíduos.
- 9) *Catálise*: os reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são superiores aos reagentes estequiométricos.
- 10) *Desenvolvimento de Compostos Degradáveis*: os produtos químicos devem ser projetados para que, ao final de sua função, eles se degradem em produtos inócuos e não persistam no ambiente.
- 11) *Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição*: as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento em tempo real, para controlar a formação de substâncias perigosas.
- 12) *Química Segura para a Prevenção de Acidentes*: as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios.

Um dos princípios da Química Verde mais empregado nos últimos anos tem sido a utilização de matérias-primas derivadas de fontes renováveis, mais especificamente a partir de recursos da biomassa, os quais podemos incluir as plantas, os resíduos florestais, os subprodutos do agronegócio e de indústrias de papel e celulose, para a obtenção de produtos químicos úteis e competitivos frente aos derivados do petróleo. Estima-se que a natureza produz cerca de 170 bilhões de toneladas de biomassa vegetal por ano, das quais apenas 3,5% são utilizadas para suprir as necessidades humanas (SHELDON, 2014; BRDi, 2006; ACS, 2014). Desse modo, o agronegócio brasileiro surge como uma fonte de matéria prima, renovável e abundante, com aplicação direta no desenvolvimento de novos produtos e processos.

O agronegócio do caju tem grande importância econômica e social no Brasil. Da castanha de caju, que é o fruto verdadeiro do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*), obtém-se a

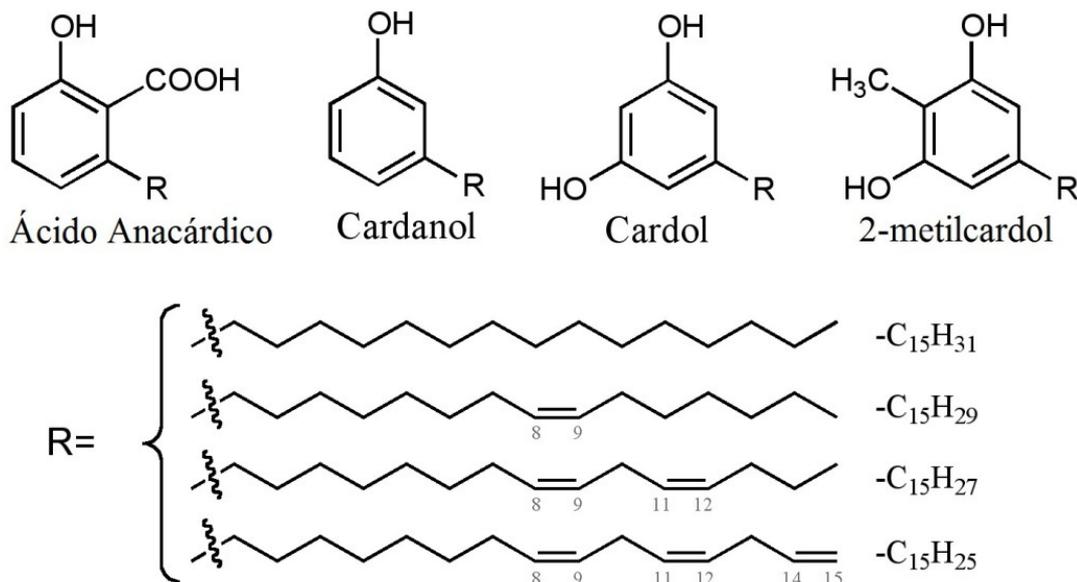
amêndoa da castanha de caju (ACC), que é o principal produto de interesse comercial. Toda a cadeia produtiva da ACC é que tem sustentado as atividades do agronegócio do caju brasileiro, por gerar empregos e produtos destinados a exportação (PAULA PESSOA; LEITE, 2013; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2002). De acordo com dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) de 2016, o Brasil é o 5º maior produtor mundial de castanha de caju, com aproximadamente 149.494 toneladas por ano (FAOSTAT, 2016).

Dentro do âmbito nacional, a região Nordeste lidera a produção no país, e todas as indústrias de beneficiamento da amêndoa estão concentradas nessa região. Nesse contexto, o Ceará aparece como o maior detentor das instalações industriais do setor, no qual teve participação significativa ao longo dos anos. Além disso, foi o responsável pela maior parte (43%) da produção de castanha de caju *in natura* do país no último ano, o que em valores absolutos representa uma produção de 42.695 toneladas (CONAB, 2017).

O agronegócio do caju destaca-se ainda pela produção de um subproduto, o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), o qual é gerado durante o processo industrial de obtenção das amêndoas, e cujo aproveitamento é incipiente (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2002). O LCC representa cerca de 25% do peso da castanha de caju e é encontrado no mesocarpo esponjoso que reveste as amêndoas, como um líquido preto, viscoso e cáustico. É considerado uma das mais ricas fontes de compostos fenólicos de origem natural, cuja composição química é constituída de uma mistura de ácido anacárdico, cardanol, cardol, 2-metilcardol e material polimérico, em diferentes proporções (Figura 1).

Dois tipos de LCC podem ser obtidos, dependendo do método de extração empregado: o natural e o técnico. O LCC natural geralmente é obtido por prensagem a frio ou extração por solvente, sendo constituído por aproximadamente 70% de ácido anacárdico, 3% de 2-metilcardol, 9% de cardanol e 18% de cardol. Já o LCC técnico obtido por processo térmico-mecânico industrial sob altas temperaturas, contém cerca de 80% de cardanol, 15% de cardol, 4% de 2-metilcardol e 1% de ácido anacárdico. Essa diferença nas proporções dos constituintes, deve-se ao processo de extração do LCC técnico, que ao ser submetido a uma temperatura elevada (180 °C), ocorre a reação de descarboxilação do ácido anacárdico convertendo-se a cardanol (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2002).

Figura 1 - Principais constituintes do LCC.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Esforços tem sido realizados no sentido de empregar os constituintes do LCC no setor da Química Fina, a fim de agregar valor a esse subproduto e obter derivados com um alto valor agregado e com uma ampla variedade de aplicações. Uma das vantagens de se utilizar esta biomassa, deve-se ao fato do LCC ser um óleo vegetal não comestível, que ao contrário de outras matérias-primas renováveis (como óleos comestíveis), não coloca em risco a cadeia de abastecimento alimentar (VOIRIN et al., 2014).

O cardanol é considerado um dos mais importantes e promissores constituintes do LCC. Suas peculiaridades químicas, como a cadeia lateral na posição meta do anel em relação ao grupo fenol, além das duplas ligações que permitem realizar alterações desejáveis em sua estrutura, fazem dele o mais estudado e o mais empregado em vários setores da indústria da química fina (VOIRIN et al., 2014). Como exemplo de produtos tecnológicos e materiais funcionais, podemos citar a síntese de macromoléculas (CLEMENTE et al., 2013), cristais líquidos iônicos para dispositivos de armazenamento de energia (SASI; SAROJAM; DEVAKI, 2016), resinas fenólicas (SHUKLA et al., 2015), polímeros plastificantes (YANG et al., 2016), aditivos antioxidantes (MAIA et al., 2015), nanovesículas (BLOISE et al., 2014), benzoxazinas (KOTZEBUE et al., 2016) e materiais híbridos nanoestruturados (COSTA JUNIOR et al., 2017).

1.2 Porfirinas e metaloporfirinas

Uma das vertentes desenvolvidas com a finalidade do aproveitamento dos constituintes do LCC, no âmbito da química fina, é o seu emprego na síntese de macromoléculas, mais especificamente porfirinas. Neste aspecto, pesquisas que visem produzir derivados porfirínicos utilizando essa matéria-prima representa uma estratégia de grande relevância ambiental.

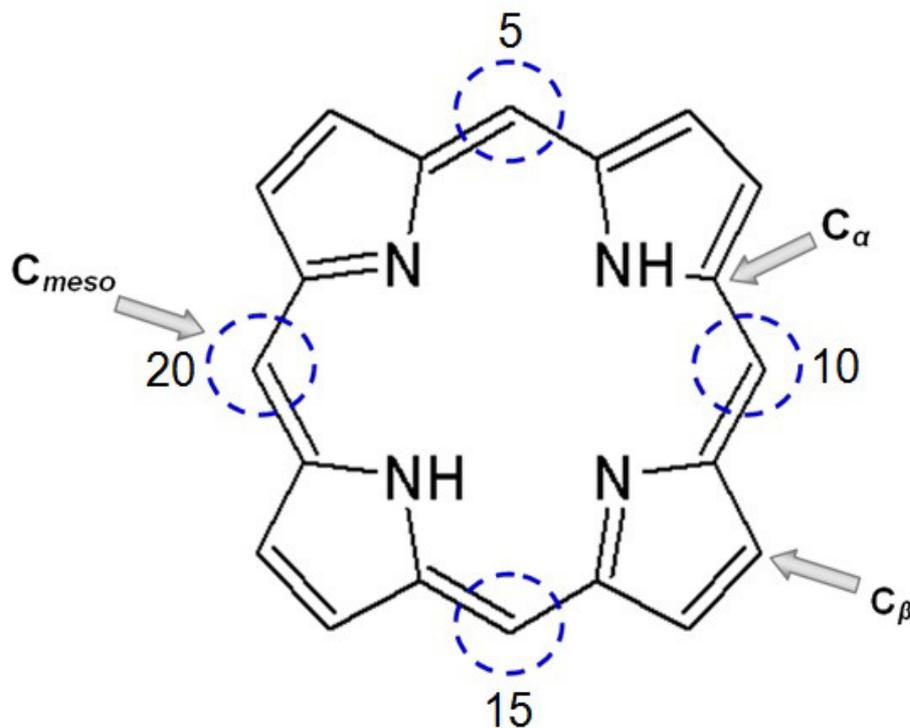
Porfirinas são uma classe de cromóforos de grande interesse por parte da comunidade científica por apresentarem características físicas e químicas extremamente peculiares, tais como forte absorção óptica e elevada estabilidade térmica e química, e por desempenharem um papel crucial em vários fenômenos biológicos (GIOVANELLI et al., 2017; KOIFMAN; AGEEVA, 2014). Esses compostos atuam em processos metabólicos essenciais de manutenção da vida na terra, como a fotossíntese, considerando suas funções enzimáticas, fotoquímicas, de transporte de oxigênio e catálise (GAO; CHRZANOWSKI, 2014; BIESAGA; PYRZYNSKA; TROJANOWICZ, 2000). A maioria de suas propriedades fotoquímicas originais resultam de seu sistema de elétrons π conjugado e estrutura eletrônica, que podem ser estrategicamente sintonizadas por modificações químicas na estrutura (DABROWSKI et al, 2016). Além disso, as porfirinas têm se mostrado promissoras em diversas áreas de aplicação, como no tratamento do câncer (ZHOU; LIANG; DAI, 2016), células solares (URBANI et al., 2014), na fabricação de nanomateriais magnéticos (PENON et al., 2016) e em processos catalíticos (PINTO et al., 2016; SU et al., 2015).

A alta funcionalidade dessa classe de compostos é determinada pela sua estrutura molecular única. Essencialmente, a estrutura central das porfirinas é composta por quatro subunidades de pirrol ligadas entre si por ligações metálicas de forma coplanar, formando um anel macrocíclico com elétrons π deslocalizados. A estrutura base de uma porfirina (Figura 2) pode ser modificada pela inserção de uma ampla variedade de substituintes nas posições *meso* ou β pirrólicas, além de ser um sistema que permite a coordenação de diferentes metais na sua cavidade interna (AUWÄRTER et al., 2015). Porfirinas com hidrogênios ligados aos nitrogênios centrais são denominadas de base livre e aquelas que possuem um íon metálico coordenado ao centro são denominadas metaloporfirinas.

Diante das diversas possibilidades sintéticas envolvendo as porfirinas, vale destacar que, dependendo da natureza e da posição dos substituintes ligados ao anel macrociclo, bem como a coordenação do metal, o sistema π conjugado sofrerá perturbações

que afetam suas propriedades espectroscópicas e a própria simetria da molécula (DABROWSKI et al, 2016; KOIFMAN; AGEEVA, 2014; CHENG et al., 2003).

Figura 2 - Estrutura base de uma porfirina.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Uma das principais propriedades desta classe de moléculas é a sua intensa absorção na região visível do espectro eletromagnético ($\lambda = 400-800$ nm). Por esta razão, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos no sentido de investigar e aprimorar tecnologias que melhor aproveitem essa propriedade. Esses compostos são considerados como antenas aconselháveis para coleta de energia solar e facilidade direta de conversão de energia solar a química, devido possuírem maior alcance de resposta espectral e maiores rendimentos quânticos (WEI et al., 2016).

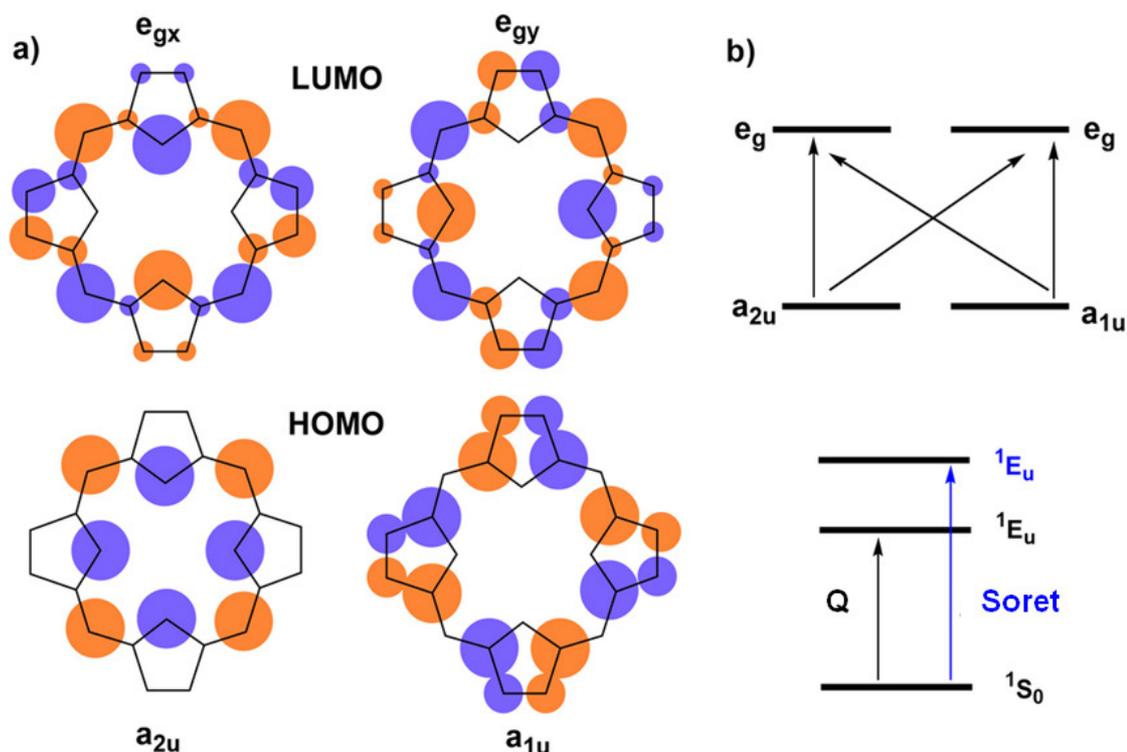
Os espectros de absorção das *meso*-porfirinas são geralmente bastante semelhantes, os quais são representados por um conjunto de bandas características. A banda mais intensa aparece na região em torno de $\lambda = 410-450$ nm, denominada banda "B" ou "Soret", seguida de um conjunto de bandas de menor intensidade, denominadas bandas "Q" com absorções variando entre $\lambda = 500$ e 700 nm (PALUMO et al., 2009).

Em 1960, Martin Gouterman propôs pela primeira vez o modelo de quatro orbitais para explicar o espectro de absorção das porfirinas (MUSSELMAN; LARSEN; HOFFMAN, 2013; GOUTERMAN, 1961). De acordo com essa teoria, as bandas de absorção das porfirinas originam-se a partir de transições entre dois orbitais ocupados de maior energia (HOMO) denominados $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ e dois orbitais desocupados de mais baixa energia (LUMO) denominados $e_g(\pi^*)$ (Figura 3a).

As transições entre esses orbitais dão origem a dois estados excitados, ambos de caráter 1E_u (Figura 3b). A mistura orbital divide esses dois estados em dois níveis de energia, criando um estado 1E_u com maior energia, dando origem a banda Soret, e um estado 1E_u de menor energia, dando origem as bandas Q (NAMUANGRUK et al., 2014; SENGE et. al, 2014). Em outras palavras, a banda Soret é atribuída a transição do estado fundamental para o segundo estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), enquanto as bandas Q são decorrentes de transições do estado fundamental para o primeiro estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) (GIOVANNETTI, 2012).

A diferença básica entre os espectros de porfirinas base livre e metaloporfirinas está no número de bandas Q. Em uma porfirina base livre, de simetria D_{2h} , cujos orbitais HOMO são atribuídos como A_u e B_{1u} , e os orbitais LUMO são atribuídos como B_{2g} e B_{3g} , o espectro apresenta quatro bandas Q, pois a presença dos hidrogênios internos do núcleo dispostos diagonalmente nos nitrogênios pirrólicos, geram uma diferença no momento de dipolo da transição alinhados nos eixos x e y, em que cada transição Q_x e Q_y (0-0) é seguida por uma réplica vibrônica (1-0) (DABROWSKI et al, 2016; GIOVANELLI et al., 2017). No entanto, com a inserção de um metal ao macrociclo, ocorre um aumento de simetria na molécula, uma vez que os eixos x e y agora são equivalentes devido a ausência dos hidrogênios, o que configura as metaloporfirinas no grupo pontual D_{4h} , aparecendo apenas duas bandas Q no espectro, uma vez que as transições ocorrerão entre orbitais degenerados (GIOVANNETTI, 2012; SENGE et. al, 2014).

Figura 3 - Orbitais da porfirina de acordo com Modelo de quatro orbitais de Gouterman (a) e Representação simplificada das transições entre HOMO e LUMO (b).



Fonte: Adaptação de SENGE et. al, 2014.

1.3 A Nanotecnologia e o desenvolvimento de sistemas fotoativos

A Nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar que serve de ferramenta para diferentes áreas de pesquisa e na produção de diversos tipos de materiais nanoestruturados, dentre eles, destacam-se os polímeros, os nanotubos e as nanopartículas (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006; PEONI et al., 2014; AKBARZADEH; SAMIEI; DAVARAN, 2012; QU; ALVAREZ; LI, 2013). Fundamentalmente, a nanotecnologia domina as dimensões entre 0,1 e 100 nm, e o interesse das diversas áreas surge justamente pela capacidade de melhorar a eficiência do sistema em nanoescala.

Os efeitos quânticos no tamanho nanométrico, onde a estrutura eletrônica é substituída por níveis eletrônicos discretos, dão origem a fenômenos como superparamagnetismo e mudança nas propriedades ópticas. O aumento na área superficial dos nanomateriais provoca um aumento significativo na reatividade, tornando-os potenciais agentes em processos de fotocatalise heterogênea e sensores (MOGHIMI; RAHSEPAR; LEUNG, 2016; RIBEIRO, 2013; WU et al., 2011; BARUAH; DUTTA, 2009).

Nanomateriais híbridos obtidos a partir da combinação de mais de um componente têm atraído grande interesse por parte dos pesquisadores devido as suas funcionalidades adicionais. Esses componentes podem ser um metal e uma molécula orgânica, dois ou mais metais, dentre outras combinações (MOGHIMI; RAHSEPAR; LEUNG, 2016). Nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas podem ser consideradas como nanomateriais híbridos ou ainda nanosistemas, uma vez que permitem a engenharia de dispositivos multifuncionais específicos com propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Por exemplo, uma nova banda de absorção ou emissão pode aparecer no espectro do material híbrido quando comparado com os componentes individuais (LI; ZHANG, 2009).

Diante da crescente preocupação com a escassez das fontes energéticas não renováveis, as pesquisas na área da nanotecnologia têm voltado a sua atenção para o desenvolvimento de nanomateriais que visem a geração de energia e o aproveitamento eficiente da luz solar para um crescimento sustentável da sociedade. A luz solar é uma fonte de energia limpa, com enorme potencial energético e de custo zero. Desta forma, buscar alternativas tecnológicas que façam uso da energia solar, além de apropriado, representa uma urgente necessidade.

Na ampla variedade de nanomateriais que vêm sendo estudados ao longo dos anos, os óxidos semicondutores tem emergido como uma tecnologia promissora em processos de descontaminação ambiental, através da fotocatalise de poluentes orgânicos, pois representam uma maneira benéfica e interessante de utilizar a luz solar. No entanto, ainda é um desafio conceber novos nanomateriais que sejam capazes de aproveitar eficientemente a luz solar em toda a sua faixa espectral. Entre os nanomateriais de óxidos fotoativos mais pesquisados pode-se destacar o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) (LI et al., 2010; TONG et al., 2012; CHUNMEI LI et al., 2013; HERNANDEZ et al., 2015). Além disso, os nanomateriais podem fornecer grandes áreas superficiais, diversas morfologias e modelagem facilitada, todas propriedades benéficas para melhorar a eficiência em fotocatalise (TONG et al., 2012).

1.4 Fotocatálise heterogênea na descontaminação ambiental

Energia limpa, água e ar livre de poluentes são desafios enfrentados atualmente pela sociedade. Como a poluição ambiental superou o limiar de purificação natural, várias

pesquisas tem se dedicado em desenvolver ou melhorar processos de descontaminação do ambiente (KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015; HASSAN et al., 2014).

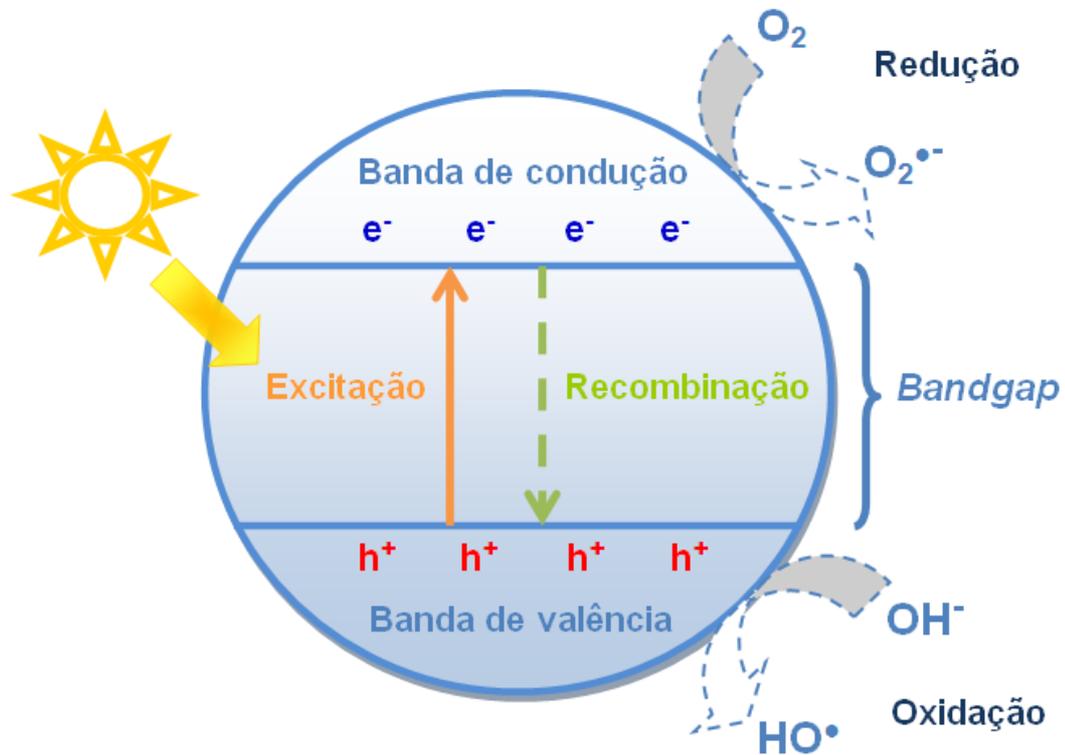
Entre esses desafios, a poluição da água é uma das mais preocupantes, pois a água é um pré-requisito fundamental de todas as formas de vida na terra. Uma fração considerável dos poluentes presentes na água consiste nos corantes, que são um dos mais comprometedores da vida aquática e da qualidade da água potável (BORA; MEWADA, 2017). Todos os dias, grandes quantidades de corantes são descartados no meio ambiente, provenientes de efluentes de indústrias têxteis, de papel, plásticos e cosméticos. Muitos deles são tóxicos, com efeitos carcinogênicos e mutagênicos, além de serem difíceis de degradar (HASSAN et al., 2014). Estima-se que cerca de 1 milhão de toneladas de corantes orgânicos são produzidos anualmente, dos quais aproximadamente 50.000 toneladas são deixadas em efluentes durante a aplicação, e 5-10% são descartados no meio ambiente (LIU et al., 2016). Portanto, esses corantes representam uma séria ameaça à saúde humana.

Muitos métodos de tratamentos físicos, químicos e biológicos tem sido amplamente empregados para converter ou eliminar esses poluentes orgânicos (LIU et al., 2016). Porém, poucos deles são eficientes para remover completamente esses corantes tóxicos da água. Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea tem sido reconhecida como uma técnica de enorme potencial econômico e ambiental no tratamento e purificação de vários tipos de sistemas contendo contaminantes, especialmente aqueles envolvendo compostos orgânicos tóxicos.

A fotocatalise baseia-se na aceleração específica de reações de oxidação e redução devido a presença de um catalisador ativado por luz (TONG et al., 2012). A tecnologia de degradação fotocatalítica é um processo oxidativo avançado (POA) que envolve um fotocatalisador semicondutor e oxigênio para produção de radicais, capazes de eliminar completamente o poluente do meio, e que ocorre a pressão e temperatura ambiente. Deste modo, a fotocatalise heterogênea é considerada uma tecnologia "verde" (BORA; MEWADA, 2017).

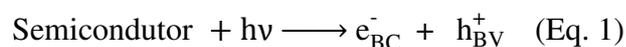
Os óxidos semicondutores possuem uma estrutura eletrônica apropriada para reações de fotocatalise, uma vez que apresentam em sua estrutura uma banda de valência preenchida (BV) e uma banda de condução vazia (BC), separadas por um “*bandgap*”. O modelo de bandas é comumente utilizado para idealizar a representação esquemática da estrutura eletrônica de um óxido semicondutor. O mecanismo básico de ativação do semicondutor fotocatalisador está representado na Figura 4.

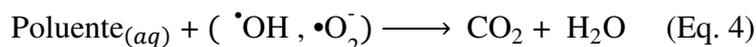
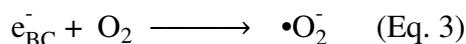
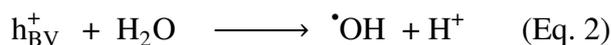
Figura 4 - Representação da fotocatalise em um óxido semiconductor.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

O processo fotocatalítico se inicia quando um semicondutor é fotoexcitado com energia igual ou maior que a sua energia de banda, um elétron (e^-) é transferido da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna (h^+) na BV (Eq. 1). Em seguida, o par de cargas foto geradas (e^-/h^+) migram para a superfície do semicondutor e participam de reações redox com moléculas de água e O_2 presentes no meio (Eq. 2 e 3). Desta forma, o par elétron/lacuna (e^-/h^+) forma espécies altamente reativas, os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e radicais superóxidos ($\bullet O_2^-$), que degradam o contaminante presente em solução (Eq. 4). No entanto, na ausência de sequestrantes do par elétron/lacuna (e^-/h^+) na superfície do óxido, essas cargas podem se recombinar e liberar a energia absorvida na forma de calor (Eq. 5). A atividade fotocatalítica é fortemente dependente da competição entre a transferência superficial dos portadores de carga e a recombinação (BORA; MEWADA, 2017; SPASIANO et al., 2015). Essas reações que ocorrem na superfície do fotocatalisador podem ser resumidas conforme descrito nas equações abaixo:



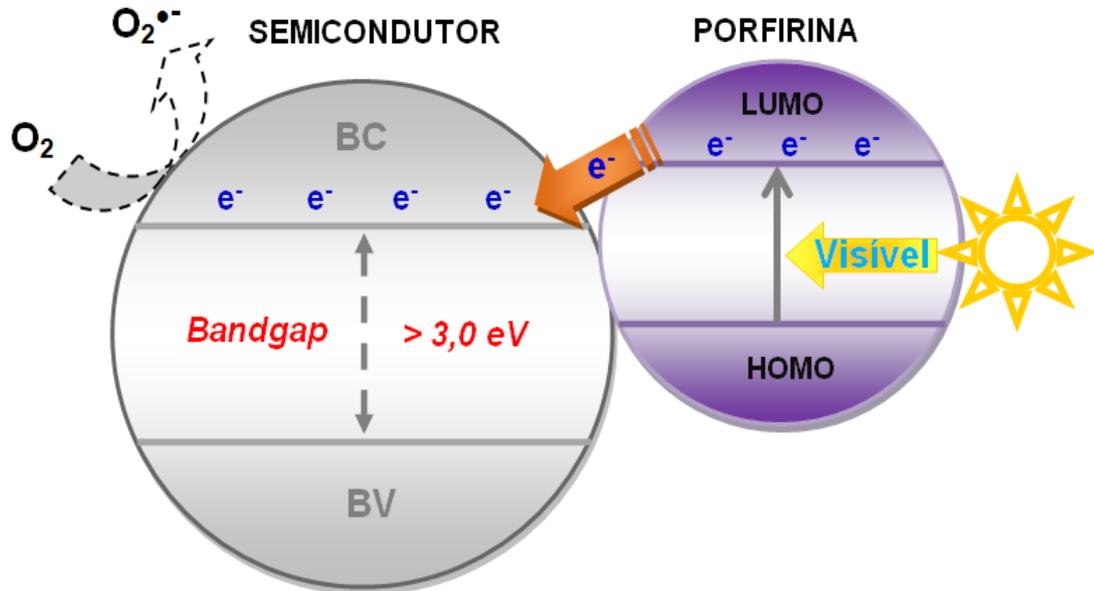


O desenvolvimento de fotocatalisadores tem por principal interesse aplicações com uso da energia solar para a degradação de poluentes ambientais. Devido ser uma fonte de energia limpa e com enorme disponibilidade, o conceito de colheita de luz solar para várias aplicações está crescendo em todo o mundo. No entanto, a maioria dos óxidos fotoativos investigados tem um valor de *bandgap* elevado (>3,0 eV) e, desta forma, são ativos apenas sob luz ultravioleta (UV). Como resultado, apenas 5% da energia solar incidente pode ser aproveitada no processo fotocatalítico. Então para se ter uma aplicação prática da fotocatalise e melhor aproveitamento da luz solar, o fotocatalisador deve funcionar adequadamente sob irradiação de luz visível, que de acordo com a literatura representa 47% do espectro solar (BORA; MEWADA, 2017).

Um dos métodos utilizados para contornar essa limitação e aumentar a eficiência do processo fotocatalítico é através da fotosensibilização (FERNÁNDEZ et al., 2016). Neste processo, o sensibilizador, normalmente um cromóforo com intensa absorção na região visível, é adsorvido química ou fisicamente na superfície do semicondutor. Após ser irradiado com luz visível, os elétrons são excitados do estado fundamental para o estado excitado no sensibilizador e posteriormente injetados na banda de condução do óxido, desencadeando o processo fotocatalítico, através da geração de radicais (Figura 5) (SAIEN; MESGARI, 2016; DUAN et al., 2010; DONG et al., 2015).

Neste contexto, as porfirinas surgem como candidatos apropriados devido a sua elevada absorção em toda faixa do espectro solar e por sua boa estabilidade térmica e química, em comparação com outros corantes.

Figura 5 - Representação do mecanismo de fotosensibilização de um semicondutor.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

1.4.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor com um *bandgap* elevado (3,2 eV) que tem despertado grande interesse devido as suas propriedades ópticas e elétricas únicas, com potencial de aplicação em diversas áreas que incluem sensores de gás, marcadores biológicos, dispositivos eletrônicos, cosméticos e fotocatalisadores (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; HA; CANH; VIET TUYEN, 2013; BRAYNER et al., 2010; RAOUFI, 2013). Comumente apresenta uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, composta por íons O²⁻ e Zn²⁺ coordenados em um arranjo tetraédrico (LEE et al., 2016). Quando em nanoescala, apresenta defeitos de superfície e impurezas intrínsecas em sua estrutura, as quais alteram as suas propriedades óptico-eletrônicas, em decorrência do pequeno tamanho e da elevada razão superfície/volume (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007).

Em fotocatalise, o ZnO tem emergido como um candidato promissor frente aos demais fotocatalisadores empregados atualmente, como o TiO₂, consequência das suas características e propriedades, como estabilidade mecânico-térmica, baixo custo, alta eficiência quântica, elevado potencial redox, não-toxicidade, versatilidade na síntese e morfologia variada. Além disso, como vantagens adicionais em relação aos seus concorrentes,

apresenta melhor desempenho sob condições reacionais de pH neutro e performance melhorada sob luz visível (KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015).

Apesar disso, a fotocatalise à base de ZnO apresenta alguns entraves, dentre os quais podemos citar a suscetibilidade a fotocorrosão, rápida recombinação e resposta eficaz apenas sob irradiação de luz UV (KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015). Contudo, com modificações apropriadas ou dopagem é possível utilizar ZnO como fotocatalisador sob luz visível. Neste contexto, muitos trabalhos têm sido relatados na literatura a cerca da dopagem de ZnO com elementos metálicos e não-metálicos ou acoplamento com outros semicondutores (KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015; SUN et al., 2013; ZHENG et al., 2008; ADNAN et al., 2016), porém, ainda é incipiente as investigações abordando a fotosensibilização de ZnO em processos fotocatalíticos, com o emprego de porfirinas.

Em 2009, Yang e Chan relataram a redução fotocatalítica sob luz visível de íons de metal pesado em solução aquosa contendo ZnO nanoparticulado sensibilizado por corante. Os autores observaram que apesar do nanomaterial ter apresentado uma eficiência de 90% no tratamento de remoção de metais, o mesmo não era fotoestável, uma vez que o corante foi consumido durante o processo (YANG; CHAN, 2009).

Li e colaboradores (2010) reportaram a obtenção de ZnO modificado com heteroagregados de porfirinas e avaliaram a atividade fotocatalítica sob luz visível na fotodegradação da Rodamina B, no qual observaram um potencial fotocatalítico superior em relação ao ZnO modificado com os monômeros de porfirinas. Posteriormente, nanohíbridos coletores de luz foram sintetizados por Sakar e colaboradores (2012) através da combinação de nanobastões de ZnO funcionalizados com hematoporfirinas. A síntese dos nanobastões foi realizada sob placas de um vidro condutor, obtendo um nanomaterial em escala micrométrica. Este estudo demonstrou que a eficiência fotocatalítica máxima foi de 85% após 24 h de reação.

Sun e colaboradores (2013) obtiveram um fotocatalisador de ZnO funcionalizado com metaloporfirinas de cobre, através da abordagem de impregnação. Os resultados mostraram que o fotocatalisador sensibilizado apresentou uma eficiência maior sob irradiação de luz visível quando comparado com o seu análogo TiO₂.

Posteriormente, Kar e colaboradores (2014) investigaram o papel dos íons metálicos em fotocatalise utilizando um nanohíbrido à base de nanopartículas de ZnO sensibilizadas por porfirinas. Os autores observaram que a eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível foi retardada na presença de íons Fe³⁺, enquanto que na presença de íons Cu²⁺ a eficiência foi significativamente melhorada.

Mais recentemente, Rahimi e colaboradores (2016) prepararam nanobastões de ZnO funcionalizados com metaloporfirinas de estanho. Os resultados mostraram que o material foi capaz de fotodegradar cerca de 85% do corante alaranjado de metila sob irradiação de luz visível, em 240 minutos. Posteriormente, Devi et al. (2016) relatou a obtenção de ZnO modificado com uma heme porfirina (ferro porfirina presente na hemoglobina) e avaliou seu potencial fotocatalítico na degradação do 4-nitrofenol. Neste estudo, os autores observaram uma degradação completa do poluente apenas após adição de H₂O₂, e também utilizaram a trietanolamina como doador de elétrons sacrificial para regenerar a porfirina.

Diferentes porfirinas de base livre e seus complexos metálicos tem sido investigados para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos e, na maioria dos casos, a metaloporfirina de cobre tem se mostrado mais ativa do que outros análogos com diferentes metais ou a base livre (HALDER; BHAVANA, 2016). A presença de íons de cobre (II) no centro da porfirina tem sido relatada por melhorar a separação das cargas fotogeradas (e⁻/h⁺) pelo aprisionamento de elétrons (ZHAO et al., 2017; WANG et al., 2007; YU et al., 2014).

Diante destas considerações, o presente trabalho propõe a obtenção de novos nanomateriais fotoativos baseados na incorporação de *meso*-porfirinas e seus análogos metálicos de cobre derivados do LCC em ZnO nanoestruturado, visando a aplicação em fotocatalise heterogênea na degradação do corante Rodamina B (RB), como forma de contribuir para um desenvolvimento sustentável com aproveitamento eficaz da luz solar.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter novos nanomateriais fotoativos baseados na sensibilização de nanoestruturas de ZnO por *meso*-porfirinas derivadas do LCC, com potencial aplicação em fotocatalise heterogênea.

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar *meso*-porfirinas base livre e metaladas com cobre a partir do cardanol hidrogenado;
- Preparar novos nanomateriais fotoativos através da impregnação das *meso*-porfirinas derivadas do cardanol hidrogenado em nanoestruturas de ZnO;
- Caracterizar os novos nanomateriais com as técnicas experimentais de Difração de Raios-X, MEV, MET, Reflectância difusa UV-Vis, Infravermelho e Luminescência;
- Determinar a atividade fotocatalítica dos nanomateriais a partir da degradação de soluções do corante Rodamina B, sob irradiação de luz visível e luz solar.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

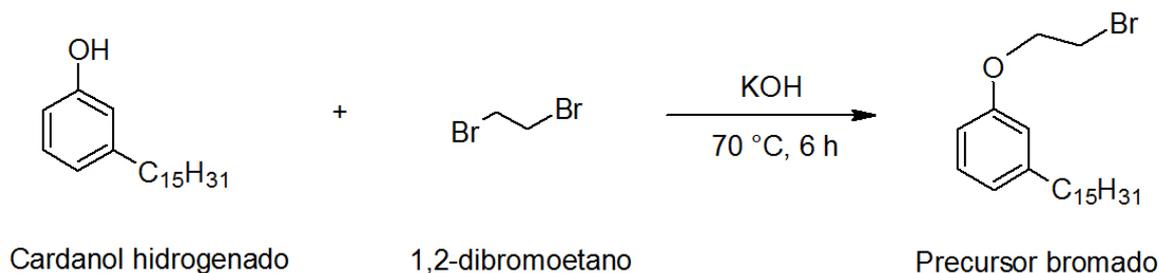
3.1 Métodos de Preparação

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de procedência Sigma Aldrich, Vetec e Synth e empregados sem purificação prévia. Além disso, é importante ressaltar que o uso de organoclorados (diclorometano/clorofórmio) na síntese e purificação das *meso*-porfirinas derivadas do cardanol hidrogenado foi necessário neste trabalho, tendo em vista o caráter lipofílico conferido pelas longas cadeias alquílicas destas moléculas e, conseqüente solubilidade em solventes apolares; e que foi minimizado, bem como recuperado, o máximo possível durante o seu uso.

3.1.1 Síntese dos precursores a partir do cardanol hidrogenado

Para a síntese das *meso*-porfirinas derivadas do cardanol hidrogenado, faz-se necessário a obtenção de dois compostos precursores: o precursor bromado e o precursor aldeído. Essas etapas experimentais foram realizadas de acordo com metodologias descritas na literatura (CLEMENTE et al., 2013; MELE et al., 2004), com algumas modificações. A saber:

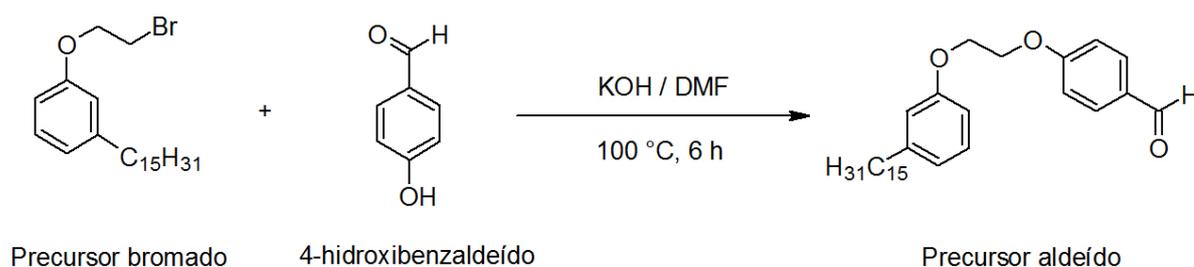
O composto 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (precursor bromado) foi obtido pela reação entre 15,0 mL (174,00 mmol) de 1,2-dibromoetano com 4,0 g (13,16 mmol) de cardanol hidrogenado. Utilizou-se como base 2,2 g (39,50 mmol) de hidróxido de potássio (KOH) e o sistema foi mantido sob agitação a 70 °C por 6 horas. O referido esquema reacional é mostrado na Figura 6. O progresso da reação foi monitorado por CCD. O produto foi purificado pelo processo de recristalização, através do seguinte procedimento: 50,0 mL de água destilada foi adicionada à mistura reacional e a solução foi filtrada. Ao sólido obtido adicionou-se 100,0 mL de metanol e a solução foi aquecida a 65 °C por 10 min no interior da capela, produzindo duas fases uma incolor e outra amarela. Separou-se a fase incolor e resfriou-se a solução por 20 min a -10 °C para recristalização do composto de interesse. Em seguida, o produto foi filtrado e obtido como um sólido branco com rendimento de 86% (4,6 g), cuja massa molecular é 411,5 g/mol (C₂₃H₃₉BrO).

Figura 6 - Síntese do precursor 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Dados espectrométricos de 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,89 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 24H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,61 (m, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,58 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 3,64 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{Br}-\text{CH}_2$), 4,29 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6,71-7,22 (4H, $\text{Ph}-\text{H}$). IV (KBr) cm^{-1} : 2922, 2852, 1603, 1584, 1487, 1447, 1255, 1157, 1024, 874. CG-EM, m/z para $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{BrO}$ [M^+] = 412.

O composto 4-[2-(3-*n*-pendacilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído (precursor aldeído) foi obtido pela reação entre 3,0 g (7,30 mmol) do composto bromado e 1,3 g (10,90 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído. Em seguida, foi adicionado 1,3 g (23,30 mmol) de KOH e 50,0 mL de DMF. A mistura permaneceu em agitação a 100 °C por 6 horas. O referido esquema reacional é mostrado na Figura 7. O progresso da reação foi monitorado por CCD. O produto foi purificado por recristalização com metanol, conforme o procedimento descrito acima. Em seguida, o produto foi obtido como um sólido branco com rendimento de 55% (1,8 g), cuja massa molecular é 452,7 g/mol ($\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$).

Figura 7 - Síntese do precursor 4-[2-(3-*n*-pendacilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Dados espectrométricos de 4-[2-(3-*n*-pendacilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,89 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 24H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,61 (m, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,58 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 3,64 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{Br}-\text{CH}_2$), 4,29 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6,71-7,22 (4H, $\text{Ph}-\text{H}$). IV (KBr) cm^{-1} : 2922, 2852, 1603, 1584, 1487, 1447, 1255, 1157, 1024, 874. CG-EM, m/z para $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ [M^+] = 452.

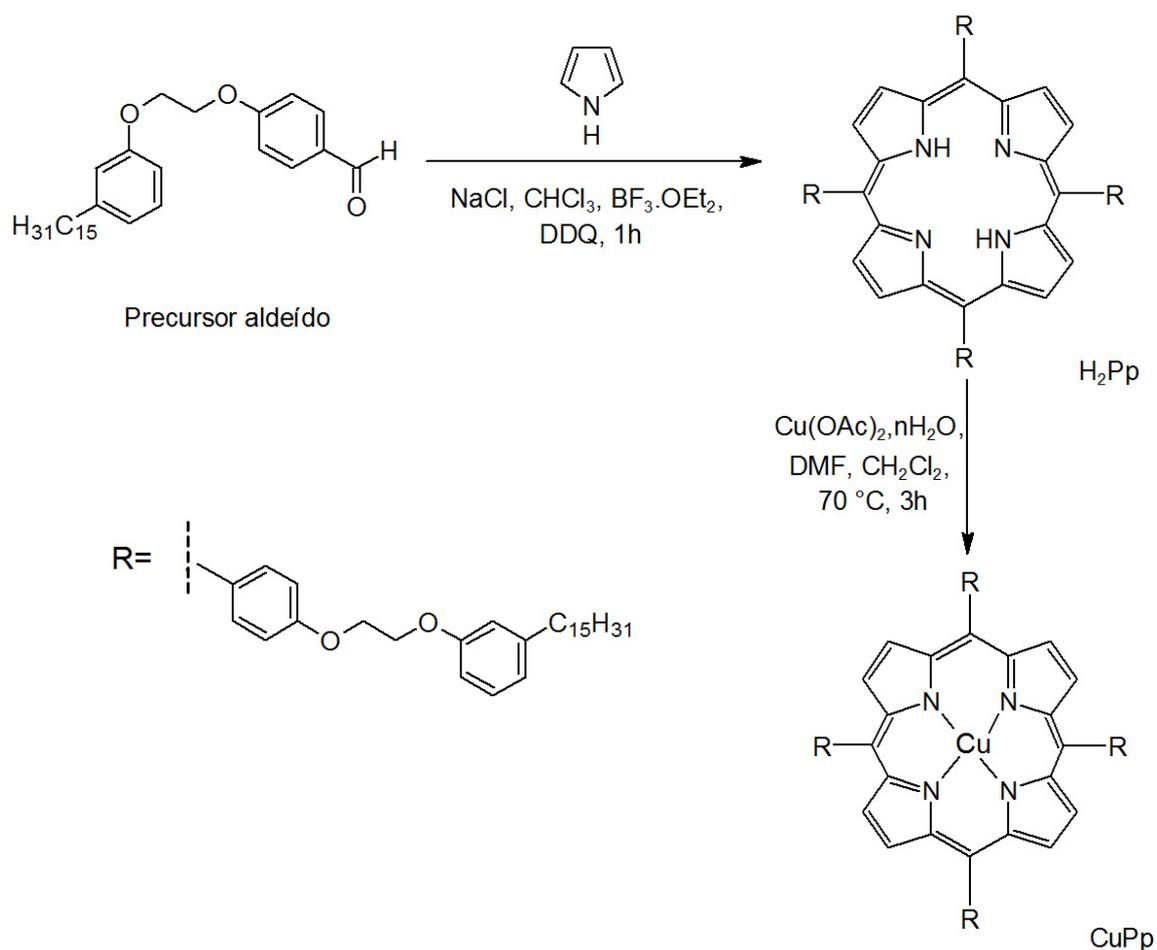
3.1.2 Síntese da 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-*n*-pentadecilfenoxi)etoxi)]fenilporfirina (H_2Pp) e seu complexo metálico de cobre (CuPp)

A síntese da 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina (H_2Pp) foi realizada pela reação de 260,0 mg (0,58 mmol) do composto aldeído, 40,0 μL (0,58 mmol) de pirrol e 838,0 mg (14,50 mmol) de NaCl. A mistura foi dissolvida em 50,0 mL de clorofórmio contendo 0,8% de etanol, e permaneceu sob agitação por 10 min, em atmosfera inerte (N_2), onde foi adicionado 24,0 μL (0,19 mmol) de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Após cerca de 10 min, foi adicionado 98,5 mg (0,43 mmol) de 2,3-Dicloro-5,6-Dicianobenzoquinona (DDQ). O sistema permaneceu sob agitação e em atmosfera inerte por 1 hora. O referido esquema reacional é mostrado na Figura 8. A reação foi monitorada por CCD. Em seguida, a mistura reacional foi concentrada em rotaevaporador e tratada com 100,0 mL de uma mistura de dimetilformamida (DMF) /etanol (8:2, v/v) sob agitação vigorosa. A suspensão resultante foi filtrada e o produto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e diclorometano como solvente. A porfirina H_2Pp foi obtida na primeira fração eluída da coluna, em seguida concentrada para a obtenção de um sólido púrpura com rendimento de 30% (88 mg), cuja massa molecular é 2000,9 g/mol ($\text{C}_{136}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_8$).

O complexo metálico Cu(II) 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina (CuPp) foi obtido seguindo procedimento reportado por Attanasi et. al. (2004), com algumas modificações. Inicialmente, 910,0 mg (5,00 mmol) de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 20,0 mL de DMF e a solução foi aquecida a 70 $^\circ\text{C}$. Em seguida, foi adicionado ao sistema 100,0 mg (0,05 mmol) da porfirina base livre H_2Pp solubilizada em 20,0 mL de diclorometano. A mistura reacional permaneceu em agitação, sob refluxo e atmosfera inerte (N_2) por aproximadamente 3 horas. A reação foi monitorada por CCD. A mistura reacional foi então colocada em um funil de separação contendo 40,0 mL de água destilada e 40,0 mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada, concentrada e purificada

em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de diclorometano/hexano (7:3, v/v) como eluente. A metaloporfirina foi obtida na primeira fração eluída e em seguida concentrada para a obtenção de um sólido rosa com rendimento de 93% (95 mg), cuja massa molecular é 2062,4 g/mol ($C_{136}H_{180}N_4O_8Cu$).

Figura 8 - Síntese da 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina (H_2Pp) e seu complexo metálico de cobre ($CuPp$).



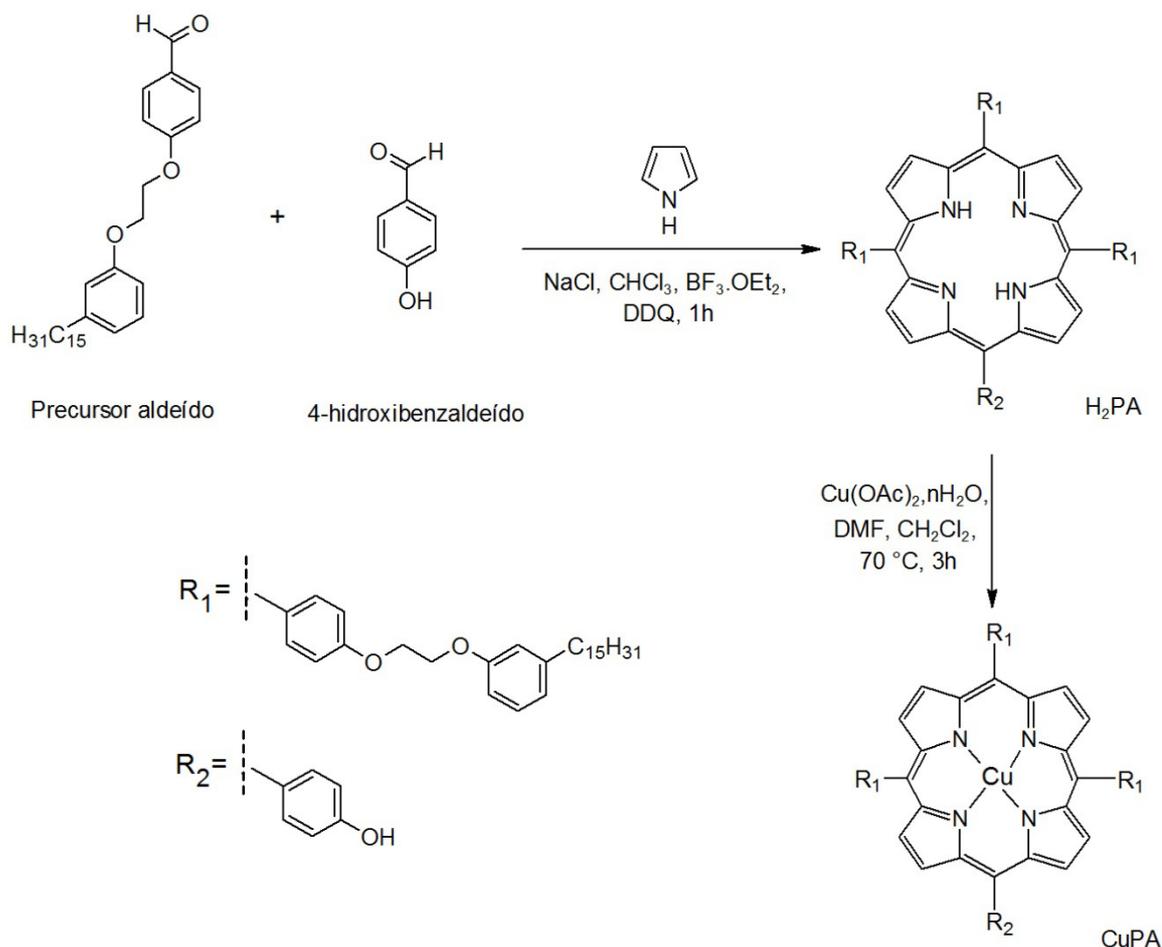
Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.1.3 Síntese da 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenilporfirina (H_2PA) e seu complexo metálico de cobre ($CuPA$)

A síntese da 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenilporfirina (H_2PA) foi realizada pela reação de 300 mg (0,66 mmol) do composto aldeído, 27 mg de 4-hidroxibenzaldeído (0,33 mmol), 75 μ L de pirrol (0,88 mmol) e 935 mg de NaCl (16,20 mmol). A mistura foi dissolvida em 50 mL de clorofórmio contendo 0,8% de etanol, e permaneceu sob agitação por 10 min, em atmosfera inerte (N_2), onde foi adicionado 28 μ L de $BF_3 \cdot OEt_2$ (0,22 mmol). Após cerca de 10 min, foi adicionado 113 mg (0,50 mmol) de DDQ. O sistema permaneceu sob agitação e em atmosfera inerte por 1 hora. O referido esquema reacional é mostrado na Figura 9. O progresso da reação foi monitorado por CCD. Em seguida, a mistura reacional foi concentrada em rotaevaporador e o produto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de diclorometano/etanol (98:2, v/v) como eluente. A porfirina H_2PA foi coletada na segunda fração eluída e em seguida concentrada para a obtenção de um sólido púrpura com rendimento de 21% (80 mg), e massa molecular de 1670,4 g/mol ($C_{113}H_{144}N_4O_7$).

O complexo metálico Cu(II) 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenilporfirina ($CuPA$) foi obtido a partir da mistura de 100 mg (0,06 mmol) da porfirina base livre H_2PA solubilizados em 20 mL de diclorometano e 1100 mg de $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (6,00 mmol) dissolvido em 20 mL de DMF. O sistema permaneceu em agitação, sob refluxo a 70 °C e atmosfera inerte (N_2) por aproximadamente 3 horas. A reação foi monitorada por CCD. A mistura reacional foi então colocada em um funil de separação contendo 40 mL de água destilada e 40 mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada, concentrada e então purificada em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de diclorometano/etanol (98:2, v/v) como eluente. A metaloporfirina foi obtida na primeira fração eluída e em seguida concentrada para a obtenção de um sólido violeta-avermelhado com rendimento de 83% (86 mg), e massa molecular de 1731,9 g/mol ($C_{113}H_{142}N_4O_7Cu$).

Figura 9 - Síntese da 5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenilporfirina (H₂PA) e seu complexo metálico de cobre (CuPA).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.1.4 Preparação dos nanomateriais fotoativos

Os nanomateriais fotoativos foram obtidos de acordo com o procedimento descrito por Sun e colaboradores (2013), com algumas modificações. Inicialmente, 4 μmol da porfirina H₂Pp foram dissolvidos em 15,0 mL de diclorometano e 1,0 g de ZnO nanoparticulado ($D_{\text{partícula}} < 100 \text{ nm}$) foi adicionado a esta solução. O sistema foi posto sob irradiação de ultrassom a 40 °C por 1 hora. Logo após, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. Ao final da reação, o solvente foi removido em rotaevaporador e o nanomaterial foi recolhido. O mesmo procedimento foi realizado para as porfirinas CuPp, H₂PA e CuPA.

3.2 Técnicas de Caracterização utilizadas

3.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de RMN ^1H para as *meso*-porfirinas sintetizadas neste trabalho foram obtidos através de um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear AVANCE DPX 300 BRUKER, operando a 300MHz (^1H). O solvente utilizado na diluição das amostras foi clorofórmio deuterado (CDCl_3).

3.2.2 Espectrometria de Massa (MALDI-TOF)

As amostras de *meso*-porfirinas foram analisadas em um equipamento Bruker Microflex LT (MALDI-TOF), usando como matriz o ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, e 5% ácido trifluoroacético (TFA) em diclorometano como fase móvel.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

Foi empregada com o intuito de verificar as bandas características dos materiais sintetizados, bem como as principais modificações ocorridas. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Frontier, registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , preparadas na forma de pastilhas de KBr.

3.2.4 Espectroscopia de absorção UV-Vis

As amostras em solução foram analisadas em diclorometano utilizando um espectrofotômetro Agilent Cary 60. Para as amostras sólidas, as análises foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, acoplado com esfera de integração ISR-2600Plus com faixa de detecção de 220-1400 nm, no modo de reflectância difusa (DRS), utilizando BaSO_4 como referência.

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é uma técnica que se baseia essencialmente em um processo de absorção onde a luz não absorvida é refletida de forma difusa a partir da superfície do material (MUSSELMAN; LARSEN; HOFFMAN, 2013). A maioria dos materiais catalíticos são compostos por partículas de tamanho nanométrico, escala da ordem do comprimento de onda da radiação incidente, tornando, por consequência, estes materiais fortes dispersores da luz (SCHOONHEYDT, 2010). A função de Kubelka-Munck (KM) relaciona a intensidade de luz detectada (R), o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de dispersão (S) da amostra para descrever as propriedades ópticas dos materiais (SCHOONHEYDT, 2010), conforme descrito na Equação 6:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (\text{Eq. 6})$$

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e a dimensão das partículas foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico Jeol JEM – 1011 operando a 100 kV, equipado com uma câmera CCD Orius 831 da Gatan. As amostras foram colocadas sobre fita de carbono e secas a 60 °C pelo período de 8 horas antes da análise. As imagens foram obtidas em parceria com o *Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, Lecce, Itália*. O tamanho aproximado de partícula foi estimado com base no valor médio de 100 medidas feitas por meio do tratamento da micrografia eletrônica de transmissão utilizando o MB-Ruler, ferramenta de medição de distâncias e ângulos.

3.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas foram obtidas em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance com radiação monocromática $K\alpha$ -Cu, comprimento de onda de 1,54 Å, operado sob corrente de 40 mA e tensão de aceleração de 40 kV. Geometria de Bragg Brentano com intervalo de 20° a 80°, com velocidade de varredura de 1°/min. A análise de identificação de fase foi realizada através da comparação com microficha obtida no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.2.8 Medidas de Luminescência

As análises de emissão de fluorescência das amostras de porfirinas foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro QM-40 (PTI) e os espectros foram obtidos em solução de diclorometano, utilizando cubetas de quartzo 1,0 cm de caminho óptico e excitadas na faixa de 418-423 nm.

As análises de fotoluminescência dos nanomateriais foram realizadas utilizando como fonte de excitação um laser de estado sólido de diodo, modelo LD-WL206, operando no comprimento de onda de 385 nm com potência de saída máxima de 500 mW. O sinal foi coletado e direcionado a uma fibra integrada com um espectrômetro de alta resolução Ocean Optics HR4000 CG-UV-NIR, com faixa de detecção entre 190-1100 nm. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), no departamento de Física da UFC, sob coordenação do Prof. Dr. Sérgio Sombra.

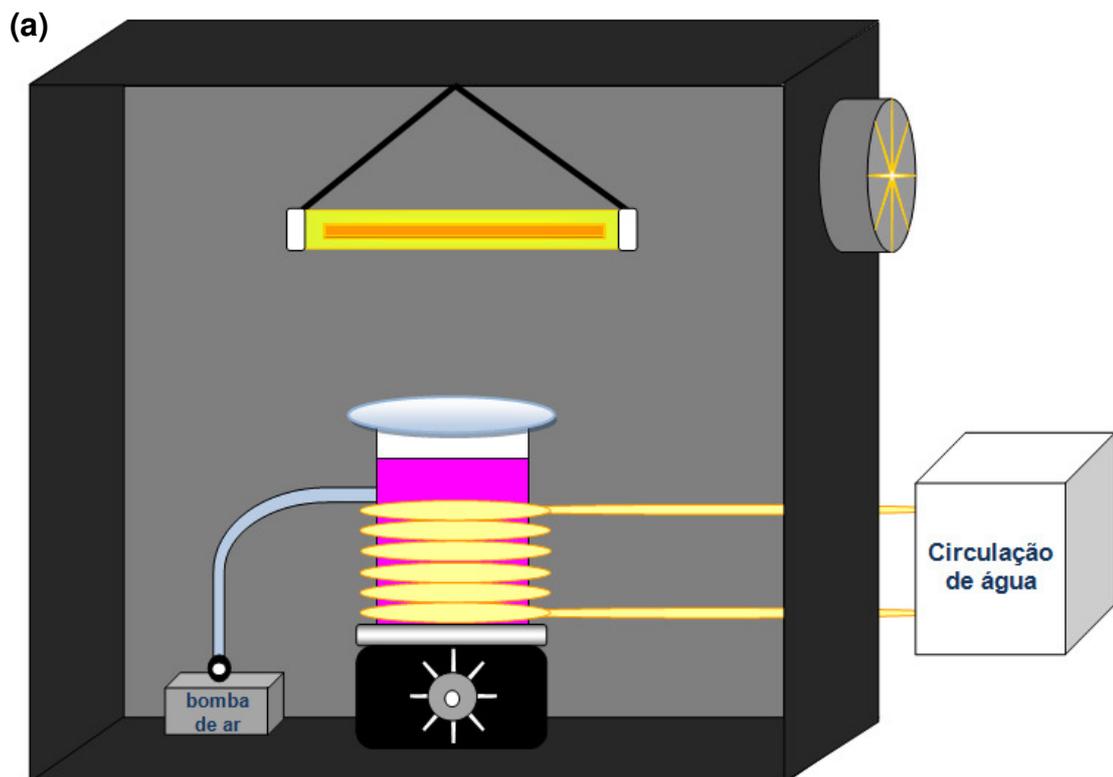
3.3 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

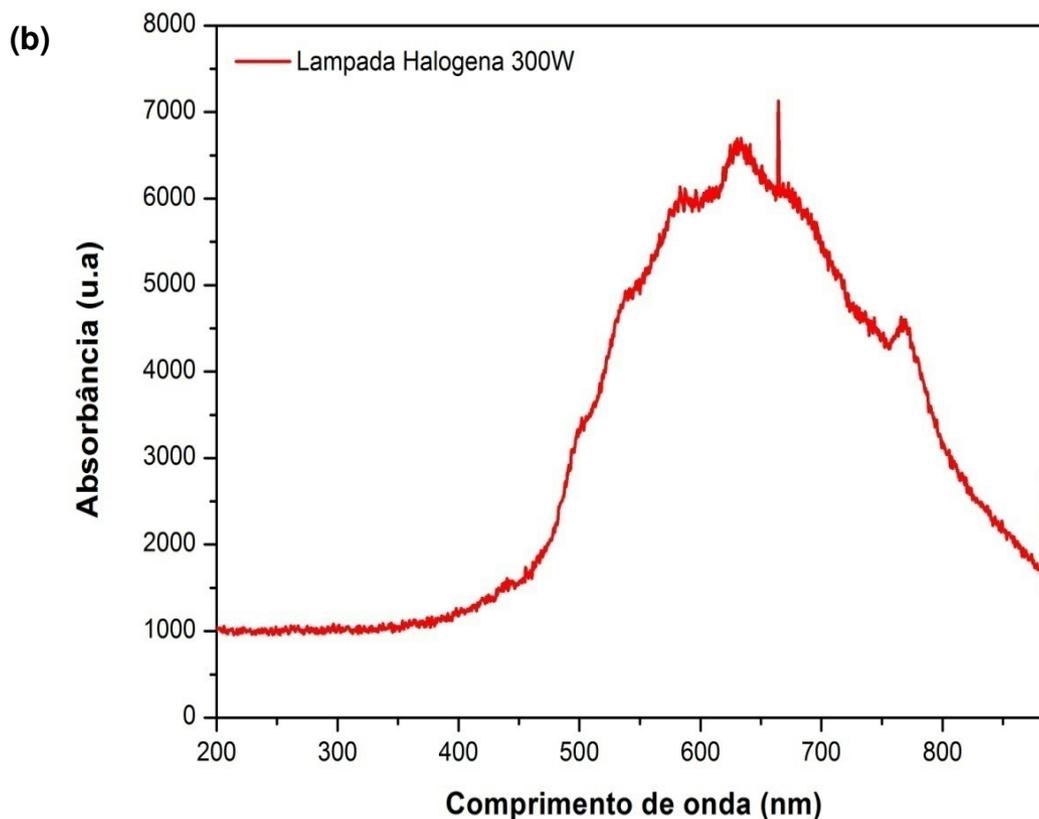
Na avaliação da atividade fotocatalítica dos nanomateriais sob irradiação de luz visível foi utilizado um reator fotocatalítico projetado para realização dos testes realizados neste trabalho. O aparato reacional era composto por uma caixa preta e um cooler para ventilação, com uma lâmpada halógena de 300W localizada na parte superior da caixa a uma distância de 12 cm do vaso reacional. A função da caixa preta fechada é minimizar a perda de fluxo de radiação para o ambiente exterior e evitar entrada de luz externa dentro do referido

compartimento; o cooler tem a finalidade de evitar sobrecarga de calor gerado pela lâmpada no interior do reator.

Na porção inferior da caixa, foi adicionado um agitador magnético para garantir a homogeneização da solução, um vaso reacional encamisado com fluxo de água para controle da temperatura na solução, além de uma bomba compressora de ar de 2,5W para injeção de ar atmosférico à solução. Um vidro de relógio foi utilizado como filtro de corte de radiação UV entre a lâmpada e o vaso reacional. A Figura 10 apresenta uma representação do reator (a) e o espectro da lâmpada halógena (b) utilizados.

Figura 10 - Representação do reator fotocatalítico (a) e espectro da lâmpada halógena 300W (b).





Fonte: Elaborado pelo Autor.

Antes de realizar os experimentos fotocatalíticos, uma análise do equilíbrio de adsorção foi realizada na ausência de luz, em várias concentrações iniciais (1, 5, 10, 15 e 20 $\mu\text{mol/L}$) do corante Rodamina B (RB), a temperatura ambiente e pH neutro, para determinar o tempo em que se estabelece o equilíbrio de adsorção entre o catalisador e a solução. Quando o adsorvato (solução) entra em contato com o adsorvente (sólido), as moléculas tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema alcançou o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

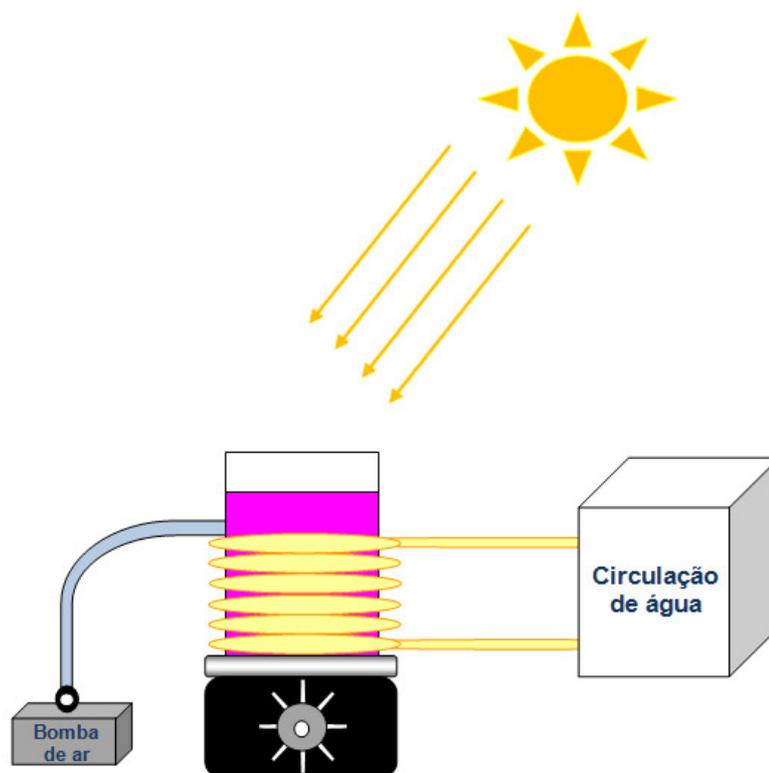
Para se obter a quantidade de Rodamina B adsorvida (q_e , $\mu\text{mol/g}$) foi realizado um balanço de massa entre a concentração inicial (C_0 , $\mu\text{mol/L}$) e a concentração no equilíbrio (C_e , $\mu\text{mol/L}$), levando em consideração a massa do adsorvente (m , g) e o volume da solução (V , L), que em termos matemáticos pode ser expressa pela relação abaixo:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 7})$$

O potencial fotocatalítico sob luz visível das amostras preparadas foi avaliado a partir da fotodegradação da Rodamina B (RB), utilizando 50 mL de solução de RB $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L. Antes da irradiação de luz, a suspensão foi agitada magneticamente ao abrigo da luz para se assegurar o estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre o fotocatalisador e a solução. Após o início de irradiação no sistema, a cada 30 minutos cerca de 3 mL da solução eram retirados e o fotocatalisador separado por centrifugação a 3000 rpm por 2 minutos. O processo de fotodegradação foi monitorizado pela banda de absorção característica da RB ($\lambda = 554$ nm), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary 60. A medida que as alíquotas eram retiradas, também foi verificado a intensidade da radiação emitida pela lâmpada com o auxílio de um radiômetro HD 2302-0 (Delta OHM). Também foram realizados experimentos variando a concentração do fotocatalisador (0,1 g/L; 0,5 g/L; 1,0 g/L e 2,0 g/L).

Para a realização dos testes fotocatalíticos sob irradiação de luz Solar (UV e Visível), os componentes internos do reator foram adaptados em ambiente externo (Coordenadas GPS: 3°44'45.5" S, 38°34'37.7" O) em dias ensolarados consecutivos no período entre 10:30 - 14:30h, conforme demonstrado pela Figura 11. Esse período foi considerado na realização dos experimentos fotocatalíticos, pois a intensidade da radiação UV era alta, conforme medições realizadas pela divisão de satélites e sistemas ambientais (DSA), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (Brasil, 2016). Antes da exposição à luz, as amostras ficaram sob agitação constante ao abrigo da luz para garantir o equilíbrio de adsorção. As alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos. A intensidade da radiação solar também foi medida a cada 10 minutos.

Figura 11 - Representação do arranjo experimental fotocatalítico sob irradiação de luz solar natural.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os testes de reutilização do fotocatalisador foram realizados seguindo o mesmo procedimento de fotodegradação da Rodamina B. Para o primeiro ciclo, testes paralelos foram repetidos cinco vezes. Em cada teste, o catalisador foi recolhido por centrifugação, lavado repetidas vezes com água e em seguida com etanol. Logo após as lavagens foi seco a temperatura ambiente durante 24 horas. Depois disso, foi reutilizado em um novo ciclo fotocatalítico. A fotoestabilidade foi analisada por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis ao final do último ciclo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização das porfirinas, seguidos da caracterização dos nanomateriais preparados e, por último, os resultados relativos a atividade fotocatalítica dos nanomateriais na fotodegradação da Rodamina B.

4.1 Caracterização das Porfirinas

Após a síntese das porfirinas H₂Pp, CuPp, H₂PA e CuPA, foi realizada a caracterização das mesmas através das técnicas de RMN ¹H, Infravermelho, espectrometria de massa (MALDI-TOF), espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência, para posterior utilização na síntese dos nanomateriais.

Inicialmente, foi realizada a análise de RMN ¹H das moléculas em estudo para confirmar a obtenção das porfirinas. Os espectros com os sinais compatíveis aos acoplamentos dos hidrogênios das porfirinas sintetizadas estão apresentados na Figura 12. Na tabela 1 estão dispostos os valores de deslocamentos químicos de RMN ¹H das moléculas, com suas respectivas atribuições.

No espectro da amostra H₂Pp (Figura 12a), podemos destacar o sinal referente aos hidrogênios β pirrólicos que aparece como singlete em 8,88 ppm, um dublete em 8,13 ppm referente aos hidrogênios do anel aromático ligado ao carbono *meso* do macrociclo. Esses sinais aparecem nesta região devido ao efeito anisotrópico do anel porfirínico, o qual decorre da deslocalização de elétrons, que geram um campo magnético perpendicular ao plano de movimento desses elétrons, conforme pode ser visualizado na Figura 13. Em compostos macrocíclicos, como as porfirinas, os núcleos da região interna do anel estão protegidos da influência do campo externo B₀ (porque estão alinhados na direção oposta à B₀), enquanto os núcleos da região externa estão desprotegidos contra o campo aplicado (alinhados à B₀). Assim, os sinais de RMN para os hidrogênios β pirrólicos desprotegidos aparecem em campo baixo, enquanto os sinais para os prótons protegidos nos átomos de nitrogênios internos aparecem em campo alto (ZABARDASTI, 2012). Como resultado um singlete relativo aos hidrogênios da cavidade central da porfirina aparece em -2,69 ppm. Os outros sinais confirmam a presença dos grupos oriundos do cardanol: sinal em 6,94-6,87 ppm referente aos hidrogênios do anel aromático e um sinal intenso com deslocamento químico em 1,28 ppm relativo aos grupamentos CH₂ da cadeia alifática.

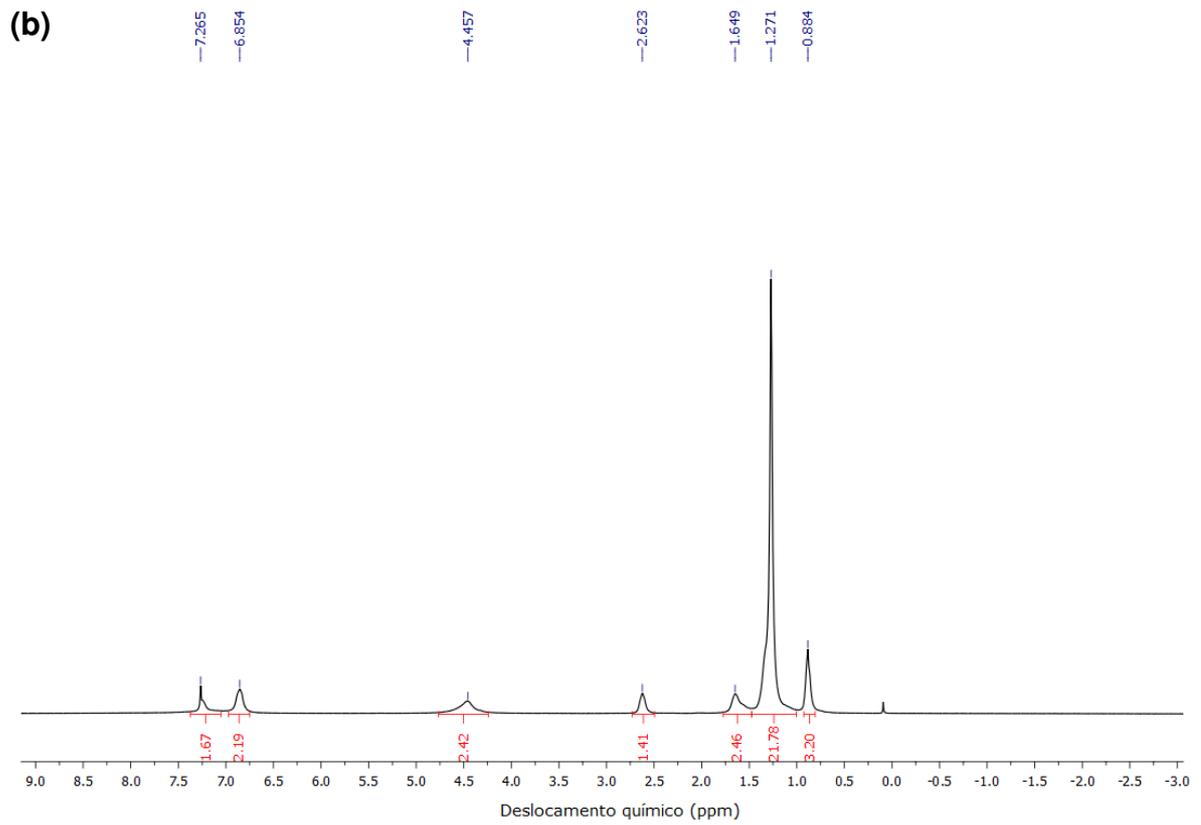
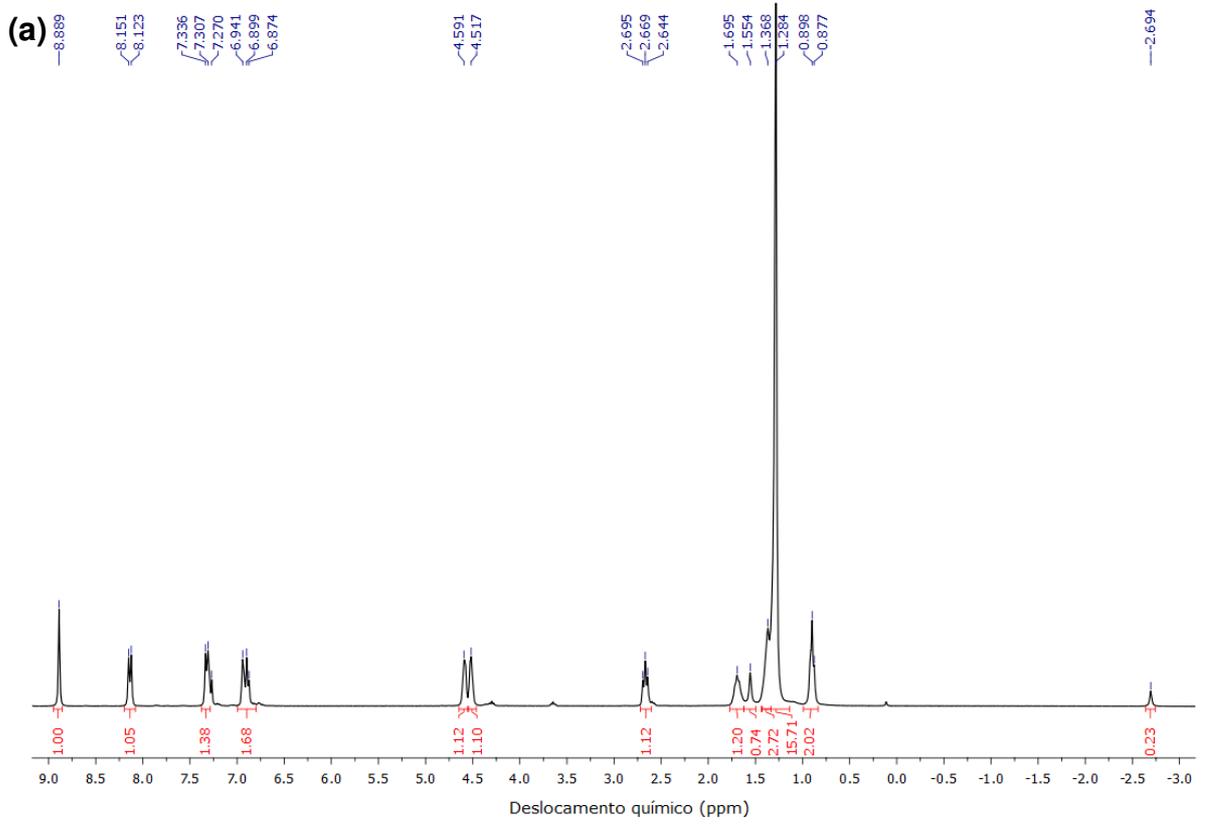
Na Figura 12b, é possível observar os sinais relativos a amostra CuPp, onde destaca-se como principal modificação a ausência do singlete em -2,69 ppm referente aos hidrogênios ligados aos nitrogênios do macrociclo, comprovando assim a inserção do íon metálico na cavidade da porfirina H₂Pp. Além disso, observou-se o alargamento e até mesmo ausência de alguns sinais no espectro, principalmente dos sinais relativos aos hidrogênios mais próximos do cobre, como os hidrogênios β pirrólicos do macrociclo, enquanto os sinais mais distantes do íon metálico estão bem resolvidos, comportamento comumente observado para metais paramagnéticos coordenados ao centro porfirínico (RICHERT et al., 2016).

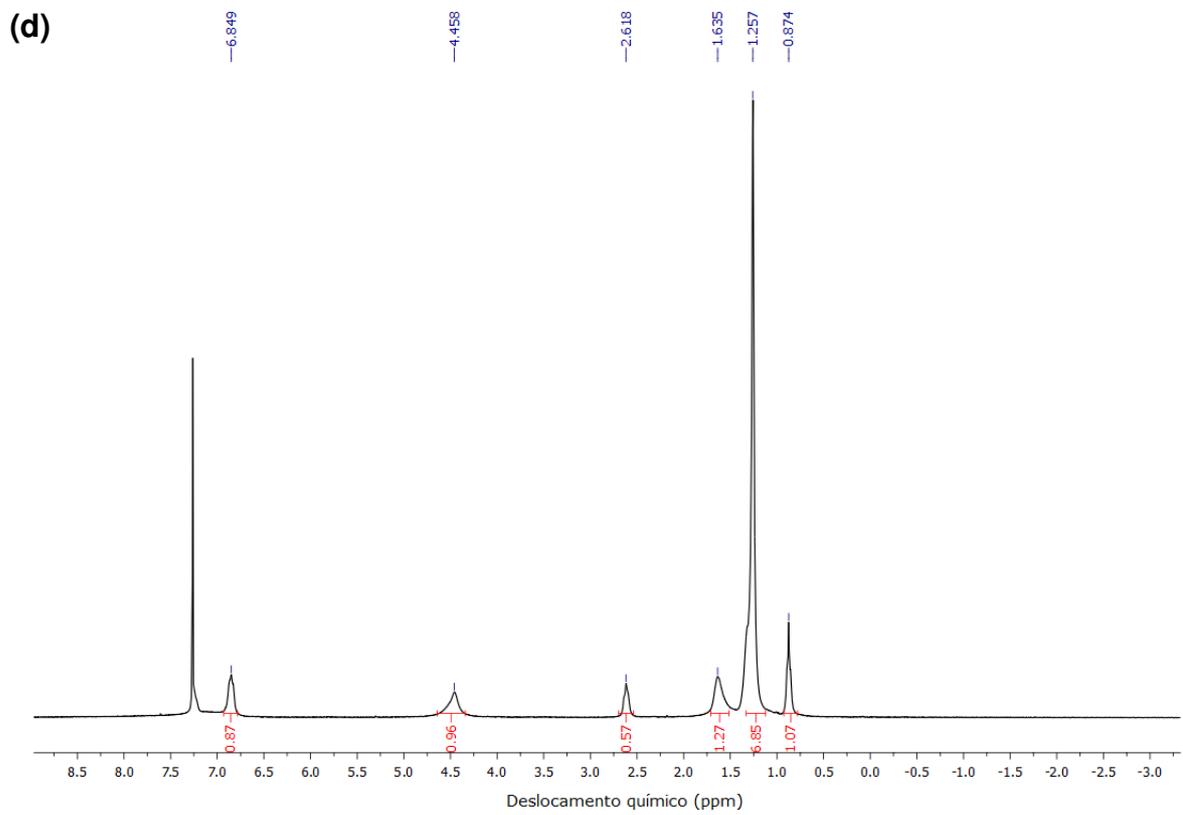
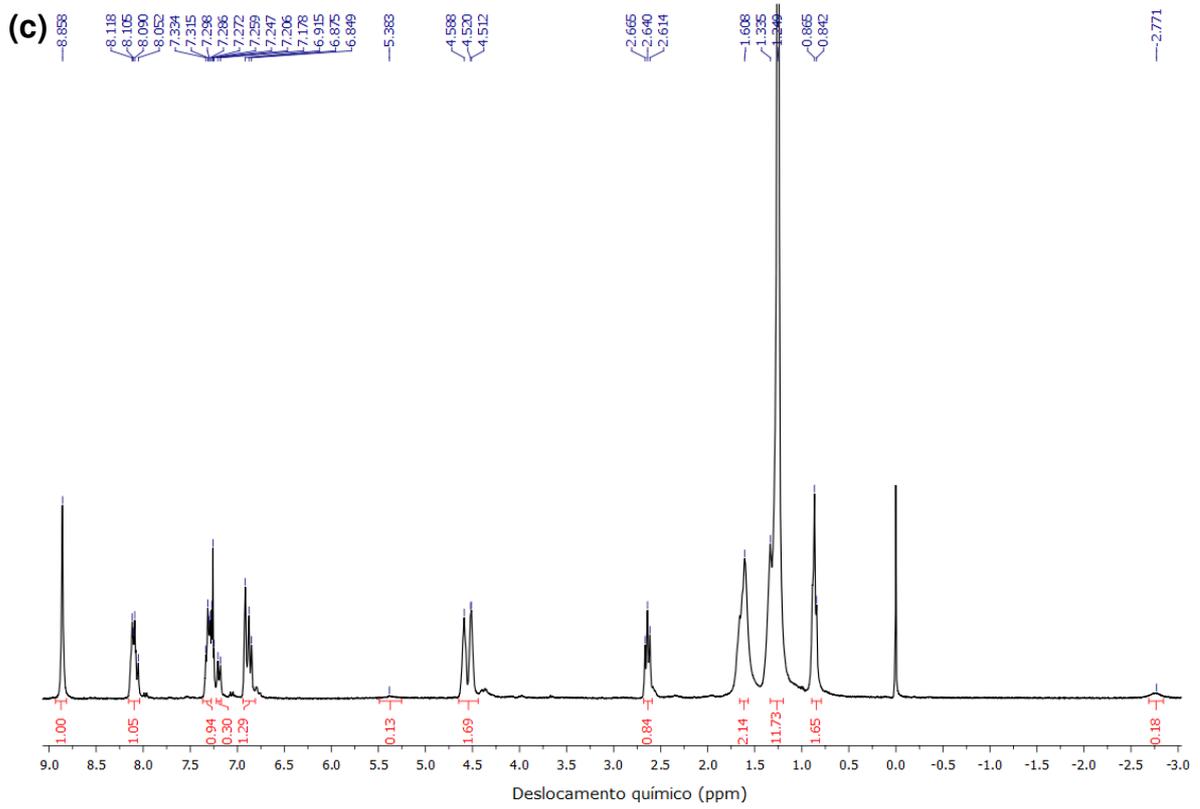
O alargamento dos sinais no RMN pode estar associado a um aumento na velocidade de relaxamento dos dipolos dos núcleos devido a interações com elétrons desemparelhados. Esse processo depende da distância entre os dipolos magnéticos, de modo que, quanto menor for a distância, maior será a taxa do relaxamento (SWAMY et al., 2013). A magnitude do acoplamento dipolar elétron-nuclear depende do número atômico do metal e do preenchimento dos orbitais atômicos. Um elétron desemparelhado tem um momento magnético 658 vezes maior do que um próton e isso afeta diretamente as propriedades de relaxamento nuclear da molécula (BERTINI et al., 2005). Em outras palavras, isso implica dizer que o momento magnético do elétron desemparelhado perturba os processos de relaxamento dos núcleos de hidrogênio, interagindo com o momento magnético desses núcleos e provocando modificações no espectro.

No espectro da Figura 12c para a amostra H₂PA, foram observados os sinais relativos aos hidrogênios β pirrólicos com um singlete em 8,85 ppm, um dubleto em 8,11 ppm referente aos hidrogênios do anel aromático ligado ao macrociclo e um singlete em 5,38 ppm que corresponde aos hidrogênios do grupo hidroxila. Além disso, o sinal intenso relativo aos grupamentos CH₂ da cadeia alifática do cardanol apareceu em 1,24 ppm e o singlete referente aos hidrogênios internos do macrociclo apareceu em -2,77 ppm.

A Figura 12d refere-se ao espectro de RMN ¹H da amostra CuPA, no qual foi possível visualizar mais uma vez a ausência e o alargamento de alguns sinais no espectro, mostrando um sinal em 6,84 ppm referente aos hidrogênios do anel aromático do cardanol, um sinal alargado em 4,45 ppm relativo aos hidrogênios ligados aos carbonos oxigenados e um sinal intenso referente aos hidrogênios internos da cadeia alifática em 1,25 ppm. Vale ainda destacar a ausência do sinal em -2,77 ppm, indicando que se trata da espécie metalada.

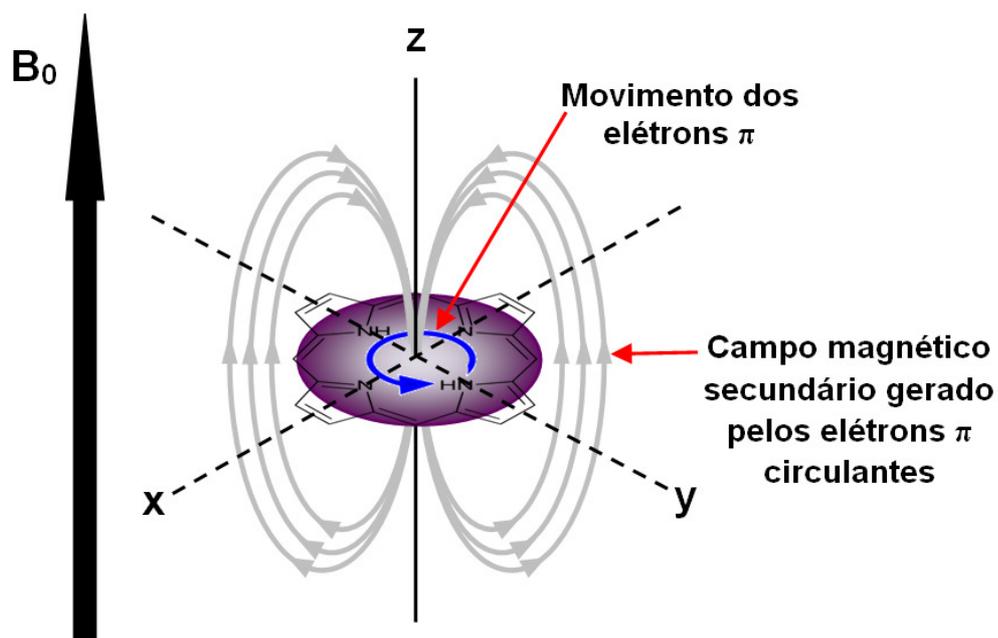
Figura 12 - RMN ^1H das porfirinas H_2Pp (a), CuPp (b), H_2PA (c) e CuPA (d).





Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 13 - Efeito anisotrópico do anel porfirínico.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 1 - Atribuições dos sinais de ^1H RMN das porfirinas.

H_2Pp	CuPp	H_2PA	CuPA	Atribuição (H)
δ 8,88	-	δ 8,85	-	β pirrólicos
δ 8,13	-	δ 8,11	-	1º anel aromático próx. ao macrociclo
δ 6,94	δ 6,85	δ 6,91	δ 6,84	2º anel aromático (cardanol)
-	-	δ 5,38	-	OH do fenol
δ 4,59	δ 4,45	δ 4,52	δ 4,45	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$ entre os oxigênios
δ 2,69	δ 2,62	δ 2,64	δ 2,61	CH_2 inicial da cadeia alifática
δ 1,28	δ 1,27	δ 1,24	δ 1,25	CH_2 internos da cadeia alifática
δ 0,89	δ 0,88	δ 0,86	δ 0,87	CH_3 final da cadeia alifática
δ -2,69	-	δ -2,77	-	internos do macrociclo

δ = deslocamento químico (ppm)

Fonte: Elaborado pelo Autor.

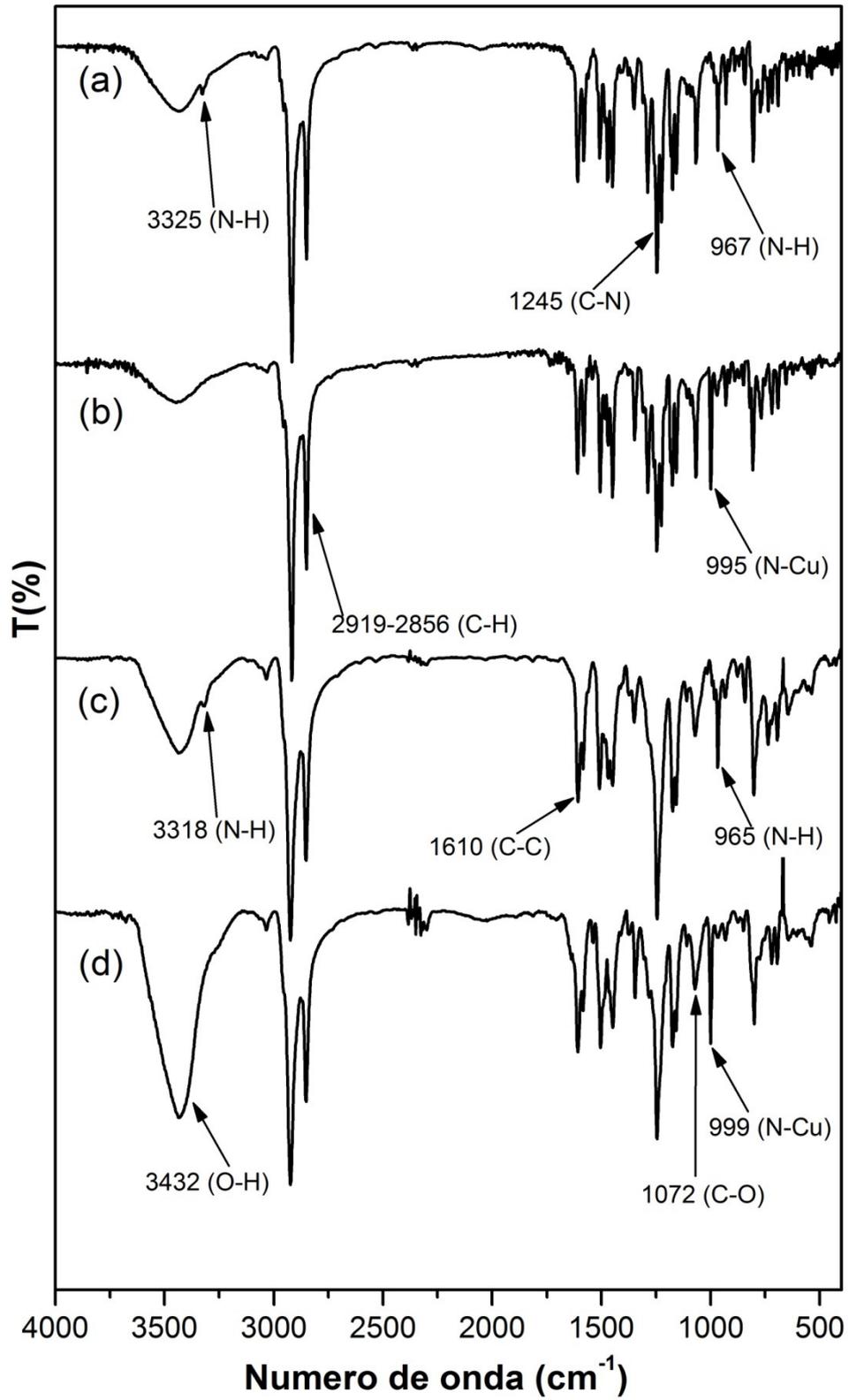
Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 14 mostram as principais bandas que caracterizam a estrutura das porfirinas sintetizadas. A Figura 14a, apresenta o perfil espectral de H₂Pp, no qual podemos destacar as bandas de estiramento em 3325 cm⁻¹ e a deformação angular em 967 cm⁻¹ relativas a ligação N-H do grupamento pirrólico do anel macrociclo. Além disso, foi observada uma banda de estiramento em 1245 cm⁻¹ referente à deformação axial da ligação C-N das subunidades do pirrol (SANDRINO et al., 2013), duas bandas de deformação axial da ligação C-H em 2919-2856 cm⁻¹ comprovando a presença das cadeias alifáticas do cardanol, e em 1610 cm⁻¹ uma banda relativa a ligação C-C do anel aromático.

Em seguida, analisando o espectro da molécula CuPp (Figura 14b), percebe-se a ausência das bandas relativas a ligação N-H (3325 e 967 cm⁻¹), e o surgimento da banda em 995 cm⁻¹ relativa a ligação N-Cu, confirmando a metalação da porfirina H₂Pp.

A análise do espectro de infravermelho da porfirina H₂PA (Figura 14c) permitiu observar as bandas de deformação axial e deformação angular em 3318 cm⁻¹ e 965 cm⁻¹, respectivamente, relativas a ligação N-H do anel porfirínico. Além disso, verificou-se a banda larga de estiramento em 3432 cm⁻¹ que pode ser atribuída a ligação O-H do grupo fenólico (BARBOSA, 2013), a banda de estiramento da ligação C-N em 1244 cm⁻¹, a banda relativa a ligação C-C do anel aromático em 1610 cm⁻¹ e a banda relativa a vibração da ligação C-O em 1072 cm⁻¹ (LU et al., 2013).

Na Figura 14d da amostra CuPA, como principal modificação em relação ao espectro da H₂PA, vale destacar o surgimento da banda de deformação axial da ligação N-Cu em 999 cm⁻¹ e respectivo desaparecimento das bandas relativas a ligação N-H do núcleo porfirínico (3318 e 965 cm⁻¹).

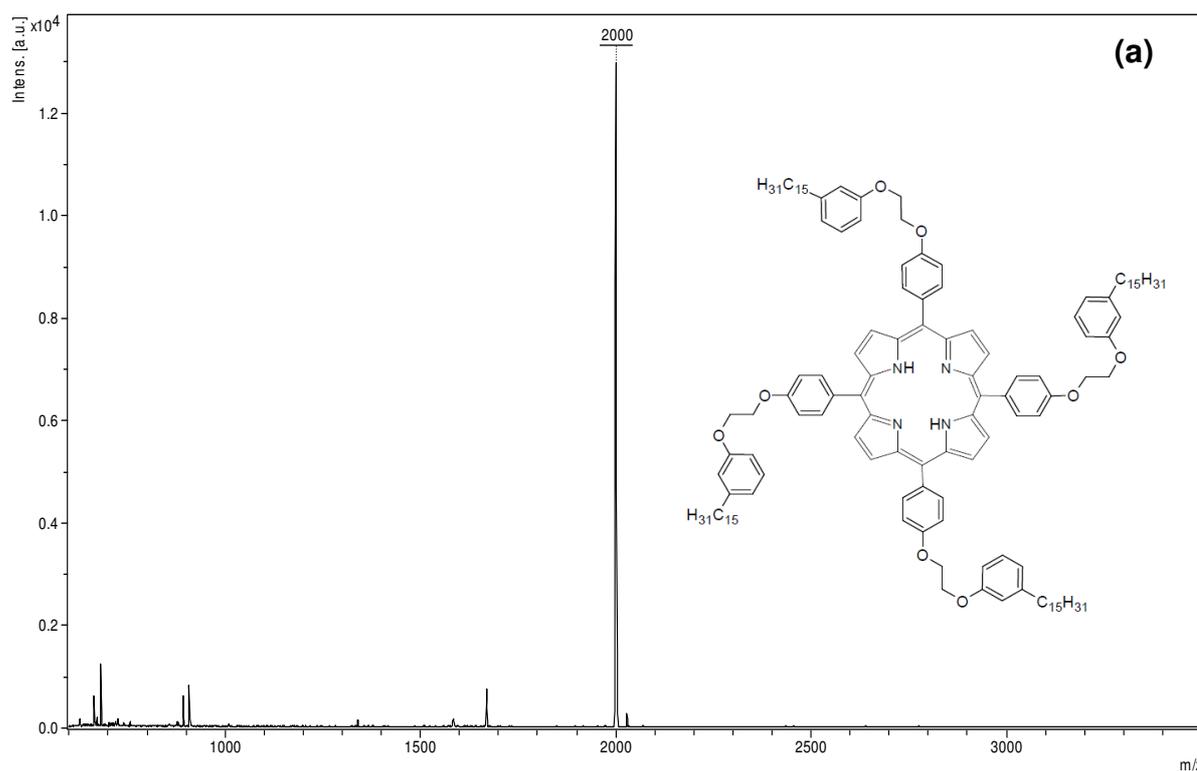
Figura 14 - Infravermelho das porfirinas H₂Pp (a), CuPp (b), H₂PA (c) e CuPA (d).

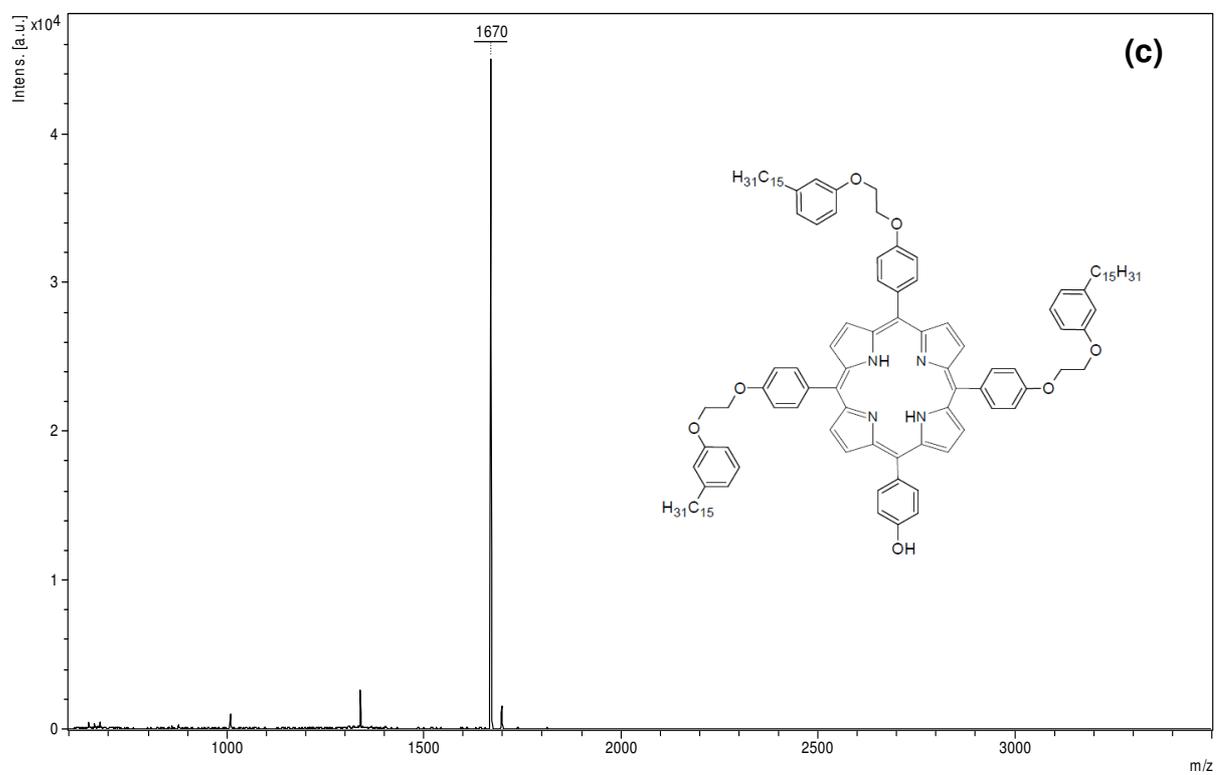
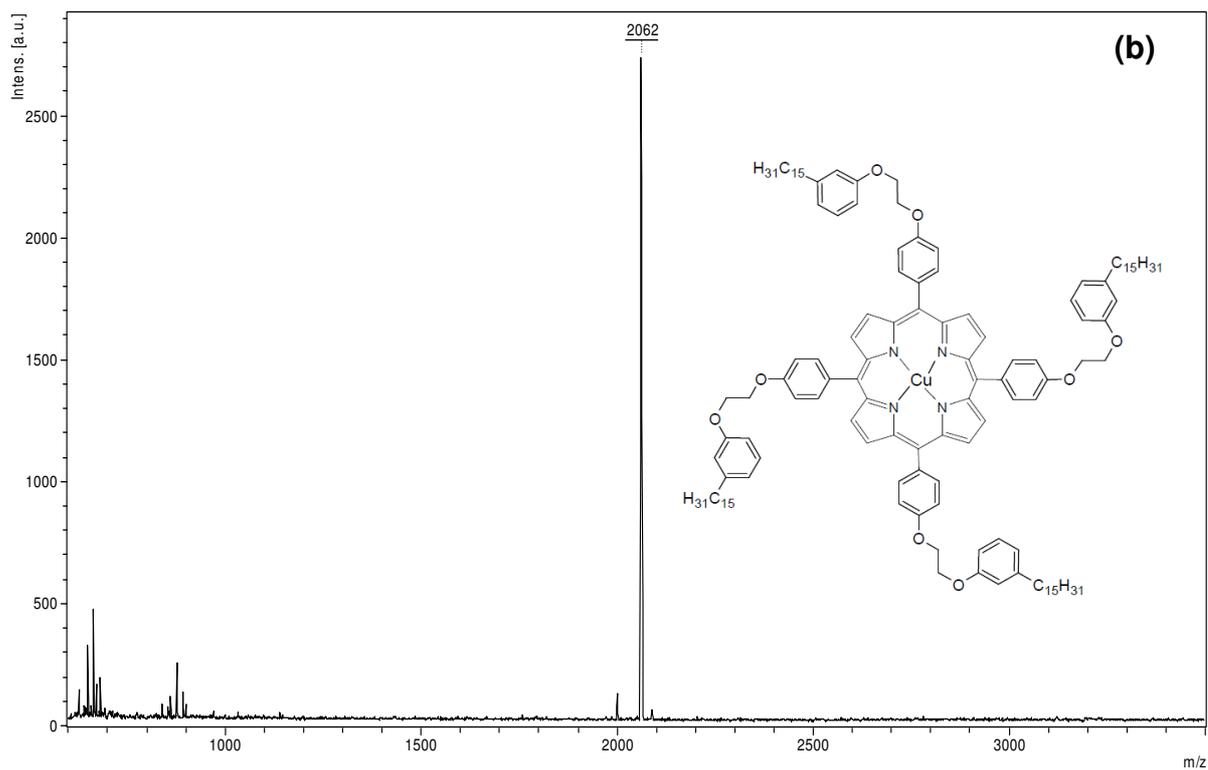


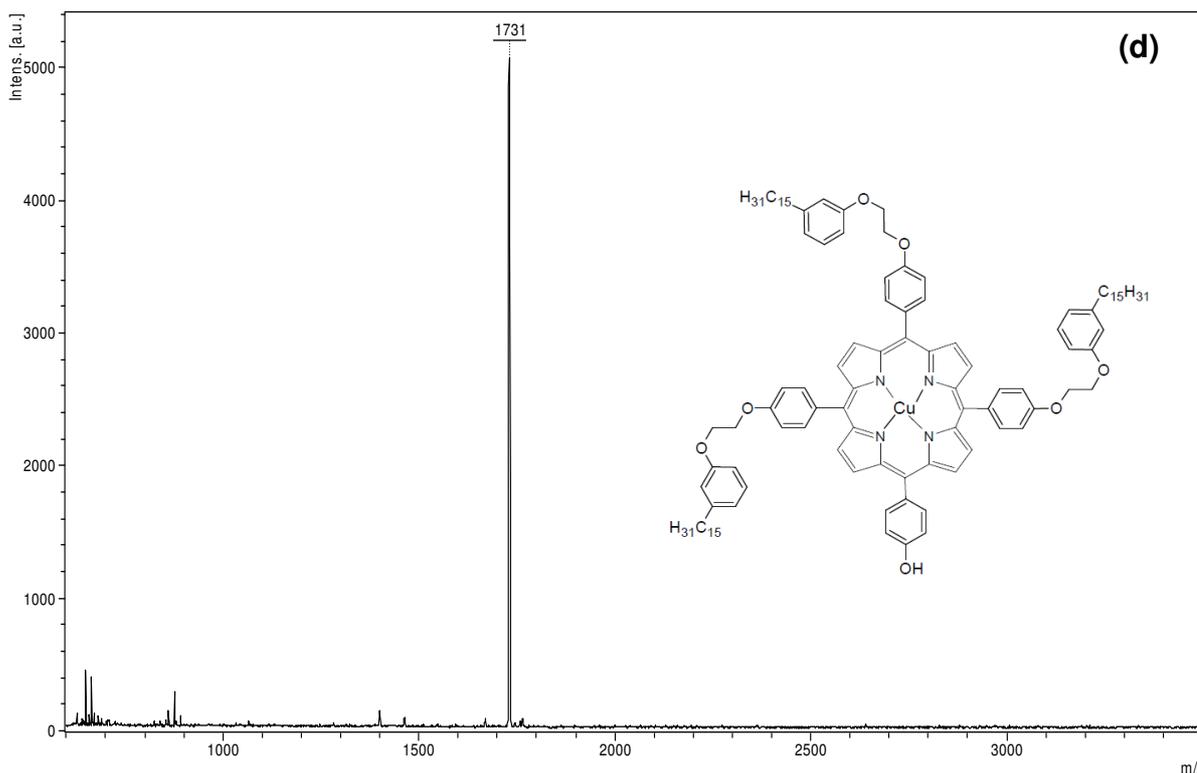
Fonte: Elaborado pelo Autor.

A análise de massa das porfirinas sintetizadas no presente estudo foi realizada por espectrometria de massa MALDI-TOF, técnica que possui a habilidade de produzir íons de moléculas grandes por meio de ionização pulsada a laser, sendo, portanto, bastante adequada na caracterização de porfirinas. Os espectros de massa das amostras apresentaram os sinais relativos ao pico do íon molecular das porfirinas H₂Pp confirmando a estrutura para C₁₃₆H₁₈₂N₄O₈ (Figura 15a), CuPp confirmando a estrutura para C₁₃₆H₁₈₀N₄O₈Cu (Figura 15b), H₂PA confirmando a estrutura para C₁₁₃H₁₄₄N₄O₇ (Figura 15c) e CuPA confirmando a estrutura para C₁₁₃H₁₄₂N₄O₇Cu (Figura 15d), nos quais foi possível verificar as razões massa/carga (m/z) de 2000 [M]⁺, 2062 [M]⁺, 1670 [M]⁺ e 1731 [M]⁺, respectivamente. Este resultado indica de forma contundente a obtenção dos compostos de acordo com as estruturas propostas, e está de acordo com dados da literatura (MELE et al., 2004).

Figura 15 - Espectros de massa das porfirinas H₂Pp (a), CuPp (b), H₂PA (c) e CuPA (d).







Fonte: Elaborado pelo Autor.

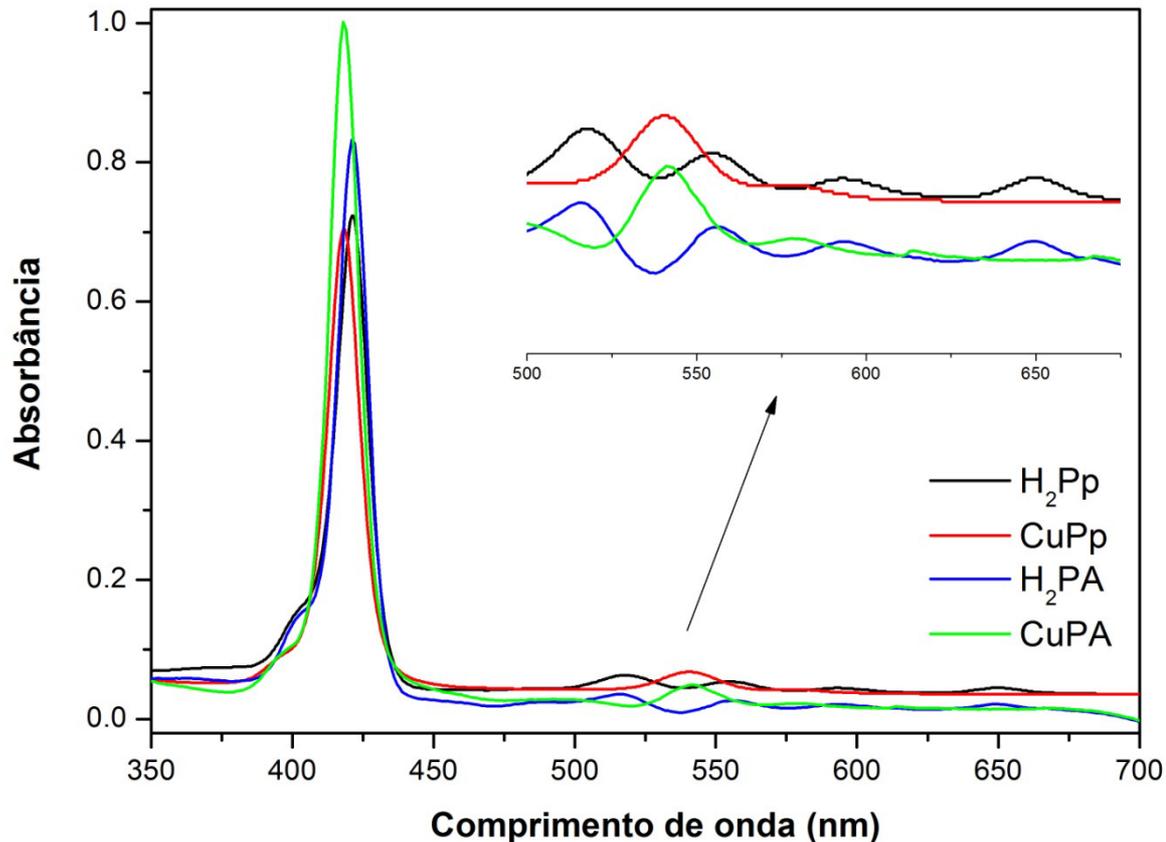
Em seguida, foram analisadas as propriedades espectroscópicas de absorção UV-Vis das amostras de porfirinas. Os referidos espectros estão apresentados na Figura 16 e os dados estão sumarizados na tabela 2. Os espectros de absorção das porfirinas base livre H₂Pp e H₂PA apresentaram o perfil típico dessa classe de moléculas, com bandas relativas as transições entre seus orbitais de fronteira HOMO e LUMO (GIOVANELLI et al., 2017; DABROWSKI et al., 2016). Ambas exibiram a banda Soret mais intensa em $\lambda = 421$ nm, além das quatro bandas Q em regiões de mais baixa energia entre $\lambda = 500$ e 670 nm.

Além disso, os espectros das metaloporfirinas CuPp e CuPA revelaram que a banda Soret das espécies sofreu um pequeno deslocamento hipsocrômico ($\lambda = 418$ nm) em relação a base livre, além de duas bandas Q em $\lambda = 541$ e 578 nm. O deslocamento para o azul deve-se a interação dos orbitais d semi-preenchidos do metal ($\text{Cu}^{2+} = d^9$) com os orbitais moleculares ocupados de mesma simetria do ligante ($a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$), resultando em uma redução na energia desses orbitais e, conseqüentemente, aumentando a energia da transição eletrônica $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ da porfirina (VALICSEK; HORVATH, 2013; DABROWSKI et al., 2016).

De acordo com o relatado na literatura (GIOVANELLI ET AL., 2017; NGAOJAMPA ET AL., 2015), a substituição nas posições *meso* do macrociclo com grupos eletrodadores aumentam a energia dos orbitais HOMO da porfirina, produzindo uma mudança geral no espectro de absorção para regiões de mais baixa energia (deslocamento batocrômico) associada a uma redução do gap de energia entre HOMO-LUMO. Em comparação com espectros de *meso*-porfirinas com diferentes substituintes relatados anteriormente (HE et al., 1999; HA et al., 2002; GOLDBERG; PUNDSACK; SPLAN, 2011; FERREIRA et al., 2012), verificou-se que o substituinte oriundo do cardanol contribuiu doando densidade eletrônica para o núcleo porfirínico e, conseqüentemente, deslocando a absorção para a região visível do espectro.

Além disso, tem sido sugerido recentemente, que substituintes periféricos volumosos em porfirinas podem otimizar a eficiência de sistemas coletores de luz, devido a melhor absorção na região visível e redução da agregação das moléculas (GASIOROWSKI et al., 2015; CHARISIADIS et al., 2016; WANG et al. 2013).

Figura 16 - Espectros de absorção UV-Vis das porfirinas H₂Pp, CuPp, H₂PA e CuPA.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 2 - Dados de absorção UVVis das porfirinas em diclorometano [$1,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$].

Amostra	Absorção $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon / 10^5 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)				
	B (0-0)	Q_y (1-0)	Q_y (0-0)	Q_x (1-0)	Q_x (0-0)
H₂Pp	421 (5,86)	515 (4,79)	554 (4,73)	593 (4,65)	650 (4,65)
CuPp	418 (5,84)	-	541 (4,83)	578 (4,62)	-
H₂PA	421 (5,92)	516 (4,55)	556 (4,42)	593 (4,32)	649 (4,33)
CuPA	418 (5,99)	-	542 (4,69)	579 (4,35)	-

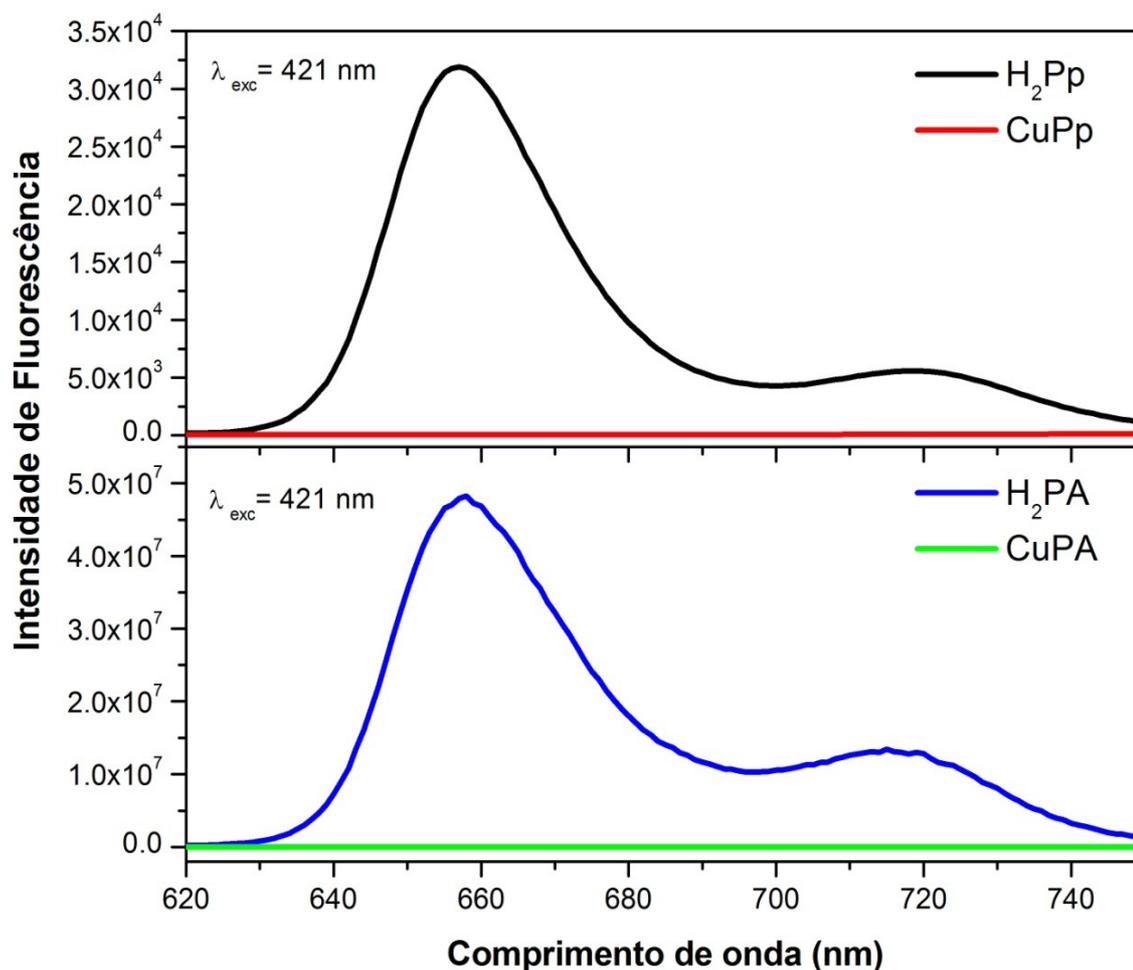
λ_{max} = comprimento de onda de absorção máxima (nm); ϵ = coeficiente de absorvidade molar;

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 17 apresenta os espectros de fluorescência das porfirinas sintetizadas. Após excitação em $\lambda = 421 \text{ nm}$, foi possível verificar a emissão de fluorescência das amostras H₂Pp e H₂PA, com uma banda intensa em $\lambda = 657 \text{ nm}$ e outra de menor intensidade em $\lambda = 718 \text{ nm} / 715 \text{ nm}$ (H₂Pp / H₂PA), denominadas Q*_{x(0,0)} e Q*_{x(0,1)}, respectivamente (ZAKAVI; HOSEINI, 2015). A desativação do estado singlete excitado ocorre a partir dos níveis vibracionais de mais baixa energia desse estado S₁, para então retornar para o estado fundamental S₀ através da emissão de fluorescência (DABROWSKI et al., 2016). Essa intensa fluorescência é típica de porfirinas base livre e consistente com o perfil relatado na literatura para *meso*-porfirinas (XU et al., 2015; GOLDBERG; PUNDSACK; SPLAN, 2011).

Por outro lado, as metaloporfirinas CuPp e CuPA não apresentaram fluorescência sob as mesmas condições. A ausência de fluorescência resulta de uma mistura de estados excitados, formando estados "tridubletos" ou "triquartetos", que surgem quando um metal paramagnético com um elétron desemparelhado é coordenado na cavidade porfirínica (MILOT et al., 2013). Isto promove caminhos adicionais de desativação não radiativos para estas moléculas.

Figura 17 - Espectros de emissão de fluorescência das porfirinas H₂Pp, CuPp, H₂PA e CuPA.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.2 Caracterização dos Nanomateriais

A segunda parte do trabalho consistiu na obtenção dos nanomateriais fotoativos através da impregnação das *meso*-porfirinas em ZnO nanoestruturado, seguida da caracterização dos mesmos. Para que os nanomateriais sejam aplicados de forma eficiente em fotocatalise heterogênea faz-se necessário alguns pré-requisitos básicos, como por exemplo: tamanho nanométrico, estabilidade química e propriedades ópticas ativas (MOURÃO et al., 2009; KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015). Desta forma, os resultados de caracterização dos nanomateriais serviram para analisar todas essas funcionalidades desejáveis para fotocatalise, através das técnicas de Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de

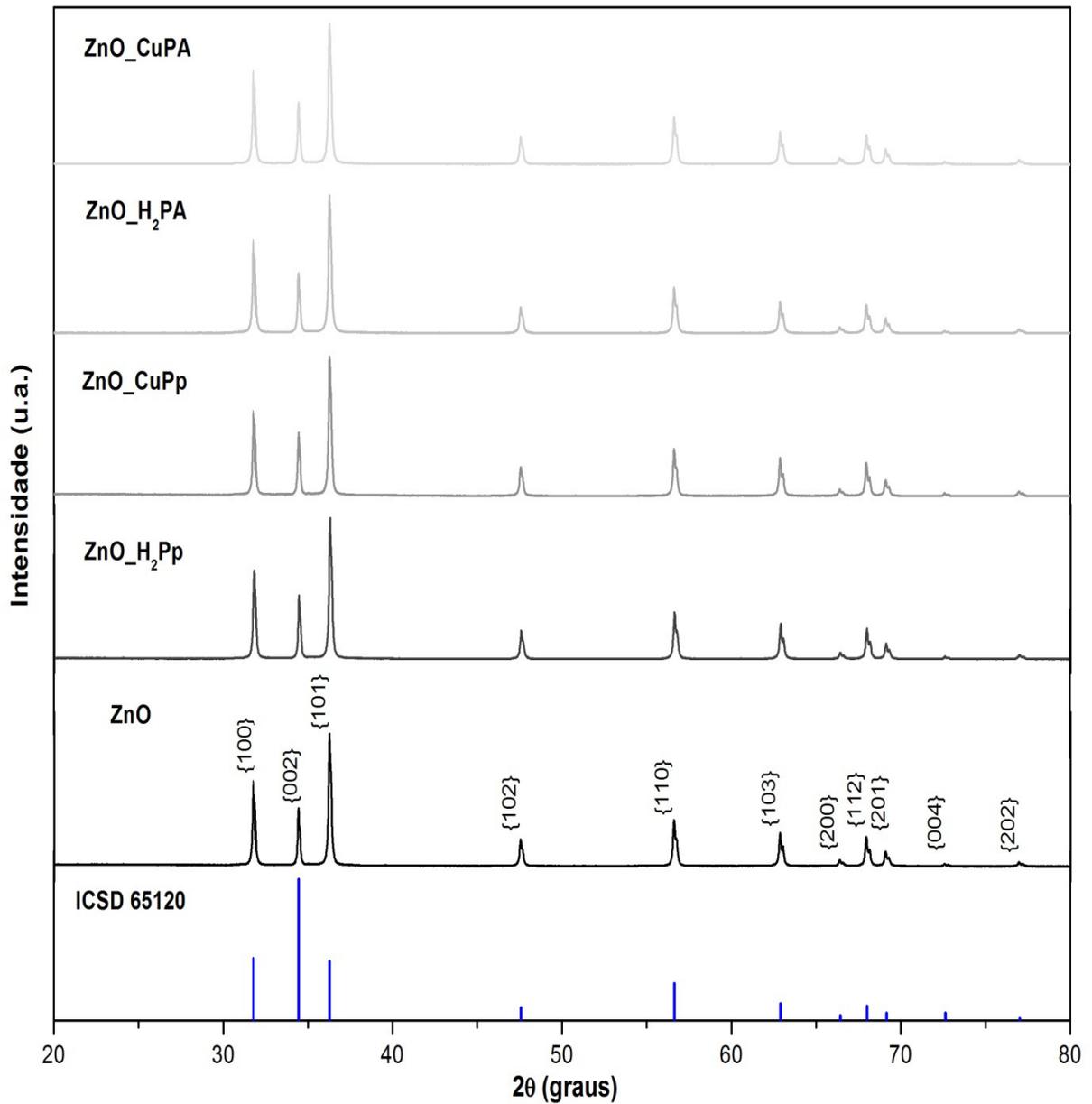
varredura (MEV), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Reflectância difusa UV-Vis, Infravermelho e Luminescência.

Como o processo fotocatalítico é um fenômeno de superfície, a análise dos planos cristalográficos expostos em uma determinada estrutura cristalina deve ser levada em consideração, uma vez que as diferentes orientações cristalográficas de um sólido possuem diferentes energias de superfície e, conseqüentemente, diferentes afinidades por íons ou moléculas (MOURÃO et al., 2009). Por isso, é de extrema importância determinar a estrutura cristalina do óxido semiconductor utilizado em fotocatalise. Deste modo, as amostras foram analisadas por difração de raios-X, sendo os difratogramas apresentados na Figura 18.

Como pode ser observado na Figura 18, todas as amostras apresentaram picos de difração bem definidos com valores de 2θ em 31.7° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.5° , 62.8° , 66.3° , 67.9° , 69.1° , 72.6° e 76.9° indexados, respectivamente, nos planos cristalográficos {100}, {002}, {101}, {102}, {110}, {103}, {200}, {112}, {201}, {004} e {202} correspondentes a estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita do óxido de zinco, com grupo espacial P63mc, em conformidade com a microficha do ICSD 65120 e com os padrões relatados na literatura (KAR et al., 2014; RAHIMI et al., 2014; AKIR et al., 2016).

A intensidade e separação dos picos demonstram a boa cristalinidade das amostras. Além disso, observou-se que após o carregamento das porfirinas sobre a superfície de ZnO não houve nenhuma alteração no padrão dos picos do óxido nem formação de outras fases, provavelmente devido a baixa quantidade de porfirina utilizada na preparação dos nanomateriais.

Figura 18 - Padrões de difração de raios-X dos nanomateriais e da microficha ICSD 65120.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

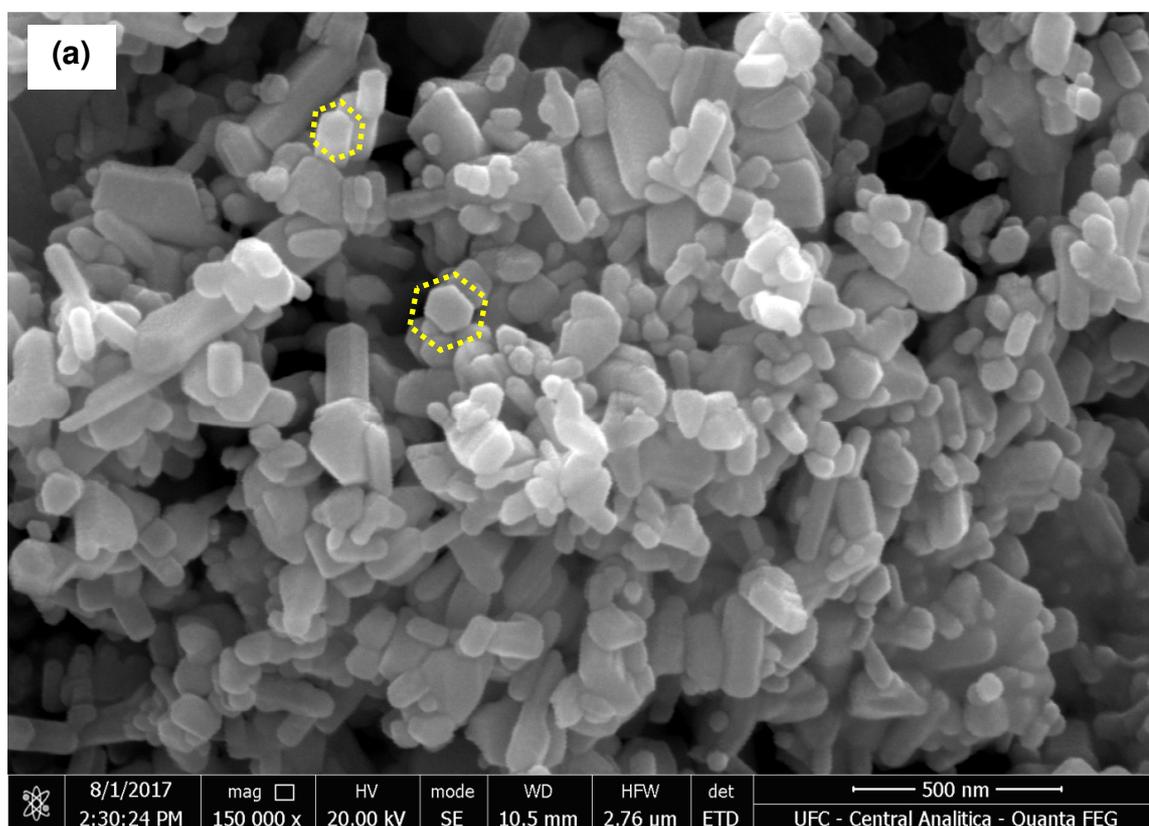
É amplamente aceito que a reação fotocatalítica ocorre na interface entre a superfície do catalisador e o poluente. Assim, a morfologia do catalisador tem relação direta com a orientação superficial do cristal, que resulta em uma capacidade distinta para adsorver espécies oxigenadas e as moléculas alvo, desempenhando um papel importante na sua eficiência fotocatalítica. O óxido de zinco é um material que possui uma ampla variedade de morfologias que podem ser ajustadas de acordo com o processo de síntese e aplicação desejada (KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015). Deste modo, no presente estudo, a

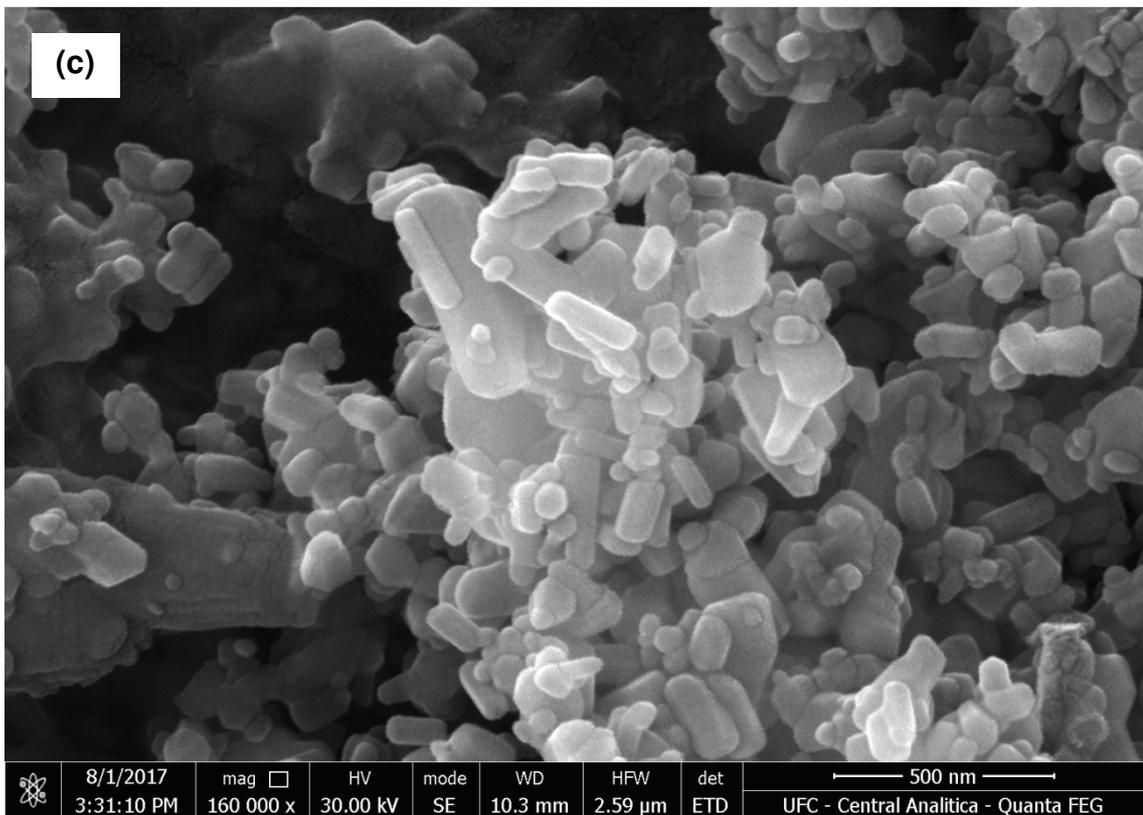
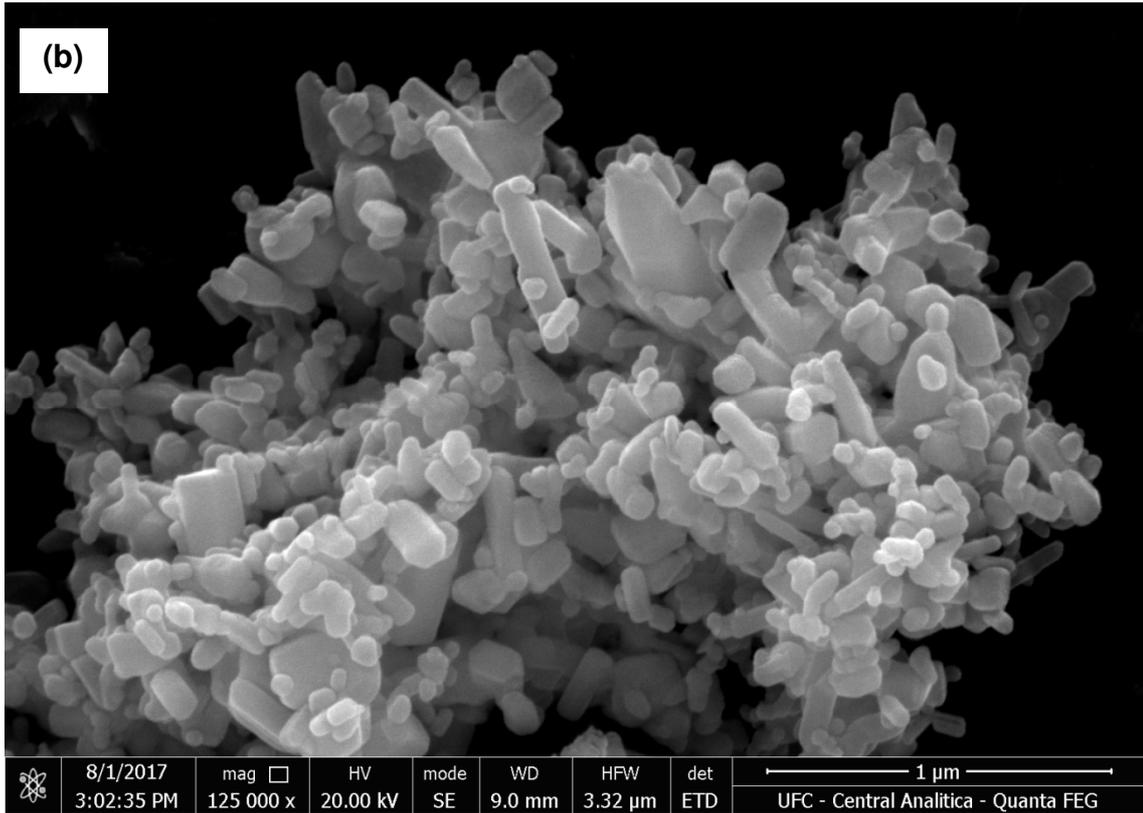
microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para examinar os aspectos morfológicos dos nanomateriais sintetizados, conforme apresentado na Figura 19.

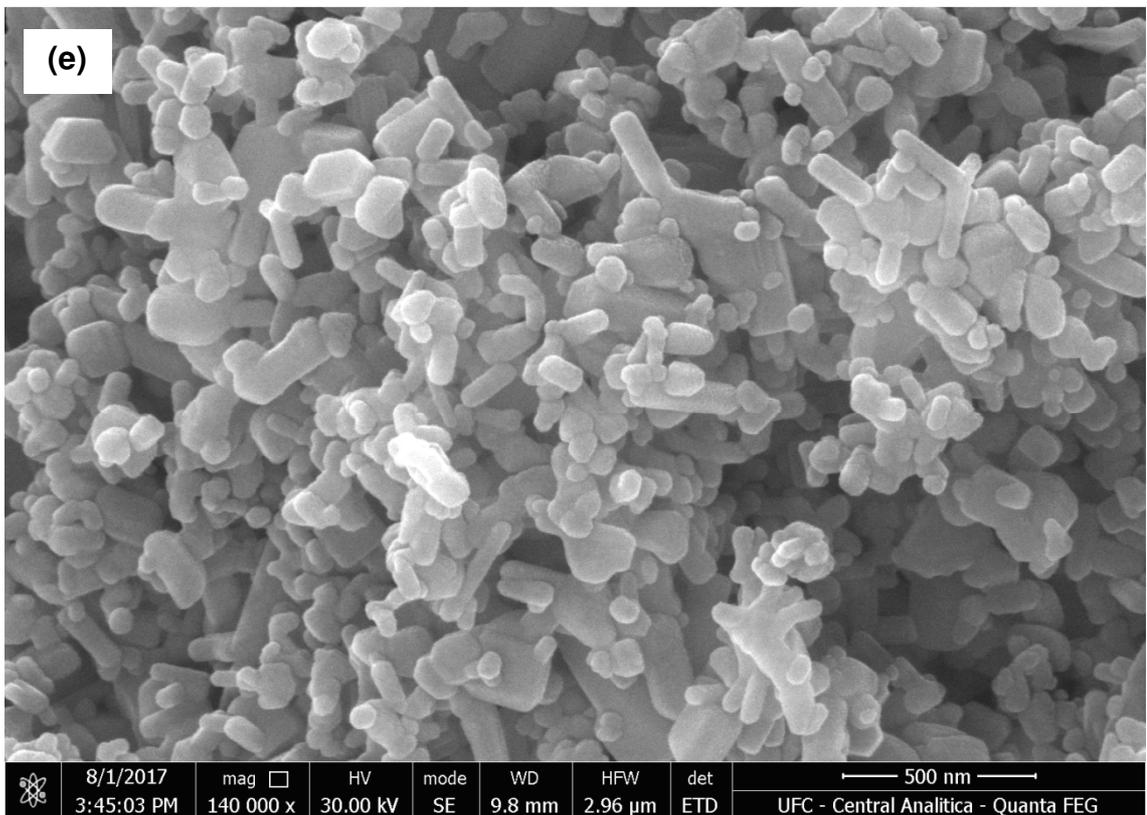
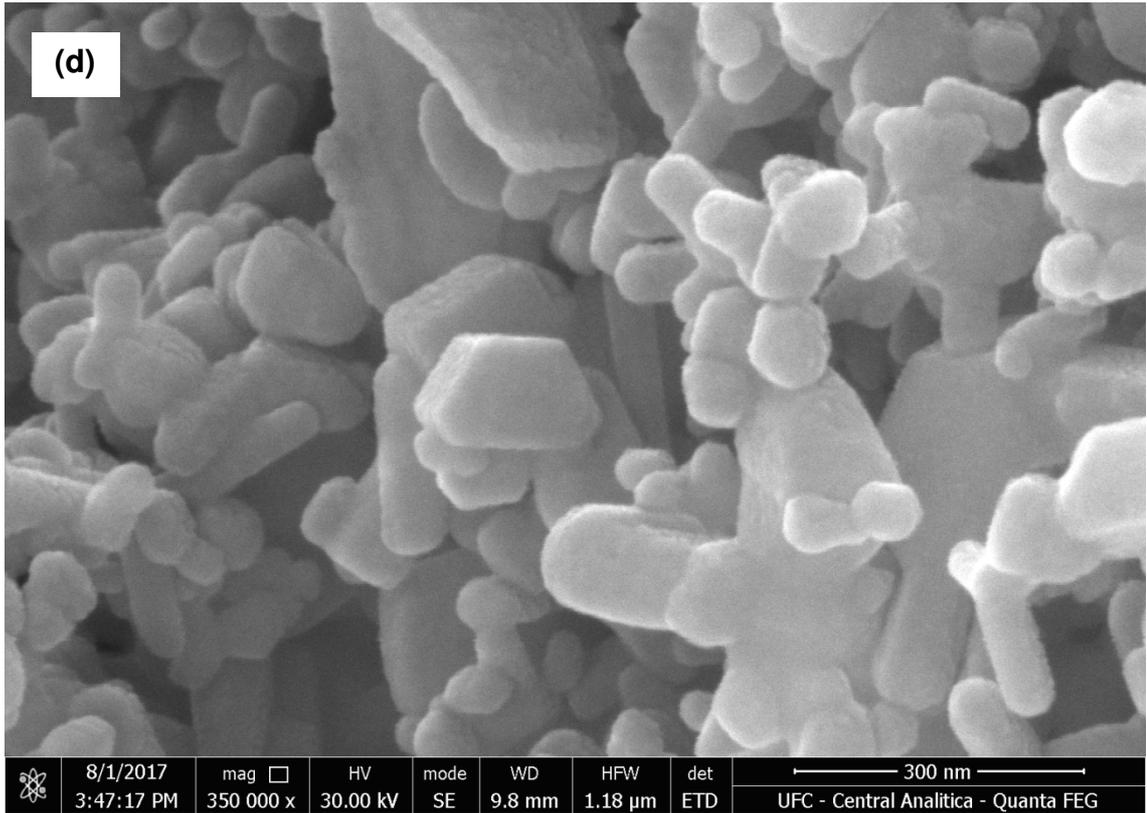
É possível observar na imagem relativa ao ZnO puro (Figura 19a) estruturas aglomeradas com formatos irregulares e variados, com aspecto de partículas pseudo-esféricas, outras em formato de placas achatadas e outras na forma de bastões alongados, todas morfologias típicas de ZnO (AKIR et al., 2016; SUBRAMANIAN; AL GHAFERI, 2014). Em algumas estruturas presentes percebe-se ainda o formato hexagonal do cristal ZnO.

Nas micrografias dos nanomateriais ZnO-H₂Pp (Figura 19b), ZnO-CuPp (Figura 19c), ZnO-H₂PA (Figura 19d) e ZnO-CuPA (Figura 19e), foi possível visualizar uma condição de superfície e morfologias semelhantes a amostra do ZnO puro, indicando que a impregnação das porfirinas não causou mudanças aparentes no formato das amostras em relação ao ZnO. De acordo com Zhang e colaboradores (2014) em estudo anterior, nanoestruturas de ZnO como os nanobastões apresentam defeitos superficiais que melhoram a separação das cargas foto geradas e, portanto, podem aumentar a eficiência fotocatalítica do material.

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura de ZnO (a), ZnO-H₂Pp (b), ZnO-CuPp (c), ZnO-H₂PA (d) e ZnO-CuPA (e).







Fonte: Elaborado pelo Autor.

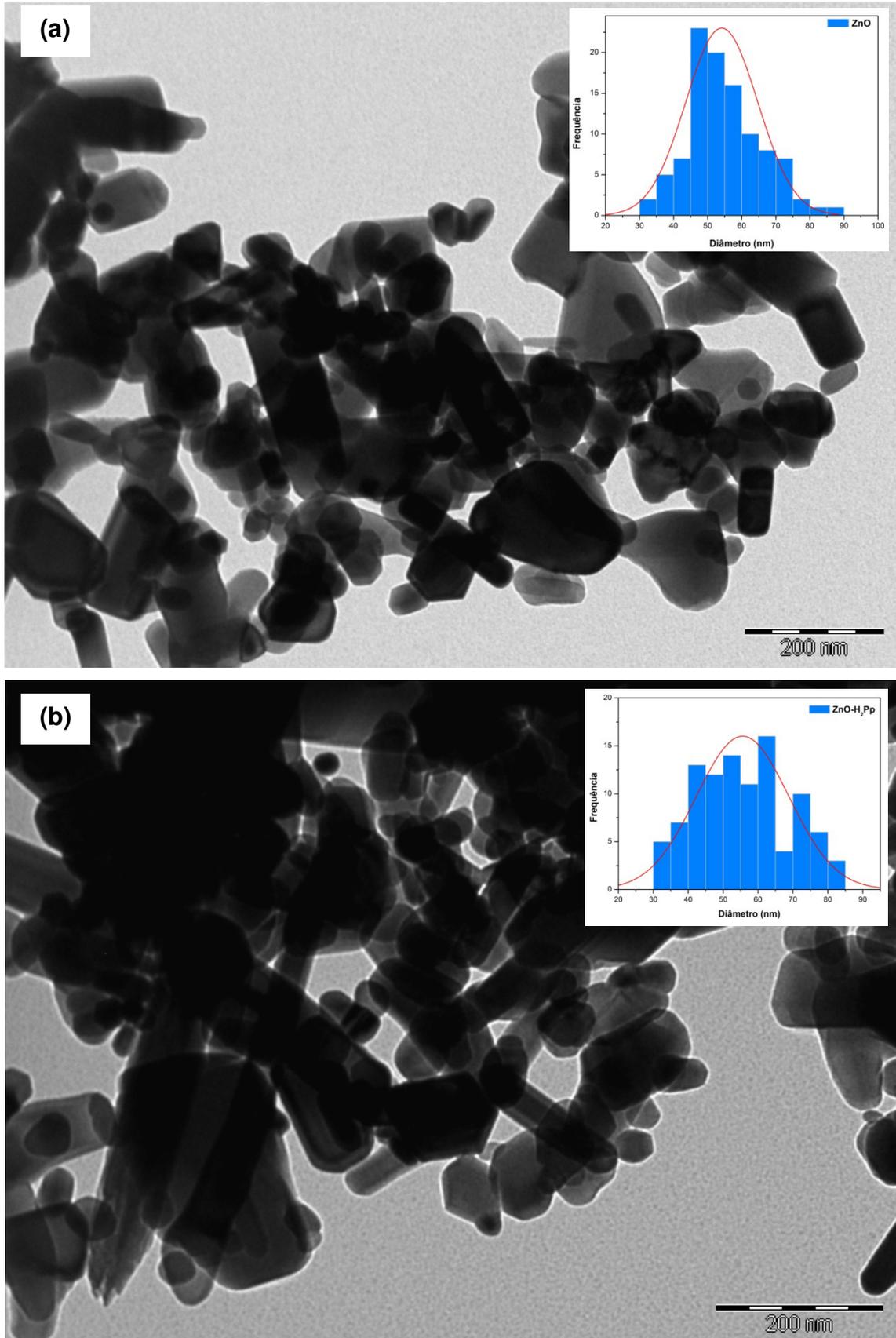
As amostras também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para confirmar a morfologia e examinar o tamanho dos nanomateriais, conforme apresentado na Figura 20. Foi possível observar na amostra do ZnO (Figura 20a), claramente a presença de aglomerados irregulares de nanopartículas pseudo-esféricas, nanoplacas e nanobastões, corroborando com as estruturas observadas a partir do MEV, e semelhante ao comportamento observado por ZHANG et al. (2014). As nanopartículas e nanoplacas de ZnO puro apresentaram um tamanho médio de $54 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ e os nanobastões apresentaram um diâmetro médio de 55 nm e o comprimento médio de 144 nm . Considerando o nanomaterial ZnO-H₂Pp (Figura 20b), observou-se que as nanopartículas apresentaram tamanho médio de $56 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$ e os nanobastões um diâmetro médio de 59 nm com comprimento médio de 212 nm . Para o nanomaterial ZnO-CuPp (Figura 20c), foi verificado que as nanopartículas apresentaram tamanho médio de $53 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$ e os nanobastões um diâmetro médio de 48 nm e comprimento médio de 126 nm .

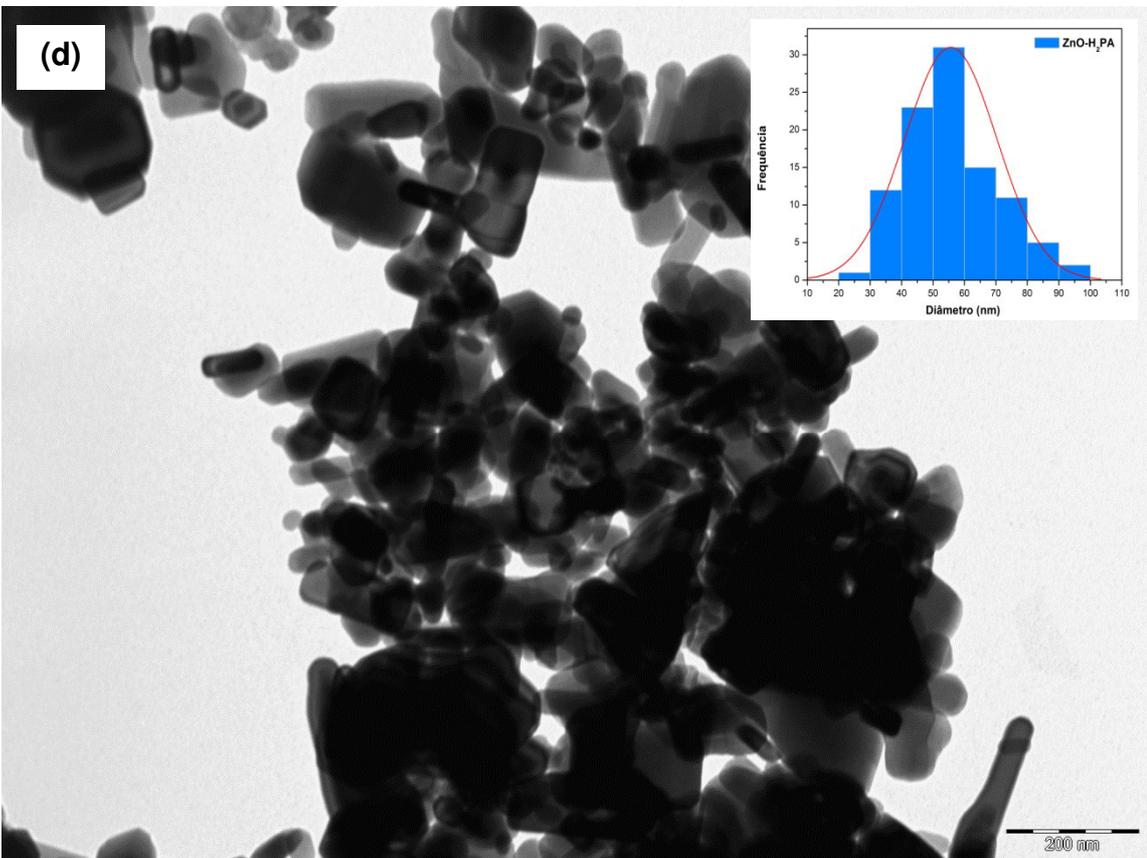
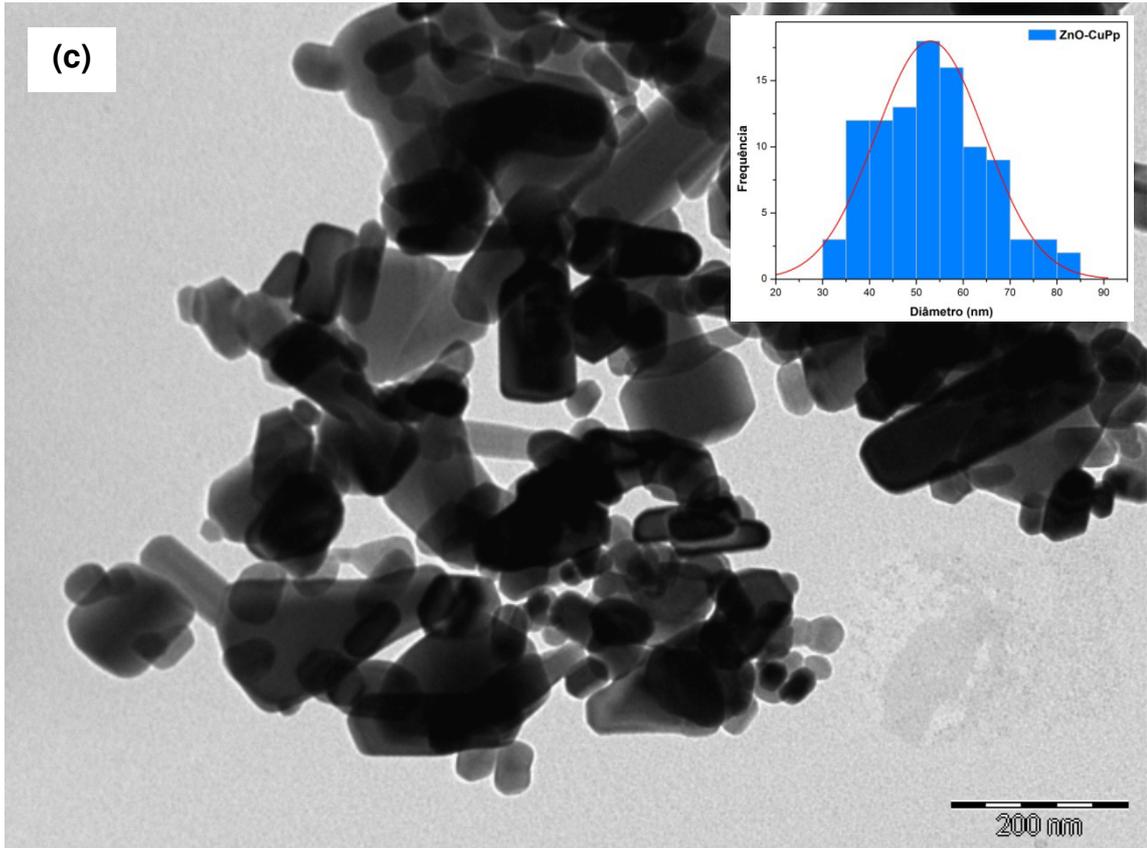
A Figura 20d apresenta a imagem de MET do nanomaterial ZnO-H₂PA, no qual é possível observar que o tamanho médio das nanopartículas é de $56 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ e os nanobastões com um diâmetro médio de 49 nm e comprimento médio de 135 nm . Já a amostra do nanomaterial ZnO-CuPA (Figura 20e), apresentou nanopartículas com um tamanho médio de $56 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$ e os nanobastões com um diâmetro médio de 69 nm e comprimento médio de 221 nm .

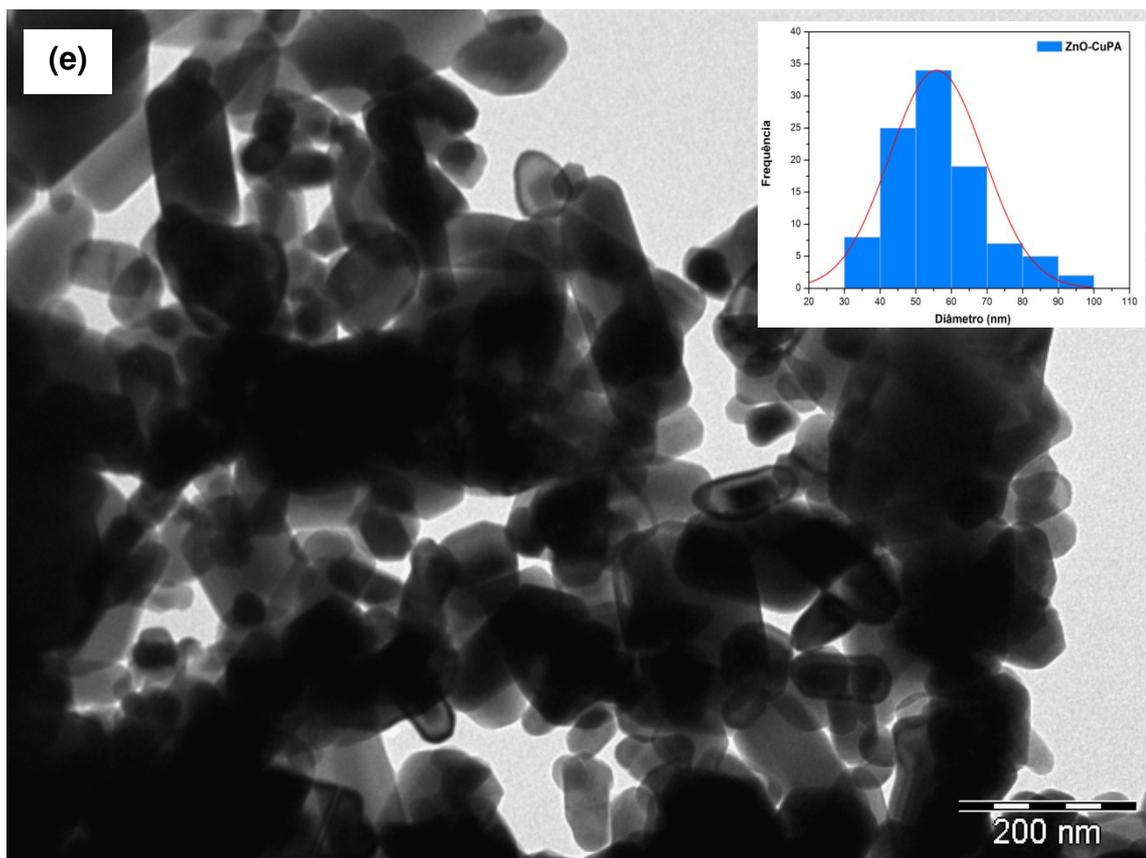
A partir destes resultados é possível concluir que a impregnação das *meso*-porfirinas derivadas do cardanol não provocou alterações na morfologia dos nanomateriais, nem modificou o padrão de agregação das partículas, indicando que essas moléculas se distribuem uniformemente sobre a superfície de ZnO (SUN et al., 2013). Estes resultados confirmam o tamanho nanométrico das amostras e sugerem que os nanomateriais possuem potencial para aplicações fotocatalíticas.

A fotoatividade do material não aumenta com a diminuição do tamanho em todos os casos, mas em geral, espera-se que um decréscimo no tamanho do fotocatalisador melhore o desempenho fotocatalítico. De acordo com alguns autores (REGULACIO; HAN, 2016; KUMAR; KOTESWARA RAO, 2015) o tamanho nanométrico tem sido conhecido por diminuir a dinâmica de recombinação do par elétron/lacuna e aumentar a quantidade de partículas dispersas por volume na solução, melhorando a absorção de fótons.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de transmissão e seus respectivos gráficos de distribuição de tamanho médio de partícula de ZnO (a), ZnO-H₂Pp (b), ZnO-CuPp (c), ZnO-H₂PA (d) e ZnO-CuPA (e).







Fonte: Elaborado pelo Autor.

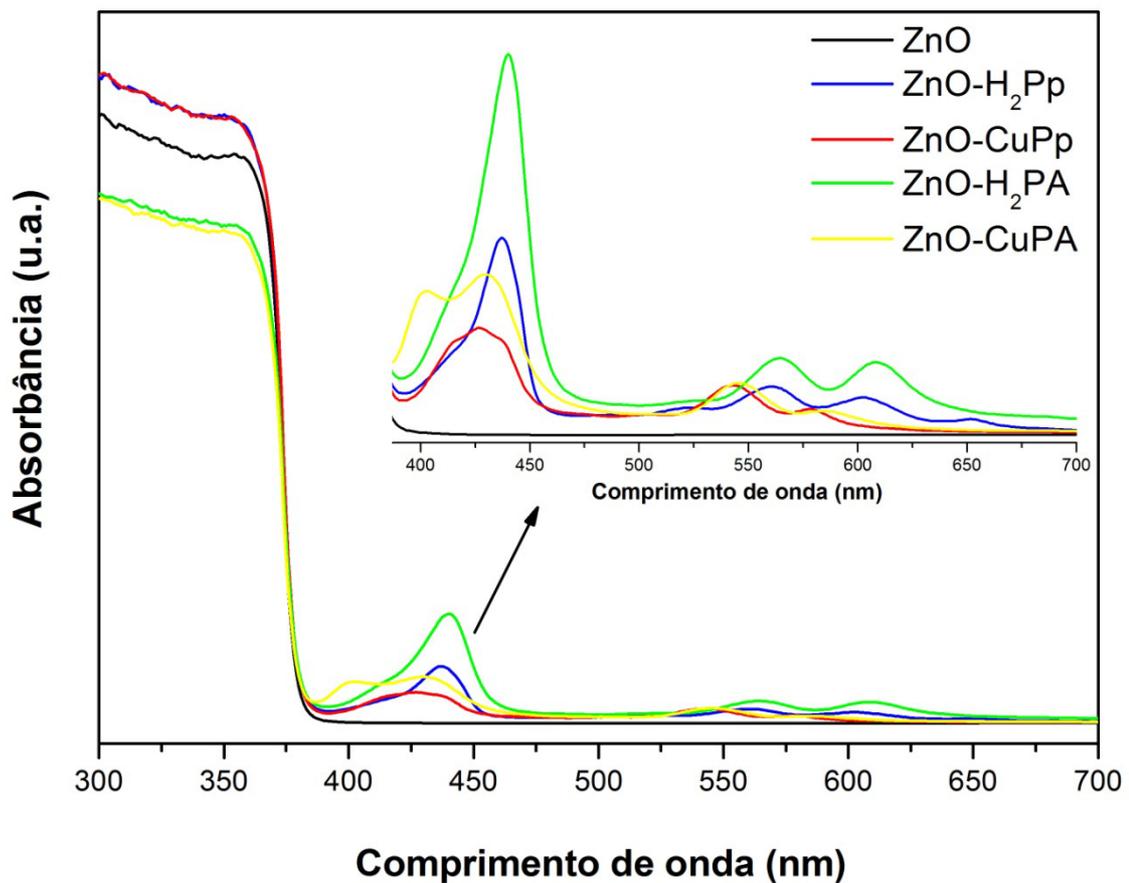
A Figura 21 apresenta uma comparação dos espectros de reflectância difusa UV-Vis de ZnO puro e dos nanomateriais sintetizados. Observou-se que ZnO puro tem uma forte absorção na região UV com um limite em torno de $\lambda = 380$ nm, correspondente ao *bandgap* do óxido (CHEN et al., 2016), e nenhuma absorção na região visível do espectro. Além disso, foi observado que os nanomateriais não provocaram nenhum deslocamento na banda relativa a ZnO. Por outro lado, os nanomateriais ZnO-H₂Pp, ZnO-CuPp, ZnO-H₂PA e ZnO-CuPA apresentaram bandas de absorção na região do visível características das porfirinas, mesmo em uma proporção muito baixa em relação a massa de ZnO.

Adicionalmente, foi observado um alargamento e deslocamento batocrômico nas bandas de absorção (Soret e Q) relativas as porfirinas nos nanomateriais quando comparados com seus espectros em solução, conforme pode ser visualizado nos dados de absorbância sumarizados na tabela 3. A amplitude dos deslocamentos observados foram da ordem de aproximadamente 20 nm para as bandas relativas as porfirinas base livre H₂Pp e H₂PA, enquanto que as metaloporfirinas apresentaram um deslocamento de 8 nm e 12 nm para CuPp e CuPA, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação de

agregados moleculares de porfirinas arranjadas sobre a superfície do semicondutor (VERMA; GHOSH, 2012), que também é comum em filmes auto-montados de porfirinas (SANDRINO et al., 2013; LI et al., 2005).

De acordo com Verma e Ghosh (2012), as agregações de porfirinas são formadas por muitas interações fracas, nomeadamente, Van der Waals, π - π , eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Este deslocamento mais acentuado para as porfirinas base livre, pode ser explicado devido à interações π - π entre o macrociclo porfirínico e a superfície do óxido e uma provável formação de ligações intermoleculares de hidrogênio com o núcleo, acarretando em uma maior interação com ZnO. Já no caso das metaloporfirinas CuPp e CuPA, a presença do metal presumivelmente diminui esse efeito. Estes resultados estão em conformidade com o anteriormente relatado por Kar e colaboradores (2014), Sardar et al. (2013) e Sarkar et al. (2012).

Figura 21 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis de ZnO puro e dos nanomateriais.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Curiosamente, enquanto a amostra ZnO-CuPp apresentou apenas uma banda Soret em 426 nm, verificou-se que a amostra ZnO-CuPA apresentou uma divisão da banda Soret, e os dois novos picos foram observados a 403 nm e 430 nm, provavelmente relacionada ao tipo de agregado formado na superfície do óxido de zinco. A presença do grupo hidroxila no substituinte periférico da CuPA pode ter provocado o empilhamento π - π lateral das moléculas de porfirinas.

Assim, estes resultados indicam claramente que a impregnação das porfirinas derivadas do cardanol na superfície das nanoestruturas do óxido melhoram e ampliam a absorção de luz para a região visível do espectro solar nos nanomateriais quando comparados com ZnO puro, o que sugere que os mesmos possam ter uma transferência de carga interfacial mais eficiente, e sejam mais efetivos nos processos fotocatalíticos (WEI et al., 2016).

Tabela 3 - Dados de UV-Vis das porfirinas em diclorometano e nos nanomateriais.

Amostra	Bandas de absorção $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
	Em CH ₂ Cl ₂	DRS no ZnO
H₂Pp	421, 515, 554, 593, 650	440, 523, 562, 609, 652
CuPp	418, 541, 578	426, 543, 578
H₂PA	421, 516, 556, 593, 649	440, 524, 564, 608
CuPA	418, 542, 579	403, 430, 545, 584

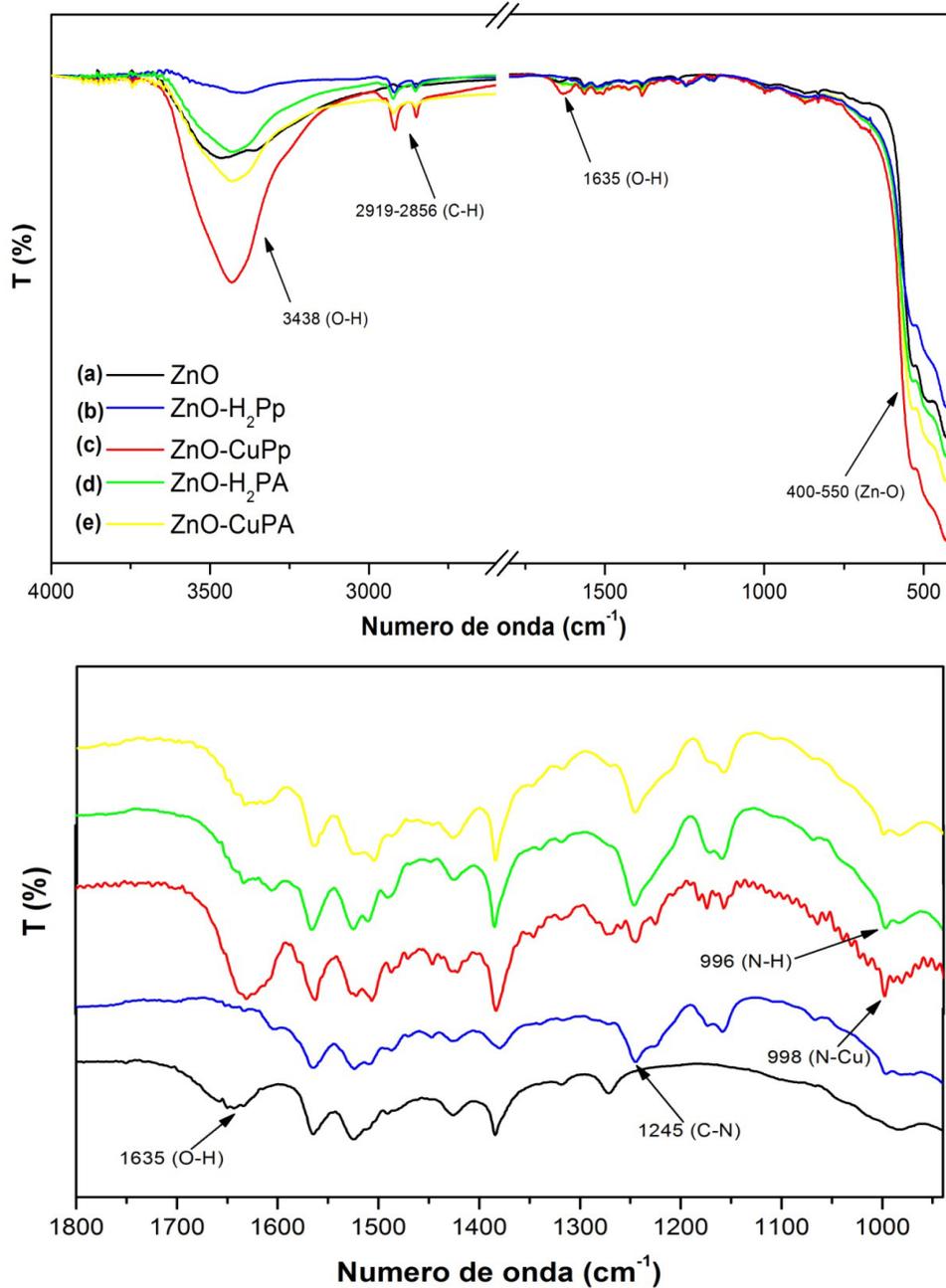
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os espectros de infravermelho dos nanomateriais sintetizados são apresentados na Figura 22. A amostra do ZnO puro (Figura 22a) apresentou uma banda intensa característica da ligação Zn-O e Zn-O-Zn no intervalo de 400-550 cm⁻¹, além das bandas em 3438 cm⁻¹ e 1635 cm⁻¹ atribuídas ao grupo -OH de moléculas de água quimissorvidas da superfície do óxido, provenientes do processo de síntese (RAHIMI et al., 2016; SUN et al., 2013).

Nos nanomateriais (Figuras 22b-e), foi possível observar principalmente as bandas relativas ao óxido de zinco e apenas algumas bandas das vibrações características das porfirinas, como por exemplo, as duas bandas de estiramento C-H em 2916-2853 cm⁻¹ das cadeias alifáticas, a banda de estiramento axial da ligação C-N em 1245 cm⁻¹ referente as subunidades do pirrol (SANDRINO et al., 2013), e as bandas relativas as ligações N-H e N-

Cu em aproximadamente 996 cm^{-1} para as porfirinas base livre e em 998 cm^{-1} para as metaloporfirinas, que embora em baixa intensidade, evidenciam a presença das porfirinas na superfície do óxido de zinco. Além disso, não foi observado nenhum deslocamento ou surgimento de novas bandas nos espectros dos nanomateriais, indicando que existe uma interação fraca entre as porfirinas e a superfície do óxido (SUN et al., 2013), estando as porfirinas adsorvidas fisicamente na superfície das nanoestruturas.

Figura 22 - Espectros de infravermelho do ZnO (a) e dos nanomateriais ZnO-H₂Pp (b), ZnO-CuPp (c), ZnO-H₂PA (d) e ZnO-CuPA (e).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A luminescência de nanopartículas semicondutoras tem sido intensivamente utilizada com o objetivo de investigar a eficiência de interceptação dos portadores de carga, transferência dos pares elétron/lacuna, defeitos estruturais e processos de superfície destas partículas (SENTHILKUMAR et al., 2013; HIROMITSU et al., 2011; SARDAR et al., 2015; LIQIANG et al., 2006; SUN et al., 2013).

Os espectros fotoluminescentes de óxidos semicondutores resultam da recombinação dos portadores de carga fotoinduzidos, ou seja, os elétrons fotoexcitados na banda de condução retornam para a banda de valência e recombina-se com as lacunas podendo emitir fótons. Nesse processo, podem ocorrer transições não-radiativas para diferentes sub-bandas (ou estados de superfície) da banda de condução para que, em seguida, possa haver as transições radiativas para a banda de valência. Além disso, os elétrons podem ser capturados por vacâncias de oxigênio ou defeitos estruturais de superfície nos óxidos, gerando sinais em regiões de mais baixa energia, geralmente comum em nanopartículas (LIQIANG et al., 2006).

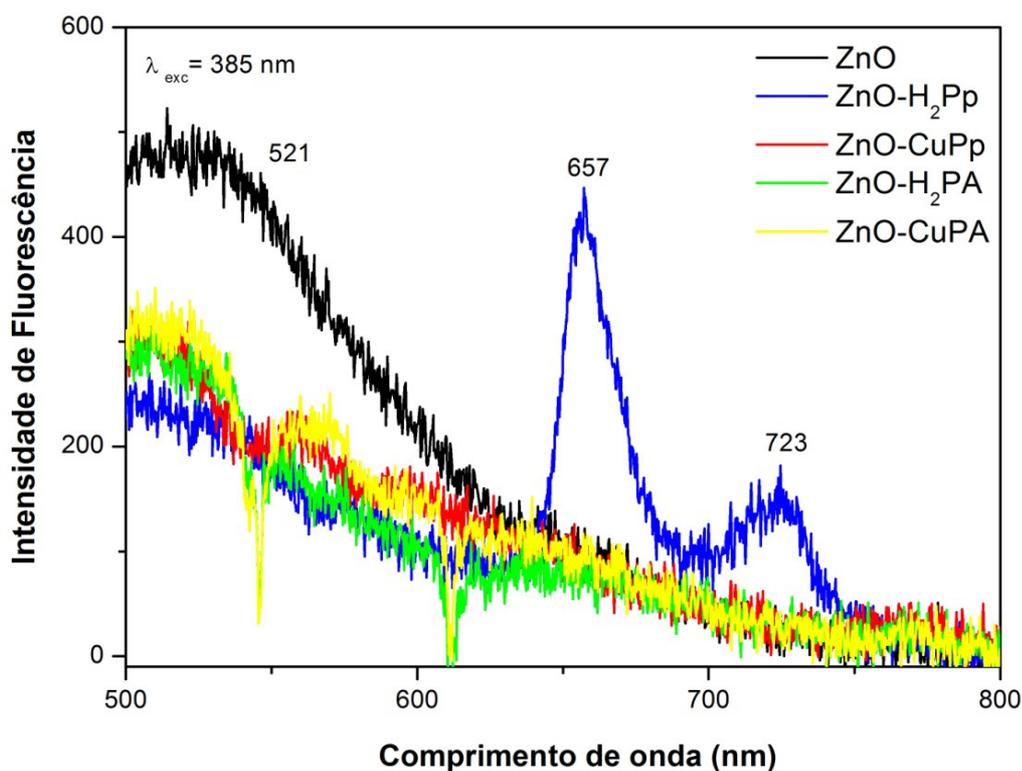
Deste modo, a fim de obter informações sobre o comportamento fotoluminescente dos nanomateriais sintetizados, foram realizadas análises de espectroscopia fotoluminescente dos materiais, os quais estão apresentados na Figura 23. Após excitação em $\lambda = 385$ nm, foi possível verificar no espectro da amostra do ZnO, que este material apresentou uma banda larga de emissão em $\lambda = 521$ nm, comum para esse tipo de material. O mecanismo de luminescência da banda de emissão verde do ZnO pode ser atribuída com defeitos estruturais intrínsecos, associados a vacâncias de oxigênio distribuídos pela estrutura do óxido ou defeitos de superfície (ZHANG et al., 2014; RACKAUSKAS et al., 2015; VANHEUSDEN et al., 1996; SANCHEZ, 2013). Em comparação com os espectros de emissão dos nanomateriais, observou-se que a emissão do óxido de zinco foi suprimida após a impregnação das porfirinas derivadas do cardanol, provavelmente devido a transferência de energia não-radiativa entre as moléculas de porfirinas e a superfície das nanoestruturas (SARDAR et al., 2015; VIJAYARAGHAVAN; AHAMED, 2016). Em geral, quanto menor for a intensidade de luminescência do material, melhor a capacidade em diminuir a recombinação das cargas fotogeradas (par elétron/lacuna) e, possivelmente, maior será a atividade fotocatalítica (LIQIANG et al., 2006).

Uma outra observação importante diz respeito, especificamente, a emissão da amostra ZnO-H₂Pp, que apresentou dois picos intensos em $\lambda = 657$ nm e $\lambda = 723$ nm atribuídos a emissão da porfirina H₂Pp, que isoladamente apresenta emissão de fluorescência nesta região do espectro (CLEMENTE et al., 2013). As amostras ZnO-CuPp e ZnO-CuPA

não apresentaram picos de emissão relativos as metaloporfirinas CuPp e CuPA, devido estas não apresentarem emissão de luminescência na forma isolada. É sabido que porfirinas base livre geralmente possuem rendimentos quânticos de fluorescência maiores do que os rendimentos quânticos de metaloporfirinas (ZOLTAN et al., 2016), e conhecido, metaloporfirinas de cobre não possuem emissão de fluorescência devido a influência dos orbitais d do íon metálico, provocando uma extinção na fluorescência da molécula (XU et al., 2015).

Além disso, vale ressaltar que não foi observado nenhuma emissão de fluorescência da amostra ZnO-H₂PA relativa a porfirina H₂PA, que pode ser atribuída ao padrão de agregação das moléculas formado na superfície das nanoestruturas que provocou a extinção da fluorescência. Estudo anterior relata que a agregação π - π de porfirinas pode levar a uma auto-supressão e redução da injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor, e conseqüentemente, diminuir a eficiência do sensibilizador (NAMUANGRUK et al., 2014). Estes resultados indicam claramente que a interface semiconductor/porfirina é capaz de trocar energia entre si, sugerindo que os nanomateriais podem atuar de forma eficiente em processos fotocatalíticos.

Figura 23 - Espectros de luminescência dos nanomateriais.



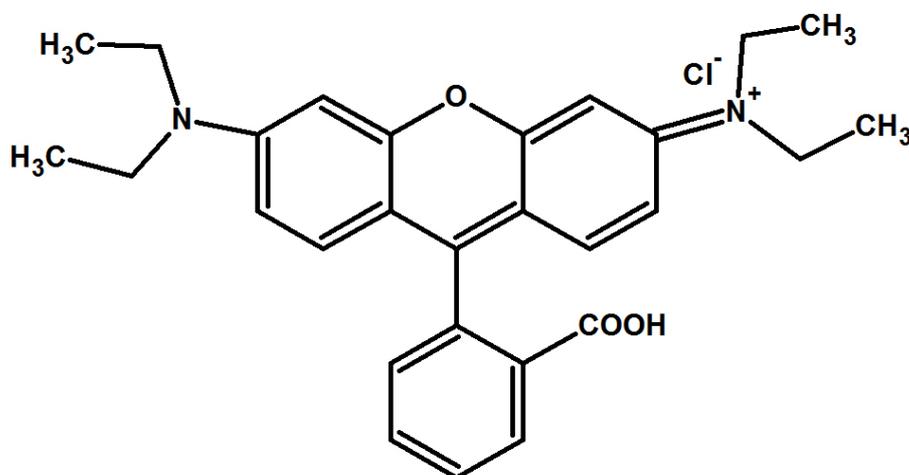
Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.3 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos nanomateriais sintetizados foi escolhida como molécula sonda a Rodamina B (Figura 24), corante industrial amplamente utilizado na indústria têxtil (SECCO, 2015). Esse segmento industrial tem grande importância econômica no Brasil, porém é um dos que causam mais prejuízos ao meio ambiente, pois consome volumes substanciais de água durante as operações de tingimento e acabamento, e grandes quantidades de corantes sintéticos tóxicos que são descartadas nos efluentes (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

Nesse sentido, a Rodamina B é um corante de origem sintética, de coloração vermelha, extremamente solúvel em água e com grau considerável de toxicidade. A exposição humana provoca irritação na pele, nos olhos e no trato respiratório. Além disso, já foi reportado a neurotoxicidade, os efeitos carcinogênicos e na reprodução em seres humanos e animais (GUO; ZHANG; LIU, 2016; RAJALAKSHMI et al., 2017).

Figura 24 - Estrutura da Rodamina B.



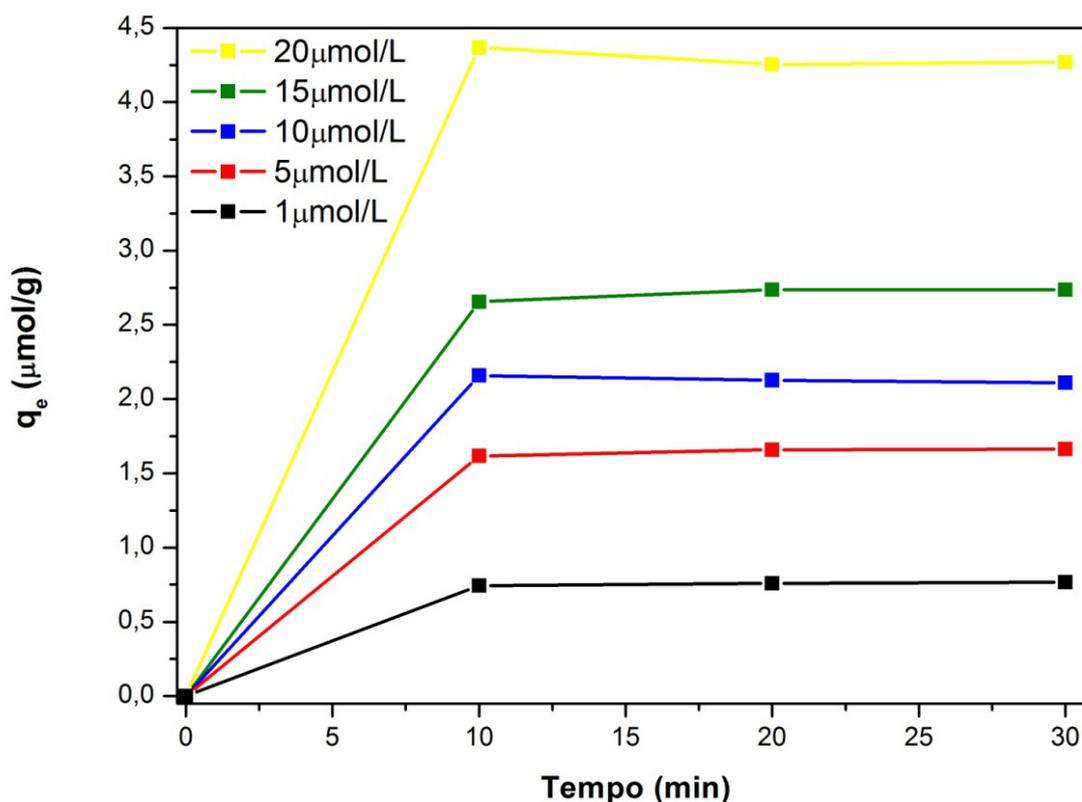
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Antes de iniciar os testes fotocatalíticos, foi realizada uma análise do equilíbrio de adsorção na ausência de luz com várias concentrações iniciais de Rodamina B, a fim de verificar o tempo necessário para que o equilíbrio fosse alcançado. Para a realização deste teste foi utilizado o nanomaterial ZnO-H₂Pp. Apesar do processo de adsorção não ser o principal meio de remoção do poluente em fotocatalise, o estudo deste parâmetro se faz necessário para uma interpretação adequada dos resultados, de modo que se possa distinguir entre a decomposição e a adsorção do corante (SALGADO; VALENTINI, 2015).

A Figura 25 apresenta os dados experimentais obtidos no estudo de adsorção realizado. Foi possível observar que a capacidade de adsorção da Rodamina B aumenta rapidamente nos primeiros 10 minutos e em seguida aumenta gradualmente até atingir o estado de equilíbrio após 30 minutos de contato do nanomaterial com a solução. A adsorção rápida na fase inicial deve-se a transferência das moléculas da Rodamina B da fase fluida para a superfície externa do nanomaterial. Após um período de tempo, a adsorção torna-se mais difícil porque o número de poros livres diminui e forma-se uma camada que repele outras moléculas do soluto sobre a superfície do sólido (GUO; ZHANG; LIU, 2016).

Deste modo, este estudo demonstrou que qualquer tipo de remoção que ocorra na solução de Rodamina B após atingido o equilíbrio de adsorção, será, única e exclusivamente, decorrente da fotocatalise da mesma.

Figura 25 - Cinética de Adsorção da Rodamina B sobre ZnO-H₂Pp (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 20 °C).



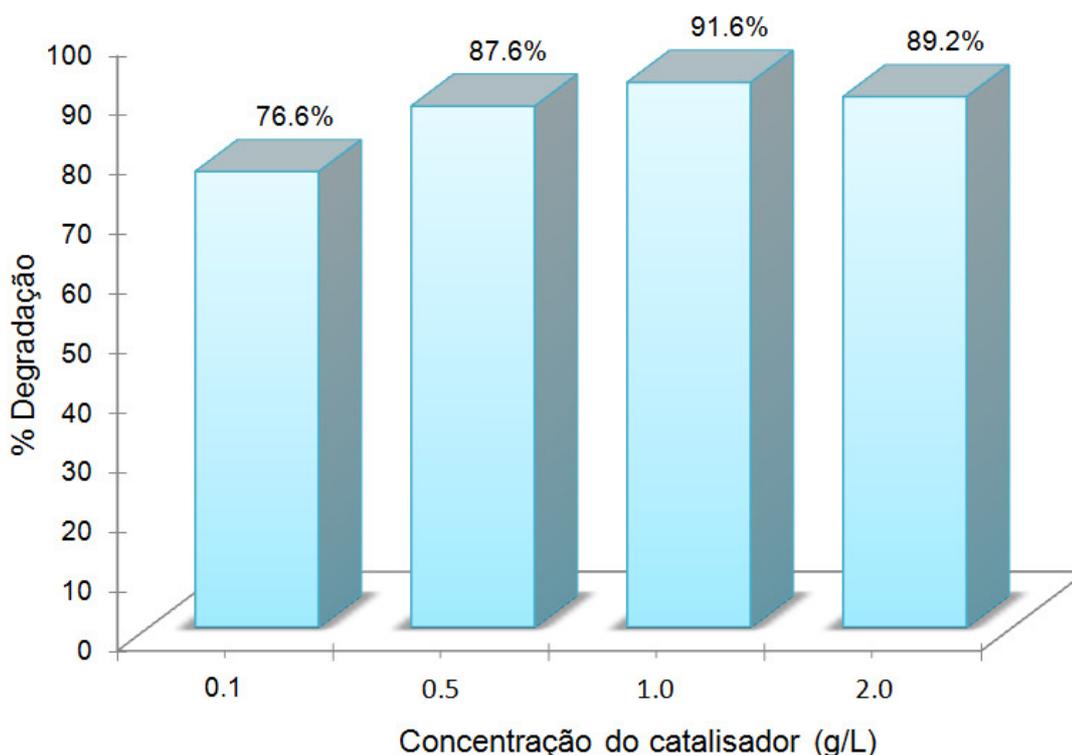
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Inicialmente, foram realizados ensaios de fotocatalise a fim de verificar a concentração ideal de catalisador para uma maior eficiência da fotodegradação em solução aquosa. Essa investigação é importante porque o uso de uma dosagem acima ou abaixo da

concentração ideal pode influenciar negativamente o processo de remoção. A Figura 26 apresenta os dados experimentais obtidos no referido teste.

Foi possível observar que a eficiência fotocatalítica aumenta com o aumento do carregamento do catalisador até a concentração de 1,0 g/L e após essa concentração a taxa da reação é reduzida. Este comportamento deve-se ao fato de que em baixas concentrações há poucos locais ativos disponíveis para catalisar a reação, enquanto que para concentrações mais elevadas, a penetração de luz é prejudicada, podendo até mesmo ser dispersa pelo excesso de partículas na solução, impedindo que os fótons cheguem à superfície do fotocatalisador e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do processo (BHATIA et al., 2017). Deste modo, os experimentos demonstraram que a concentração de 1,0 g/L de catalisador foi a concentração mais favorável.

Figura 26 - Efeito da concentração do catalisador na eficiência da fotodegradação da Rodamina B.



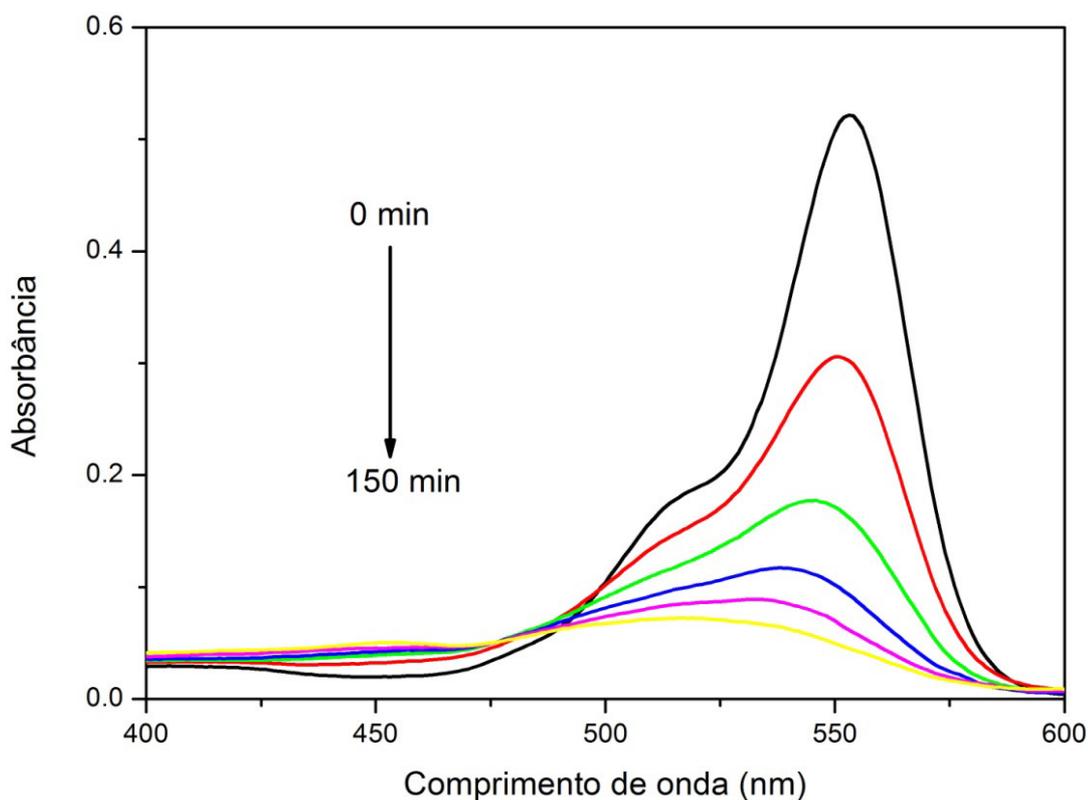
Fonte: Elaborado pelo Autor.

A atividade fotocatalítica dos nanomateriais sintetizados foi avaliada inicialmente sob irradiação de luz visível. Vale salientar que também foram realizados testes variando a concentração de porfirina (6 e 8 μmol) por grama de ZnO, uma vez que a literatura reporta que a quantidade de porfirina influencia na eficiência do processo fotocatalítico (WANG et.

al., 2007). No entanto, no presente estudo não foi observada nenhuma diferença significativa na performance fotocatalítica em relação a quantidade de porfirina utilizada em cada amostra. Deste modo, os dados apresentados são relacionados as amostras com carregamento de $4\mu\text{mol}$ de porfirina por grama de ZnO.

A Figura 27 mostra o perfil de fotodegradação apresentado pela Rodamina B através dos espectros de absorção característico da molécula em diferentes intervalos de tempo utilizando o fotocatalisador ZnO-H₂Pp. O não aparecimento de novas bandas de absorção nessa região do espectro indica que os subprodutos não interferem nas medições durante o processo fotocatalítico.

Figura 27 - Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de Luz Visível utilizando ZnO-H₂Pp. (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 35 °C).

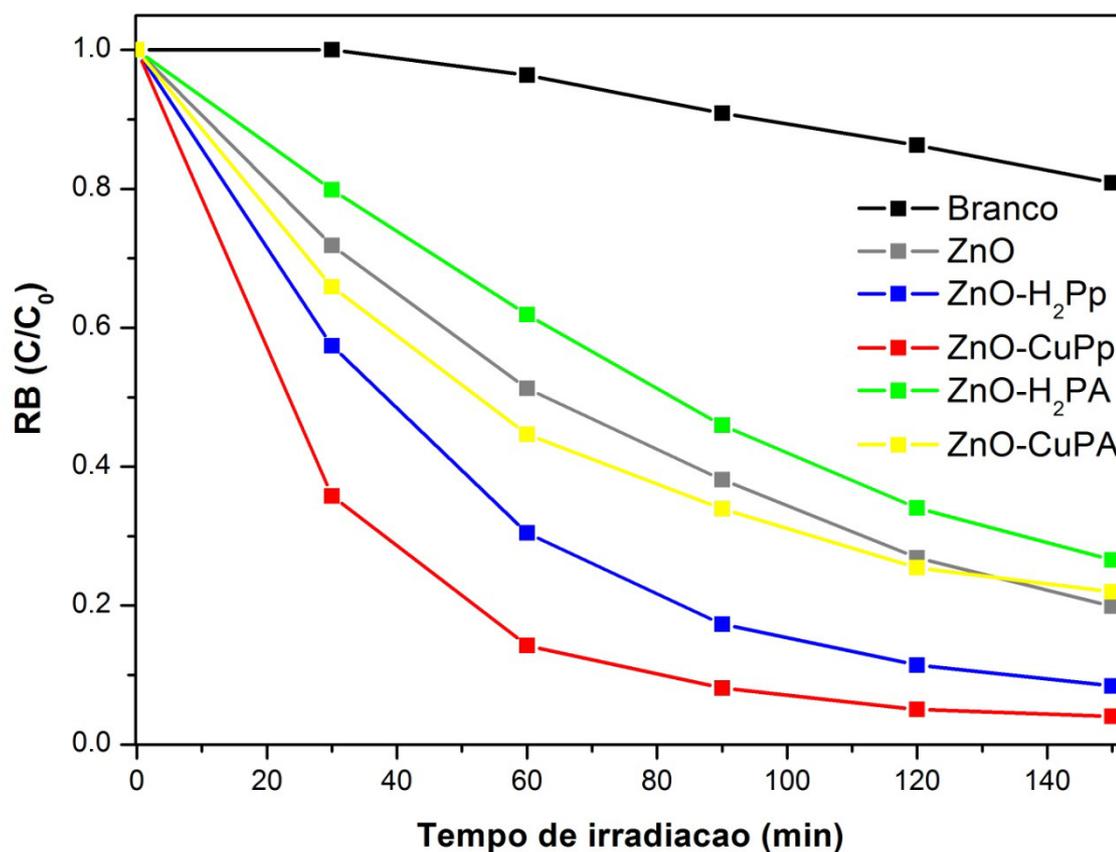


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 28 mostra a variação da concentração do corante em função do tempo alcançado pela diminuição da absorbância característica da Rodamina B em 554 nm. No experimento em branco com irradiação de luz visível contínua, ou seja, na ausência de qualquer fotocatalisador, a solução de Rodamina B exibiu 19% de degradação após 150 minutos de reação. Além disso, a amostra de óxido de zinco puro apresentou um percentual de

remoção de aproximadamente 80%. Apesar de ZnO não absorver luz visível devido seu alto valor de *bandgap*, a fotoatividade apresentada pela amostra, pode ser explicada pelo mecanismo de fotosensibilização promovido pela Rodamina B, gerando sua auto-oxidação na superfície do óxido (CHEN; MA; ZHAO, 2010). Os fotocatalisadores ZnO-H₂PA e ZnO-CuPA apresentaram um percentual inferior ao ZnO puro, com 73,4% e 78%, respectivamente. Por outro lado, os nanomateriais ZnO-H₂Pp e ZnO-CuPp revelaram-se mais eficientes que o óxido de zinco, com um percentual de degradação da Rodamina B de 91,5% e 96,2%, respectivamente. Estes resultados indicam que as *meso*-porfirinas simétricas H₂Pp e CuPp garantem uma fotoatividade melhorada dos nanomateriais sob luz visível e também evidenciam o efeito positivo do metal na eficiência do processo fotocatalítico. É reportado na literatura que a presença do cobre no centro porfirínico melhora a separação de cargas fotogeradas (e⁻/h⁺) pelo aprisionamento de elétrons, e portanto, melhoram o desempenho fotocatalítico do material (ZHAO et al., 2017; WANG et al., 2007; YU et al., 2014).

Figura 28 - Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de Luz Visível utilizando os nanomateriais. (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 35 °C).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

De acordo com Sun e colaboradores (2013), a degradação fotocatalítica da Rodamina B, sob condições reacionais semelhantes e fotocatalisador similar ao ZnO-CuPp, apresentou um percentual de remoção de 62% em 200 minutos de reação. Porém, no presente trabalho observou-se uma melhora significativa tanto no tempo reacional quanto na eficiência da fotodegradação da Rodamina B que apresentou um percentual de remoção de 96%. Deste modo, baseado nestes resultados, é possível afirmar que a *meso*-porfirina simétrica CuPp derivada do LCC transferiu mais eficientemente as cargas fotogeradas para a superfície do óxido. Nessa direção, um papel fundamental é desempenhado pelos substituintes periféricos da porfirina.

A presença de grupos eletrodadores como substituintes laterais nas posições *meso* do anel porfirínico aumenta a densidade eletrônica no sistema π conjugado, que eleva a energia dos orbitais HOMO e diminui o *gap* de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (HA et al., 2002; HIGASHINO et al., 2016), influenciando diretamente na sua capacidade de absorção da luz visível e, conseqüentemente, na eficiência fotocatalítica.

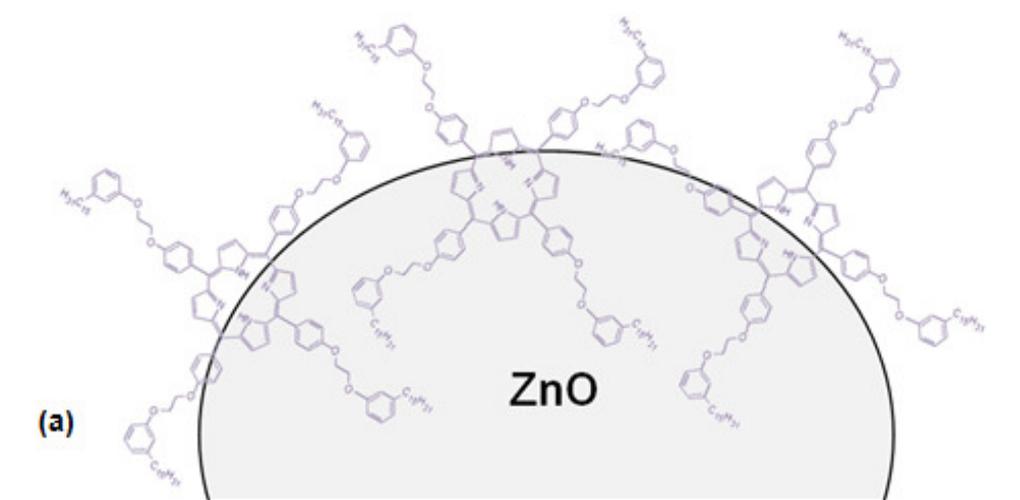
Além disso, a conjugação π das porfirinas causa interações intermoleculares entre as moléculas que levam a formação de agregados de porfirinas na superfície do óxido de zinco, que dependendo da morfologia da agregação, podem melhorar a transferência de carga na interface Porfirina-ZnO. De acordo com Verma e Ghosh (2012), agregados de porfirinas exibem novos estados *excitons* energeticamente diferentes que são favoráveis para aplicações em sistemas de colheita de luz e que dependem do padrão de auto-montagem das moléculas de porfirinas. A este respeito, as porfirinas tendem a se agregar seguindo um padrão de empilhamento π - π uma em cima da outra (face a face) ou paralelamente (borda a borda), formando agregados do tipo H ou J, respectivamente. Um agregado específico pode ser obtido usando um substituinte diferente na posição *meso* do macrociclo. O agregado do tipo J apresenta um estado *exciton* menor do que o estado excitado da espécie na forma monomérica, que favorece uma transferência de energia direcional e melhora a separação de carga interfacial na superfície do ZnO. Enquanto que o agregado do tipo H possui algumas transições radiativas do *exciton* proibidas.

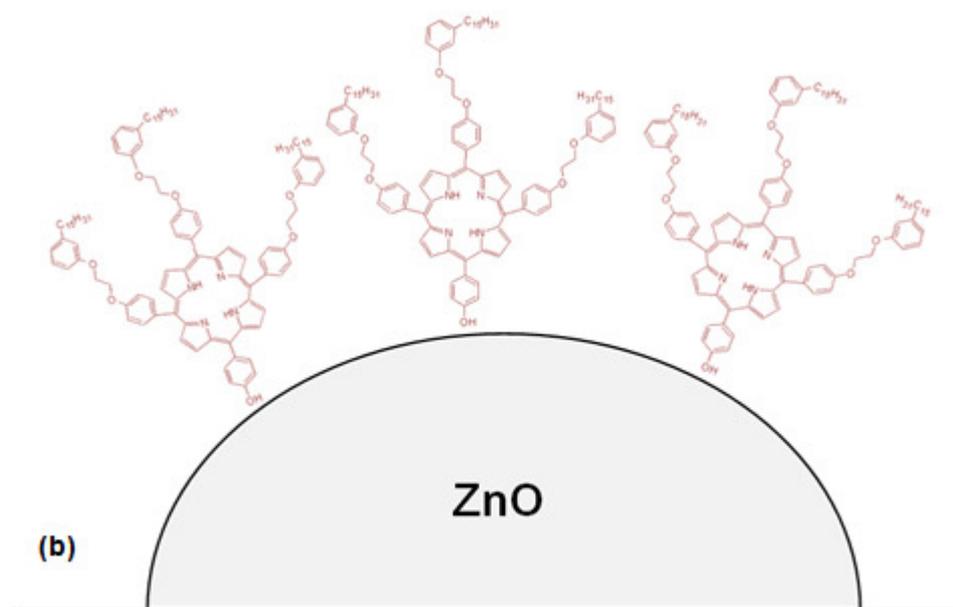
Neste sentido, o comportamento fotocatalítico observado para os nanomateriais sintetizados pode ser explicado a partir das considerações feitas na ilustração demonstrada na Figura 29. No presente trabalho, o arranjo simétrico dos substituintes longos e flexíveis oriundos do cardanol nas posições *meso* do macrociclo nos nanomateriais contendo H₂Pp e CuPp (Figura 29a), impedem o empilhamento π - π das porfirinas e favorece a formação de agregados do tipo J. Essa distribuição otimizada das porfirinas simétricas na superfície das

nanopartículas de ZnO provavelmente fez com que estes nanomateriais tivessem um melhor desempenho fotocatalítico. Por outro lado, nos nanomateriais que contêm as porfirinas assimétricas H₂PA e CuPA (Figura 29b), a presença do grupo hidroxila do substituinte periférico induziu a formação de agregados do tipo H, provocando o empilhamento π - π lateral das porfirinas e consequentes efeitos prejudiciais para a atividade fotocatalítica dos nanomateriais ZnO-H₂PA e ZnO-CuPA.

Tal como observado por Su e colaboradores (2015), ao investigar os padrões de empilhamento de porfirinas sobre a superfície do TiO₂, no qual considerou que a transferência de elétrons/energia ocorre através do contato do macrociclo com a superfície do óxido, em vez do grupo vinculador que liga o núcleo da porfirina ao grupo de ancoragem. Quando as estruturas das porfirinas são alteradas, a distância entre o macrociclo porfirínico e a superfície do semicondutor é alterada, o que leva a mudanças na taxa de transferência de elétrons. Assim, os diferentes modos de empilhamento resultarão em diferentes padrões acumulados de porfirinas sobre a superfície do semicondutor. Deste modo, quanto menor for a distância entre o macrociclo da porfirina e a superfície do semicondutor, maior será a transferência de elétrons da porfirina para o semicondutor e maior será a eficiência fotocatalítica do catalisador.

Figura 29 - Formação dos agregados de porfirinas do tipo J (a) e do tipo H (b) sobre a superfície de ZnO.





Fonte: Elaborado pelo Autor.

Uma vez que a maior parte do espectro solar é de luz visível, é imperativo procurar maneiras de aproveitar toda essa energia natural e abundante disponível, principalmente em países inter-tropicais como o Brasil. Além disso, a região nordeste do país apresenta a maior disponibilidade energética, com irradiação solar global média de 5,5 kWh/m² (ATLAS BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 2017). Assim, utilizar essa fonte de energia em processos de descontaminação ambiental representa uma alternativa de baixo custo e sustentável a longo prazo.

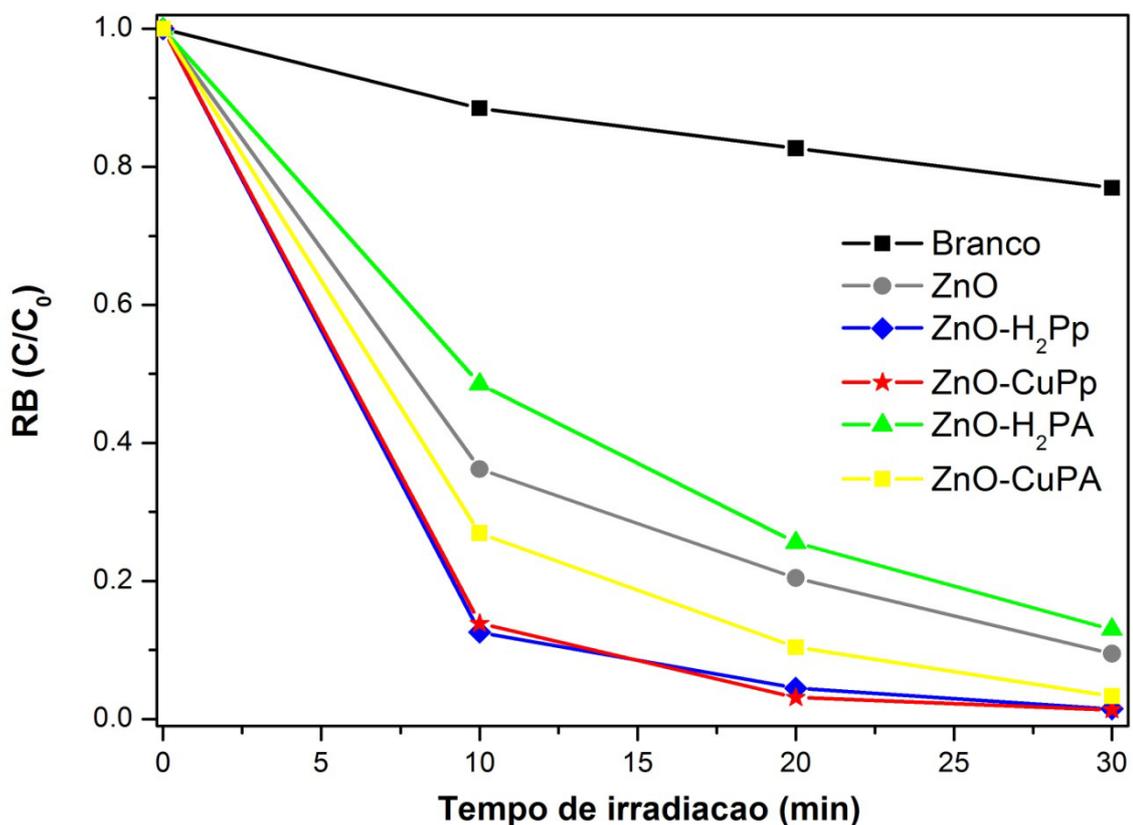
Assim, com o objetivo de verificar a influência do componente UV na atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas neste trabalho, bem como o efeito da intensidade da luz visível, foram realizados ensaios sob irradiação de luz solar natural. A Figura 30 apresenta os dados experimentais coletados neste estudo. Foi possível observar que com apenas 30 minutos de reação os nanomateriais ZnO-H₂Pp e ZnO-CuPp apresentaram um desempenho catalítico superior ao ZnO puro, chegando a quase completa remoção da Rodamina B (98%), indicando que a presença das *meso*-porfirinas simétricas é importante para aumentar a fotoatividade sob a luz solar.

A rapidez na decomposição da Rodamina B verificada neste ensaio frente ao teste anterior, pode ser explicada devido ao mecanismo cooperativo de ativação do processo, envolvendo a sensibilização das porfirinas pela luz visível e ativação das nanopartículas de ZnO pelo componente UV da radiação solar. Além disso, deve-se levar em consideração que sob irradiação de luz visível, conforme demonstrado nos testes fotocatalíticos relatados

anteriormente, apenas as porfirinas são ativadas ao estado excitado, enquanto que ZnO não pode devido ao seu elevado *bandgap* (SUN et al., 2013).

Esse comportamento melhorado sob irradiação de luz solar pode ser explicado não apenas pela presença do componente UV na reação de fotocatalise, mas também pela intensidade da luz incidente na solução, que para as reações sob luz visível apresentou um valor médio de 208 W/m^2 e sob luz solar 530 W/m^2 . Estes resultados estão em concordância com o reportado na literatura (SUDRAJAT; BABEL, 2016; BA-ABBAD et al., 2016) ao relatarem que a eficiência fotocatalítica aumenta quando uma maior intensidade de luz visível é aplicada ao sistema. A intensidade da luz está relacionada ao número de fótons gerados, enquanto que a energia de um fóton está relacionada ao seu comprimento de onda (CHAKRABARTI; DUTTA, 2004). Assim, neste estudo, verificou-se que o aumento da intensidade luminosa, fará com que mais radiação atinja a superfície do fotocatalisador e mais radicais reativos sejam produzidos em solução que, conseqüentemente, aumentará a taxa de fotodegradação do poluente.

Figura 30 - Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de Luz Solar utilizando os nanomateriais. (pH = 7,0; [Catalisador] = 1,0 g/L; T = 35 °C).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A maioria das reações de degradação fotocatalítica seguem o clássico modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (YU et al., 2014). Este modelo descreve uma relação linear obtida entre a taxa de reação e a concentração do substrato na solução. A equação é derivada da suposição que o substrato é adsorvido por um fotocatalisador obedecendo a uma isoterma de Langmuir, ou seja, a adsorção em monocamada, e que o equilíbrio de adsorção-dessorção é mantido durante a reação fotocatalítica, além de considerar que a taxa de adsorção do substrato é muito mais rápida do que a taxa da reação com as cargas fotogeradas (e^-/h^+) (PICHAT, 2013). De maneira simplificada, a equação que prevê uma cinética de pseudo-primeira ordem (LIU et al., 2016) é descrita por:

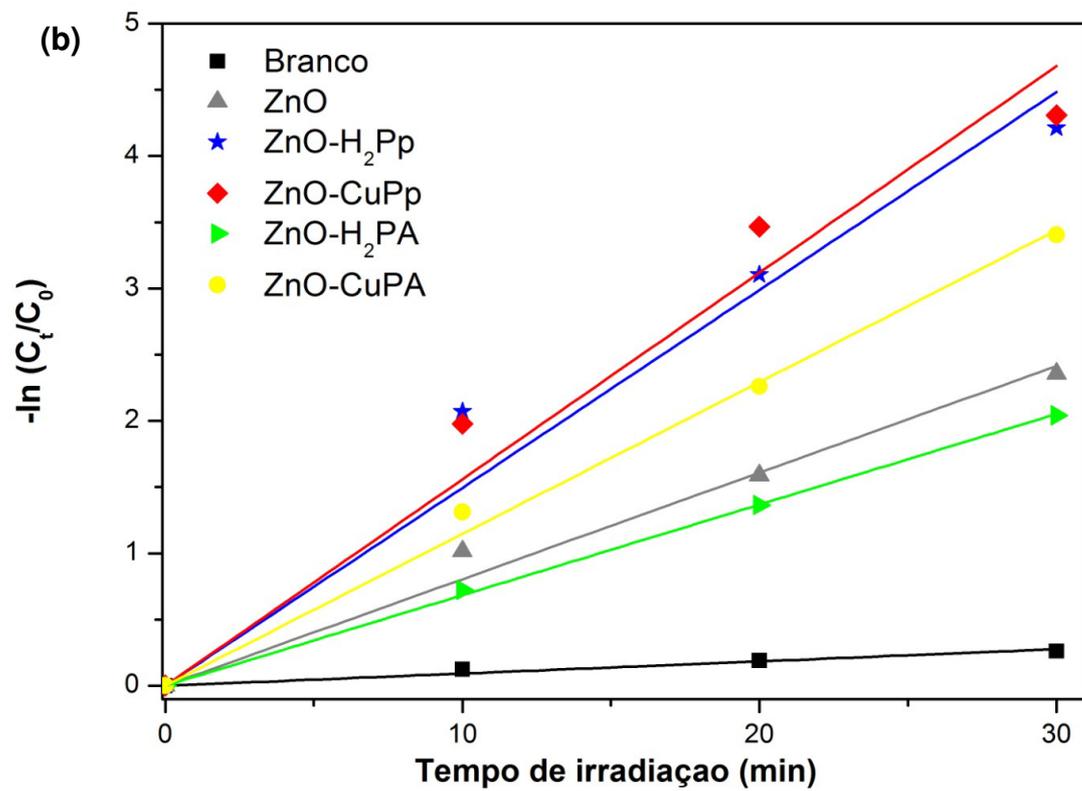
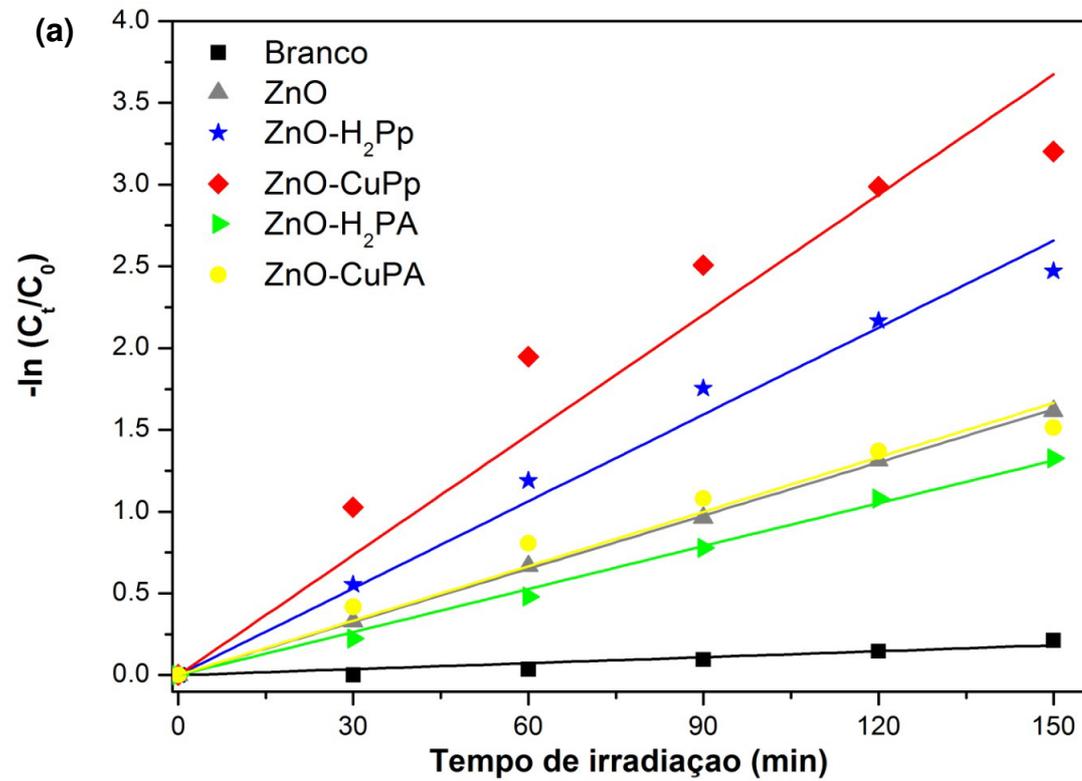
$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{ap}t \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde,

C e C_0 são as concentrações de Rodamina B na solução reacional no tempo 0 e no tempo t , respectivamente; e k_{ap} representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

A Figura 31 apresenta os resultados experimentais de fotodegradação linearizados, através da qual foi possível obter as constantes cinéticas para os nanomateriais testados sob irradiação de luz visível e luz solar. De forma geral, observa-se uma boa correlação linear entre os dados experimentais ($R^2 > 0,95$), que sugere um comportamento de pseudo-primeira ordem ajustado ao modelo de Langmuir-Hinshelwood. Os dados relacionados ao estudo cinético estão sumarizados na tabela 4.

Figura 31 - Estudo cinético da fotodegradação da Rodamina B sob irradiação de luz Visível (a) e luz Solar (b).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 4 - Dados do estudo cinético dos nanomateriais após os testes fotocatalíticos.

Amostra	Luz Visível		Luz Solar	
	k_{ap} (min^{-1})	R^2	k_{ap} (min^{-1})	R^2
Branco	0,00122	0,94233	0,0092	0,98330
ZnO	0,01084	0,99984	0,0804	0,98231
ZnO-H₂Pp	0,01771	0,99403	0,1493	0,99290
ZnO-CuPp	0,02449	0,97504	0,1559	0,98729
ZnO-H₂PA	0,00876	0,99858	0,0684	0,99966
ZnO-CuPA	0,01110	0,98889	0,1146	0,99787

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Avaliando as constantes cinéticas (k_{ap}) apresentadas na tabela 4, foi possível verificar que a eficiência fotocatalítica dos nanomateriais sintetizados neste trabalho seguiu a seguinte ordem: ZnO-CuPp > ZnO-H₂Pp > ZnO-CuPA > ZnO-H₂PA. Diante disso, pode-se inferir que o fotocatalisador mais eficiente, sob as condições investigadas neste trabalho, foi o ZnO-CuPp. Precisamente, o aumento observado na constante cinética do referido nanomaterial sob irradiação de luz solar ($k = 0,1559 \text{ min}^{-1}$) foi de aproximadamente 6,36 vezes maior que o valor encontrado sob irradiação de luz visível ($k = 0,02449 \text{ min}^{-1}$). Notavelmente, isso prova que, além da presença do componente UV na radiação solar, o aumento na intensidade luminosa promove um ganho na taxa de fotodegradação do poluente.

Baseado nos resultados experimentais discutidos anteriormente, foi proposto um possível mecanismo que retrata a atuação fotocatalítica de ZnO-H₂Pp e ZnO-CuPp na degradação fotocatalítica da Rodamina B sob irradiação de visível e luz solar (Figura 32).

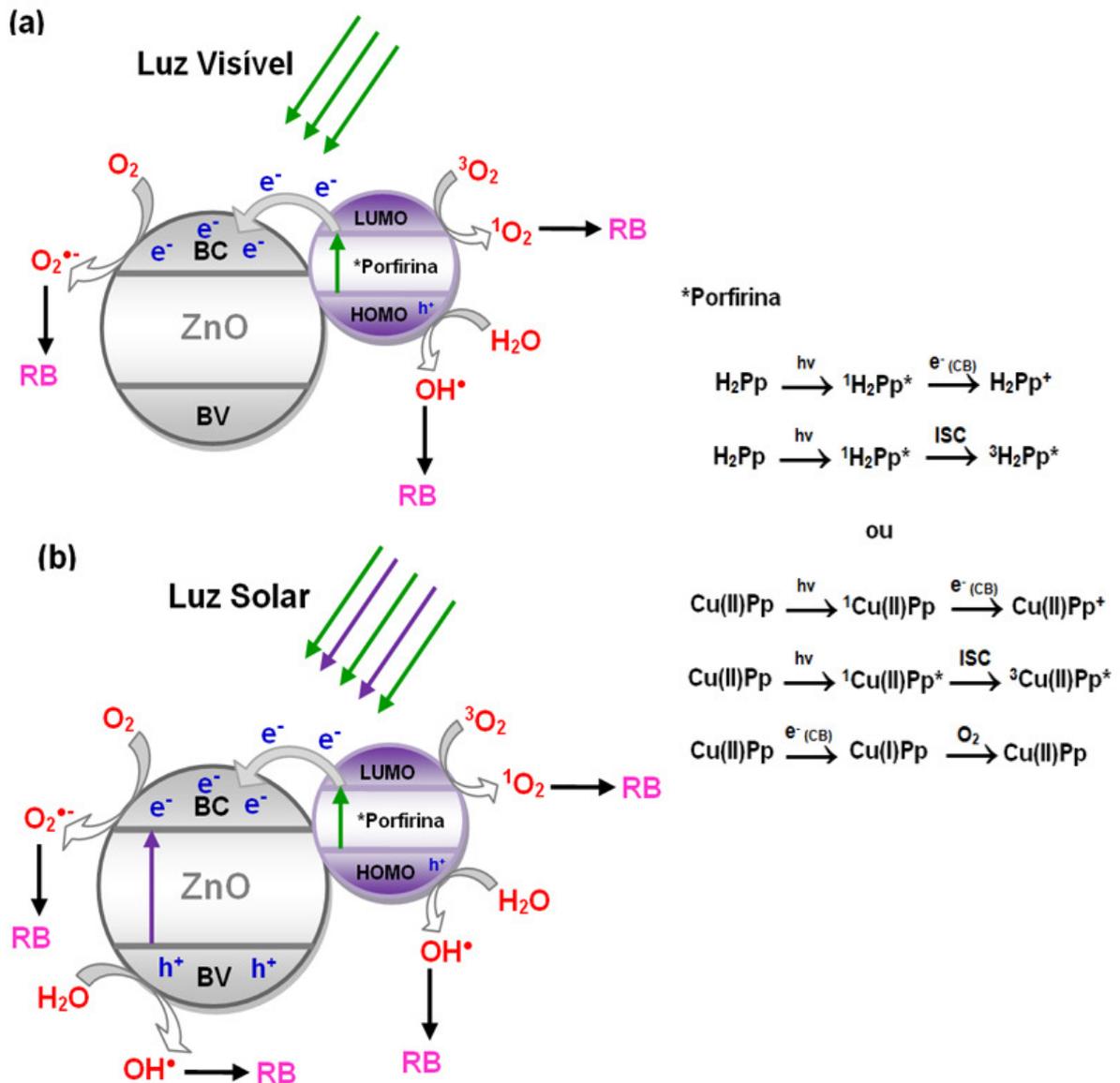
Sob irradiação de luz visível (Figura 32a), ZnO não pode ser excitado devido ao seu elevado bandgap, predominando o processo de fotossensibilização pelas porfirinas. Nesse caso, quando as porfirinas são irradiadas por luz visível, os elétrons são excitados do HOMO para o LUMO e depois transferidos para a banda de condução do ZnO. Em seguida, esses elétrons migram para a superfície do catalisador e reagem com o O₂ presente no meio para produzir os radicais superóxidos (O₂^{•-}) que degradam a Rodamina B (SARKAR et al., 2012). Simultaneamente, as lacunas no sensibilizador podem reagir com água para produzir radicais

hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e também atuar como agentes oxidantes da Rodamina B (DEVI et al., 2016; VARGAS et al., 2014; LA et al., 2016). Além disso, as porfirinas são capazes de produzir oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) (ZOLTAN; ROSALES; YADAROLA, 2016), uma espécie reativa de oxigênio formada pela interação do estado excitado triplete da porfirina com o oxigênio molecular, que também pode contribuir no processo de oxidação da Rodamina B. O nanomaterial ZnO-CuPp apresentou melhor desempenho fotocatalítico devido o metal atuar como uma armadilha de elétrons e alterar seu estado de oxidação durante o processo, formando radicais superóxidos (WANG et al., 2007; YU et al., 2014).

Por outro lado, quando os nanomateriais são irradiados por luz solar (Figura 32b), existe a formação do par elétron/lacuna (e^-/h^+) no ZnO devido a presença do componente UV na radiação, que irão promover a formação de radicais hidroxila e superóxidos para degradar a Rodamina B. Além disso, a presença das porfirinas é importante para aumentar a eficiência do processo devido a capacidade de captar o componente visível da luz solar, bem como de suprimir a recombinação das cargas fotogeradas (SUN et al., 2013; RABBANI; HEIDARI-GOLAFZANI; RAHIMI, 2016). Devido a esse mecanismo cooperativo, a produção melhorada de espécies reativas ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, etc) geradas no sistema foi responsável pela melhor eficiência na degradação da Rodamina B sob estas condições.

Portanto, o desempenho fotocatalítico melhorado sob irradiação de luz solar deve-se ao efeito sinérgico das porfirinas derivadas do cardanol que coletam a luz visível e do ZnO que coleta a luz UV da radiação solar.

Figura 32 - Mecanismo proposto para a atividade fotocatalítica dos nanomateriais fotocatalisadores sob irradiação de luz Visível (a) e luz Solar (b).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

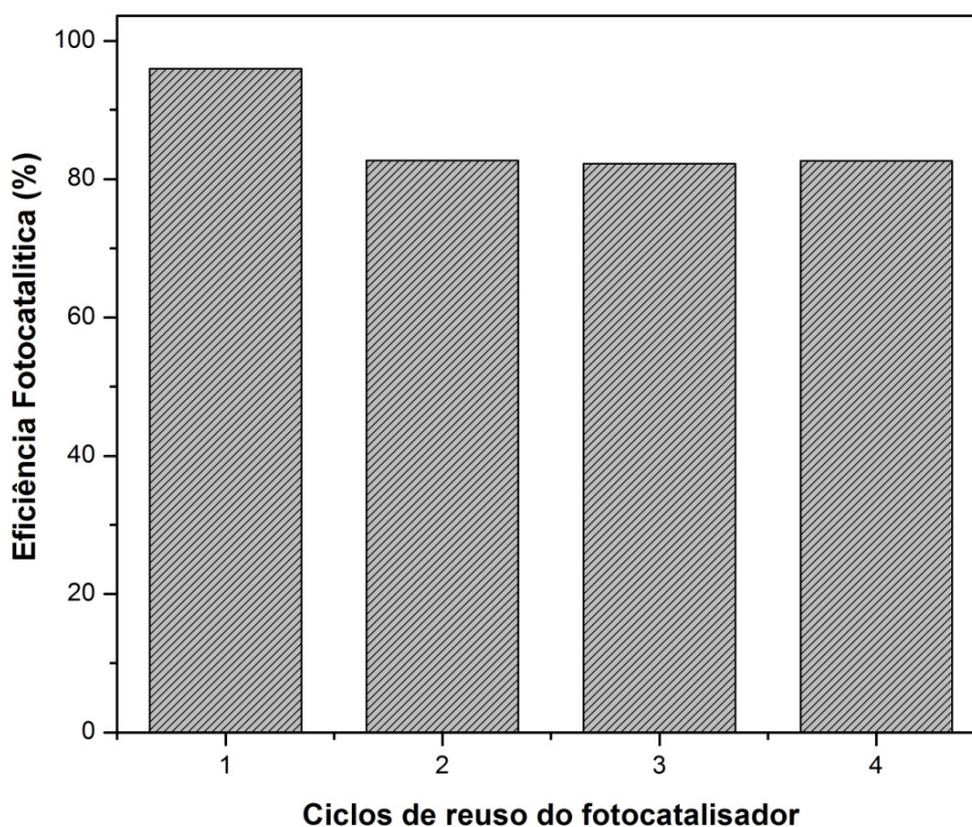
É possível considerar que as porfirinas simplesmente não consigam resistir ao estresse oxidativo a que são submetidas durante o processo fotocatalítico. A respeito disso, alguns estudos relatam que o próprio substrato a ser degradado, no caso a Rodamina B, reduz a porfirina da forma oxidada ($\text{Pp}^{*\cdot+}$) ao seu estado fundamental (SUN et al., 2013), enquanto outros sugerem o uso de doadores de elétrons sacrificiais, por exemplo a trietanolamina, para promover a regeneração do sensibilizador na superfície do óxido (DEVI et al., 2016). No entanto, Sardar et al. (2013), reporta que a própria água presente em solução pode atuar como

um doador de elétrons para regenerar as porfirinas, substituindo a necessidade de quaisquer doadores de elétrons sacrificiais indesejáveis durante o processo fotocatalítico.

Em muitos casos, a fotoestabilidade pode ser comprovada por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho e no UV-Vis. Assim, para provar a fotoestabilidade das porfirinas e a reutilização do nanomaterial fotocatalisador ZnO-CuPp, foi realizada uma análise por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis após ciclos sucessivos de fotodegradação da Rodamina B.

Conforme pode ser visualizado na Figura 33, após quatro ciclos sucessivos de fotocatalise, a eficiência fotocatalítica do nanomaterial ZnO-CuPp diminuiu de 96,2% para 82,7%, indicando uma redução lenta do desempenho fotocatalítico do material. Essa redução da atividade fotocatalítica pode ser devido à adsorção de espécies intermediárias de Rodamina B degradada sob o nanomaterial (YU et al., 2014).

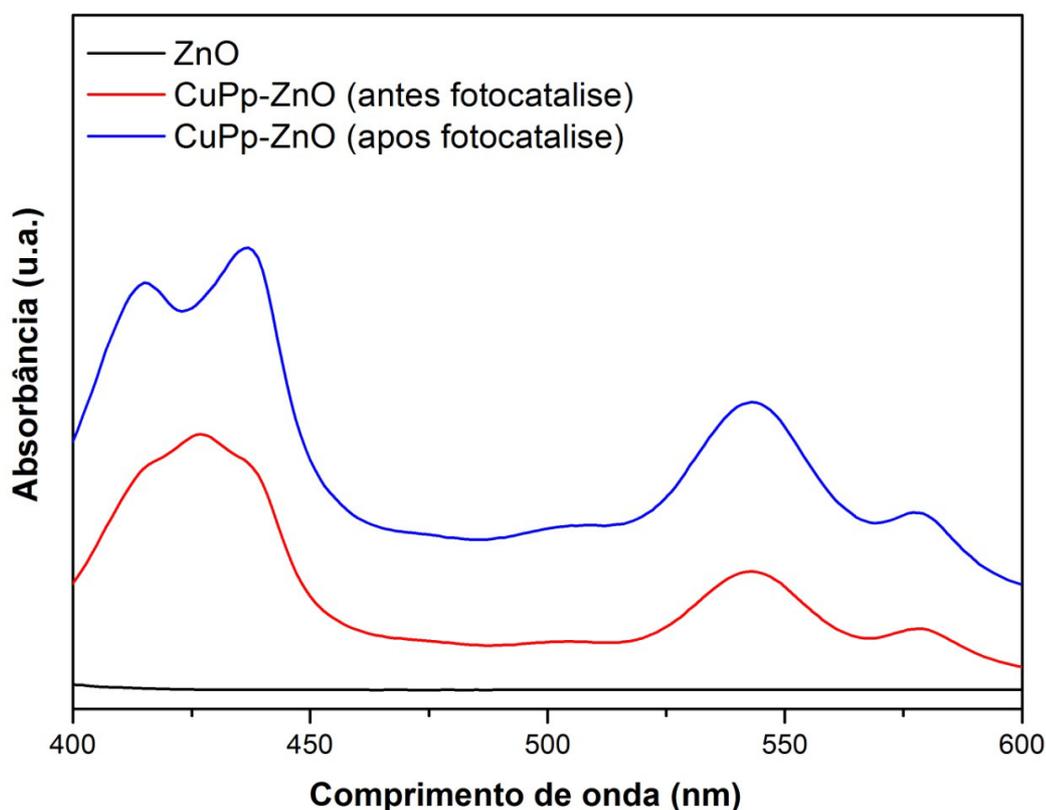
Figura 33 - Eficiência fotocatalítica do nanomaterial ZnO-CuPp após quatro ciclos fotocatalíticos sob irradiação de luz visível.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A análise de reflectância difusa UV-Vis do nanomaterial ZnO-CuPp após os quatro ciclos sucessivos de fotodegradação da Rodamina B está demonstrada na Figura 34. Nesta figura é possível observar que a banda Soret e as bandas Q da porfirina CuPp ainda estão presentes no nanomaterial, embora com pequenas modificações, o que pode ser atribuído aos subprodutos da fotodegradação da Rodamina B adsorvidos no fotocatalisador ou a formação de H agregados de porfirinas sobre a superfície do ZnO (VERMA; GHOSH, 2012).

Figura 34 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis do nanomaterial ZnO-CuPp após o último ciclo fotocatalítico sob irradiação de luz visível.

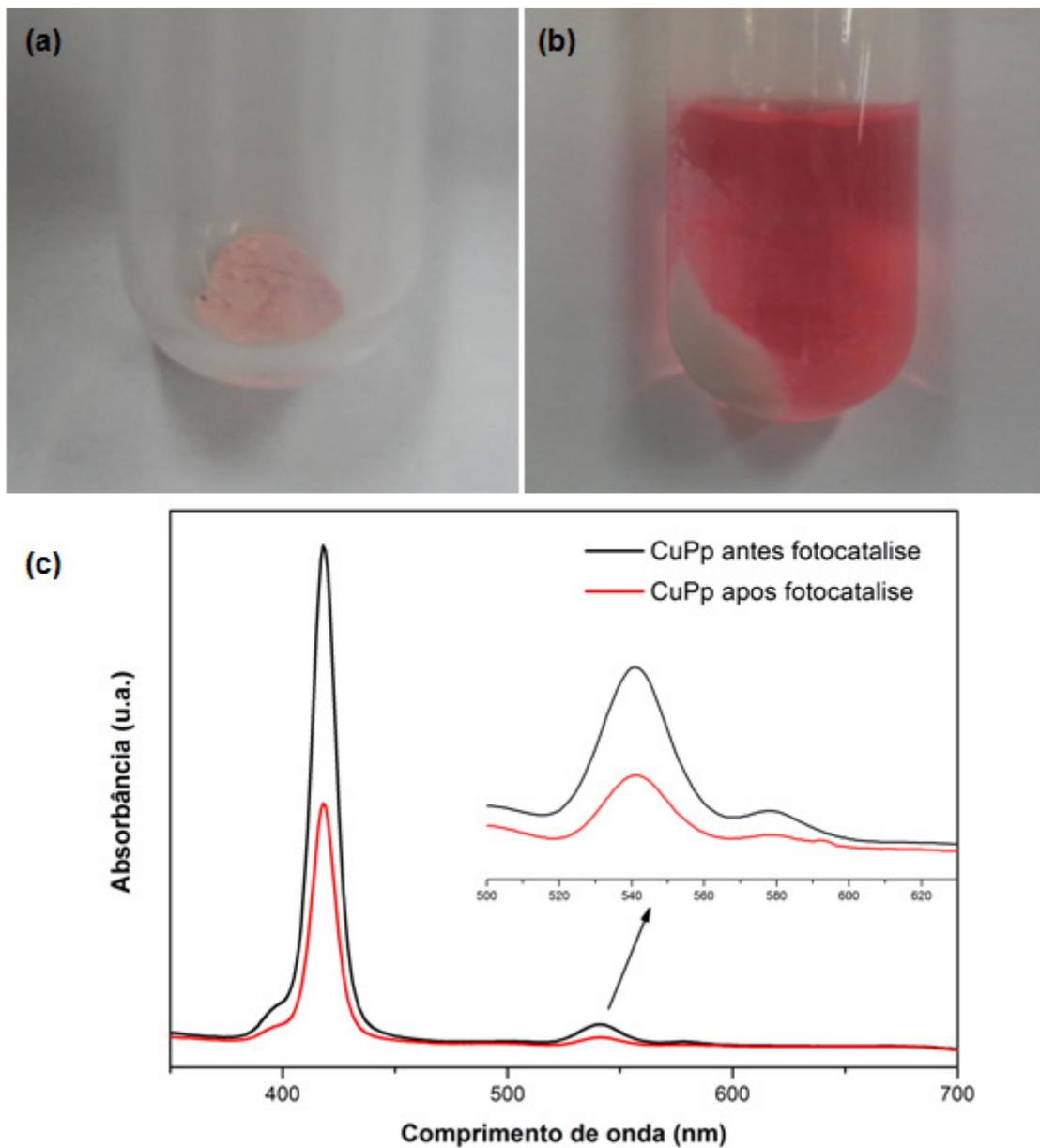


Fonte: Elaborado pelo Autor.

Para verificar a fotoestabilidade da porfirina CuPp no nanomaterial ZnO-CuPp após a fotocatalise sob irradiação de luz solar, foi realizada uma análise por espectroscopia UV-Vis através da adição de diclorometano à amostra coletada ao final do processo. Conforme apresentado na Figura 35, foi possível observar que a estrutura da porfirina derivada do LCC permaneceu inalterada após o processo fotocatalítico. Portanto, diante dos

resultados obtidos no presente trabalho, ficou comprovado que o nanomaterial ZnO-CuPp é um fotocatalisador eficiente e que pode ser efetivamente aplicado em processos de descontaminação ambiental, tais como a remoção de corantes tóxicos de efluentes.

Figura 35 - Nanomaterial ZnO-CuPp após fotocatalise sob irradiação de luz Solar (a), CuPp após adição de diclorometano ao nanomaterial coletado (b) e Espectros UV-Vis da CuPp (c).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

No que se refere ao mecanismo de fotosensibilização de semicondutores, muitos autores tem reportado na literatura (ZHAO et al., 2017; DEVI et al., 2016; YU et al., 2014) e

indicado substituintes periféricos polares nas porfirinas aplicadas em tais sistemas como os responsáveis por uma interação eletrônica mais significativa com o suporte semiconductor, e conseqüentemente, promovendo uma melhor performance fotocatalítica.

No entanto, no presente estudo, verificou-se que a funcionalização de semicondutores com porfirinas com grupos apolares nos substituintes laterais ao macrociclo também podem atuar efetivamente nos processos fotocatalíticos.

De todo modo, verificou-se uma aplicação prática de um subproduto industrial como o LCC na obtenção de nanomateriais capazes de eliminar compostos orgânicos tóxicos de águas residuais, contribuindo para a conservação dos recursos naturais, sobretudo a água, e minimizando o impacto sobre o meio ambiente.

5 CONCLUSÕES

Novos nanomateriais fotoativos derivados do LCC foram sintetizados com sucesso, seguindo a abordagem de impregnação do óxido semiconductor. Os nanomateriais foram caracterizados sistematicamente indicando que os mesmos podem absorver luz visível quando comparados com ZnO puro, apresentaram tamanho nanométrico, além de boa capacidade de reduzir a recombinação das cargas fotogeradas, revelada pelos espectros de luminescência. Todas estas características são de grande importância para aplicações fotocatalíticas.

Além disso, foi verificado nas análises da atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível, que os nanomateriais ZnO-H₂Pp e ZnO-CuPp foram mais eficientes que o ZnO puro, indicando que a fotosensibilização das *meso*-porfirinas H₂Pp e CuPp na superfície das nanoestruturas do ZnO melhora a fotodegradação, com destaque para o efeito positivo do cobre no centro porfirínico. No entanto, verificou-se que os nanomateriais ZnO-H₂PA e ZnO-CuPA apresentaram atividade fotocatalítica inferior ao ZnO, comportamento possivelmente associado ao padrão de agregação π - π dessas porfirinas na superfície do óxido, provocando uma diminuição na transferência de elétrons na interface porfirina/semiconductor.

A análise do processo de fotodegradação da Rodamina B promovido pela luz solar permitiu estabelecer o efeito positivo do aumento da intensidade da luz incidente no sistema, bem como a influência do componente UV na atividade fotocatalítica das amostras. Sob estas condições, a presença das *meso*-porfirinas com arranjo simétrico H₂Pp e CuPp é importante para melhorar a fotoatividade, devido ao efeito sinérgico das porfirinas que coletam a luz visível e do ZnO que coleta a luz UV da radiação solar, produzindo mais espécies reativas que degradam a Rodamina B.

Assim, os resultados demonstraram a efetividade fotocatalítica dos nanomateriais oriundos da biomassa obtidos neste trabalho. Deste modo, a obtenção e o uso de fotocatalisadores alternativos como esses que fazem uso da fotocatalise induzida por luz solar, são importantes para a conservação do meio ambiente e devem ser encorajados.

PERSPECTIVAS

Os novos nanomateriais oriundos de biomassa regional obtidos neste trabalho representam uma alternativa interessante de uso do LCC e demonstraram uma boa efetividade fotocatalítica na degradação de poluentes ambientais. Nesse sentido, como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros, propõe-se o desenvolvimento de novas pesquisas para investigar a aplicação destes materiais na degradação de outros tipos de poluentes amplamente utilizados e tóxicos, tais como os pesticidas. Além disso, é possível investigar os possíveis intermediários da fotodegradação da Rodamina B, o efeito de outros metais incorporados ao centro das porfirinas, bem como modificar o óxido semiconductor utilizado ou a morfologia do mesmo. Ademais, o desenvolvimento de novos trabalhos utilizando outros tipos de biomassa na produção de novos fotocatalisadores para fotocatalise induzida por luz solar é extremamente importante para o desenvolvimento sustentável da sociedade.

REFERÊNCIAS

- ADNAN, M. A. M.; JULKAPLI, N. M.; HAMID, S. B. A. Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation. **Rev Inorg Chem**, v. 36(2), p. 77–104, 2016.
- AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 144-157, 2012.
- AKIR, S.; BARRAS, A.; COFFINIER, Y.; BOUOUDINA, M.; BOUKHERROUB, R.; OMRANI, A. D. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. **Ceramics International**, v. 42, p. 10259–10265, 2016.
- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. 2016. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes>>. Acesso em: 18 fev. 2018.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS). **Green Chemistry Principle #7 Use of Renewable Feedstocks**. 2014. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-greenchemistry/principles/green-chemistry-principle--7.html>>. Acesso em: 01 set. 2016.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N.; Green Chemistry: Principles and Practice. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 301–312, 2010.
- ATLAS BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR. Pereira, E. B.; Martins, F. R.; Gonçalves, A. R.; Costa, R. S.; Lima, F. J. L.; Rütger, R.; Abreu, S. L.; Tiepolo, G. M.; Pereira, S. V.; Souza, J. G.. 2ª Ed. São José dos Campos: INPE, 2017. Disponível em: <http://ftp.cptec.inpe.br/labren/publ/livros/Atlas_Brasileiro_Energia_Solar_2a_Edicao.pdf> Acesso em: 18 fev. 2018.
- ATTANASI, O.A.; DEL SOLE, R.; FILIPPONE, P.; MAZZETTO, S.E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G. Synthesis of novel lipophilic porphyrin-cardanol derivatives. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v. 8, p. 1276–1284, 2004.
- AUWÄRTER, W.; ÉCIJA, D.; KLAPPENBERGER, F.; BARTH, J. V. Porphyrins at interfaces. **Nature chemistry**, v. 7, p. 105–120, 2015.
- BA-ABBAD, M. M.; TAKRIFF, M. S.; KADHUM, A. A. H.; MOHAMAD, A. B.; BENAMOR, A.; MOHAMMAD, A. W. Solar photocatalytic degradation of 2-chlorophenol with ZnO nanoparticles: Optimisation with D-optimal design and study of intermediate mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 2804–2819, 2016.
- BARBOSA, L. C. A.; **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. (3ª reimpressão). Viçosa: Ed. UFV, 2013.

BARUAH, S.; DUTTA, J.; Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review. **Environ Chem Lett**, v. 7, p. 191–204, 2009.

BERTINI, I.; LUCHINAT, C.; PARIGI, G.; PIERATTELLI, R. NMR Spectroscopy of Paramagnetic Metalloproteins. **ChemBioChem**, v. 6, p. 1536–1549, 2005.

BHATIA, V.; MALEKSHOAR, G.; DHIR, A.; RAY, A. K. Enhanced photocatalytic degradation of atenolol using graphene TiO₂ composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 182–187, 2017.

BIESAGA, M.; PYRZYNSKA, K.; TROJANOWICZ, M.; Porphyrins in analytical chemistry. A review. **Talanta**, v. 51, p. 209–224, 2000.

BIOMASS RESEARCH AND DEVELOPMENT INITIATIVE (BRDI). **Vision for bioenergy and biobased products in the united states - Bioeconomy for a Sustainable Future**. 2006. Disponível em: <https://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/final_2006_vision.pdf>. Acesso em: 01 set. 2016.

BLOISE, E.; BECERRA-HERRERA, M.; MELE, G.; SAYAGO, A.; CARBONE, L.; D'ACCOLTI, L.; MAZZETTO, S. E.; VASAPOLLO, G. Sustainable Preparation of Cardanol-Based Nanocarriers with Embedded Natural Phenolic Compounds. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 2, p. 1299–1304, 2014.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 76, p. 1393–1421, 2017.

BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

BRASIL, Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação, Divisão de Satélites e Sistemas Ambientais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (DSA/INPE). **Índice Ultravioleta**. 2016. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 03 ago. 2016.

BRAYNER, R.; DAHOUMANE, S. A.; YEPREMIAN, C.; DJEDIAT, C.; MEYER, M.; COUTE, A.; FIEVET, F. ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies. **Langmuir**, v. 26(9), p. 6522–6528, 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Química Verde no Brasil: 2010-2030**, Brasília, 2010.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B.K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 269–278, 2004.

CHARISIADIS, A.; NIKOLAOU, V.; KARIKIS, K.; GIATAGANA, C.; CHALEPLI, K.; LADOMENOU, K.; BISWAS, S.; SHARMA, G. D.; COUTSOLELOS, A. G. Two new

bulky substituted Zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs. *New J. Chem.*, v. 40, p. 5930-5941, 2016.

CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, p. 4206–4219, 2010.

CHEN, T.; YU, S.; FANG, X.; HUANG, H.; LI, L.; WANG, X.; WANG, H. Enhanced photocatalytic activity of C@ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property. *Applied Surface Science*, v. 389, p. 303–310, 2016.

CHENG, R.; CHEN, P.; LOVELL, T.; LIU, T.; NOODLEMAN, L.; CASE, D. A. Symmetry and Bonding in Metalloporphyrins. A Modern Implementation for the Bonding Analyses of Five- and Six-Coordinate High-Spin Iron(III)-Porphyrin Complexes through Density Functional Calculation and NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 6774-6783, 2003.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; CHRIS SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, p. 2997- 3027, 2010.

CHUNMEI LI, C.; AHMED, T.; MA, M.; EDVINSSON, T.; ZHU, J. A facile approach to ZnO/CdS nanoarrays and their photocatalytic and photoelectrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 138-139, p. 175–183, 2013.

CLEMENTE, C. S.; RIBEIRO, V. G. P.; SOUSA, J. E. A.; MAIA, F. J. N.; BARRETO, A. C. H.; ANDRADE, N. F.; DENARDIN, J. C.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem. *J Nanopart Res*, v. 15, p.1739-1749, 2013.

CONAB. **Conjuntura mensal Castanha de Caju - Setembro 2017**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_10_17_10_28_37_conjuntura_castanha_de_caju_5_-_setembro_de_2017.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2017.

COSTA JUNIOR, A. E.; MOTA, J. P. F.; PONTES, S. M. A.; MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; FECHINE, P. B. A.; BOHN, F.; SALES, A. J. M.; SOMBRA, A. S. B.; CARBONE, L.; MELE, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. A self-assembly of graphene oxide@Fe₃O₄/metallo-phthalocyanine nanohybrid materials: synthesis, characterization, dielectric and thermal properties. *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 16, p. 9546-9557, 2017.

DABROWSKI, J. M.; PUCELIK, B.; REGIEL-FUTYRA, A.; BRINDELL, M.; MAZURYK, O.; KYZIOL, A.; STOCHEL, G.; MACYK, W.; ARNAUT, L. G. Engineering of relevant photodynamic processes through structural modifications of metallotetrapyrrolic photosensitizers. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 325, p. 67– 101, 2016.

DEVI, L. G.; ARUNAKUMARI, M. L.; ANITHA, B. G.; SHYAMALA, R.; POORNIMA, G. Photocatalytic evaluation of Hemin (chloro(protoporphyrinato)iron(III)) anchored ZnO hetero-aggregate system under UV/solar light irradiation: A surface modification method. *Surf. Interfaces*, v. 1–3, p. 52–58, 2016.

DONG, S.; FENG, J.; FAN, M.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J.; SUN, J. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light responsive photocatalysts: a review. **RSC Adv.**, v. 5, p. 14610–14630, 2015.

DUAN, M.; LI, J.; MELE, G.; WANG, C.; LU, X.; VASAPOLLO, G.; ZHANG, F.; Photocatalytic Activity of Novel Tin Porphyrin/TiO₂ Based Composites. **J. Phys. Chem. C.**, v. 114, p. 7857–7862, 2010.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** Artiliber Editora, 2006.

FAOSTAT. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Production quantities of Cashew nuts, with shell by country - Average 1994 - 2016.** Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

FERNÁNDEZ, J. A.; SUAN, A.; RAMÍREZ, J. C.; ROBLES, J.; SALCEDO, J. C.; PEDROZA, A. M.; DAZA, C. E. Treatment of real wastewater with TiO₂-films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2848–2856, 2016.

FERREIRA, L. F. V.; FERREIRA, D. P.; OLIVEIRA, A. S.; BOSCENCU, R.; SOCOTEANU, R.; ILIE, M.; CONSTANTIN, C.; NEAGU, M. Synthesis, photophysical and cytotoxicity evaluation of A₃B type mesoporphyrinic compounds. **Dyes and Pigments**, v. 95, p. 296–303, 2012.

GAO, M-Y.; CHRZANOWSKI, M.; MA, S. Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 5841–5866, 2014.

GASIOROWSKI, J.; POOTRAKULCHOTE, N.; REANPRAYOON, C.; JAISABUY, K.; VANALABHPATANA, P.; SARICIFTCI, N. S.; THAMYONGKIT, P. Porphyrin containing lipophilic amide groups as a photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **RSC Adv.**, v. 5, p. 72900–72906, 2015.

GAWANDE, M. B.; BONIFACIO, V. D. B.; LUQUE, R.; BRANCO, P. S.; VARMA, R. S. Solvent-Free and Catalysts-Free Chemistry: A Benign Pathway to Sustainability. **ChemSusChem**, v. 7, p. 24–44, 2014.

GIOVANELLI, L.; LEE, H. L.; LACAZE-DUFAURE, C.; KOUDIA, M.; CLAIR, S.; LIN, Y. P.; KSARI, Y.; THEMLIN, J. M.; ABEL, M.; CAFOLLA, A. A. Electronic structure of tetra(4-aminophenyl)porphyrin studied by photoemission, UV–Vis spectroscopy and density functional theory. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 218, p. 40–45, 2017.

GIOVANNETTI, R. **The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins.** Macro To Nano Spectroscopy, Dr. Jamal Uddin (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/38797. 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/macro-to-nano-spectroscopy/the-use-of-spectrophotometry-uv-vis-for-the-study-of-porphyrins>>. Acesso em: 06 set. 2016.

- GOLDBERG, P. K.; PUNDSACK, T. J.; SPLAN, K. E. Photophysical Investigation of Neutral and Diprotonated Free-Base Bis(Arylethynyl)porphyrins. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, p, 10452–10460, 2011.
- GOUTERMAN, M.; Spectra of porphyrins. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 6, p. 138-163, 1961.
- GUO, Z.; ZHANG, J.; LIU, H. Ultra-high Rhodamine B adsorption capacities from an aqueous solution by activated carbon derived from Phragmites australis doped with organic acid by phosphoric acid activation. **RSC Adv.**, v. 6, p. 40818–40827, 2016.
- HA, J.H.; YOO, S. I.; JUNG, G. Y.; PAENG, I. R.; KIM, Y-R. Substitution effect of hydroxyl group on photophysical properties of tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and germanium(IV) tetraphenylporphyrin dichloride (Ge(IV)TPPCl₂). **Journal of Molecular Structure**, v. 606, p. 189-195, 2002.
- HA, T. T.; CANH, T. D.; VIET TUYEN, N. V. A Quick Process for Synthesis of ZnO Nanoparticles with the Aid of Microwave Irradiation. **ISRN Nanotechnology**, v. 2013, Article ID 497873, 7 pages, 2013.
- HALDER, S.; BHAVANA, P.; Conformational and regioselective aspects on the photodegradation of organic pollutants by TiO₂ composites of derivatives of mesotetrathien-2-ylporphyrin. **Journal of Molecular Structure**, v. 1120, p. 62-69, 2016.
- HASSAN, H. S.; ELKADY, M. F.; EL-SHAZLY, A. H. BAMUFLEH, H.S. Formulation of Synthesized Zinc Oxide Nanopowder into Hybrid Beads for Dye Separation. **J. Nanomater.**, v. 2014, p. 1-14, 2014.
- HE, X.; XIA, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, M.; SHEN, T. Comparative study of photophysical properties of isomeric tetrapyridyl- and tetra-(*N*-hexadecylpyridiniumyl) porphyrins. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 873–880, 1999.
- HERNANDEZ, S.; HIDALGO, D.; SACCO, A.; CHIODONI, A.; LAMBERTI, A.; CAUDA, V.; TRESSO, E.; SARACCO, G. Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO₂ and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 7775-7786, 2015.
- HIGASHINO, T.; KAWAMOTO, K.; SUGIURA, K.; FUJIMORI, Y.; TSUJI, Y.; KUROTOBI, K.; ITO, S.; IMAHORI, H. Effects of Bulky Substituents of Push–Pull Porphyrins on Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 8, p. 15379–15390, 2016.
- HIROMITSU, I.; KAWAMI, A.; TANAKA, S.; MORITO, S.; SASAI, R.; IKEUE, T.; FUJITA, Y.; HANDA, M. Luminescence of tetraphenylporphyrin by an energy transfer from photoexcited ZnO nanoparticle. **Chemical Physics Letters**, v. 501, p. 385–389, 2011.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G.; Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Rep. Prog. Phys.**, v. 72, p. 126501-126530, 2009.
- KAR, P.; SARDAR, S.; ALAROUSU, E.; SUN, J.; SEDDIGI, Z. S.; AHMED, S. A.; DANISH, E. Y.; MOHAMMED, O. F.; PAL, S. K. Impact of Metal Ions in Porphyrin-Based

Applied Materials for Visible-Light Photocatalysis: Key Information from Ultrafast Electronic Spectroscopy. **Chem. Eur. J.**, v. 20, p. 10475 – 10483, 2014.

KOIFMAN, O. I.; AGEEVA, T. A. Common Approaches to the Synthesis of Tetrapyrrole Macroheterocyclic Compounds: Promising Materials for Photovoltaic Devices. **Polymer Science**, Ser. C, Vol. 56, p. 84–103, 2014.

KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; SOMBRA, V. G.; FEITOSA, J. P. A.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 92, p. 189-200, 2016.

KUMAR, S. G.; KOTESWARA RAO, K. S. R. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. **RSC Adv.**, v. 5, p. 3306–3351, 2015.

LA, D. D.; RANANAWARE, A.; SALIMIMARAND, M.; BHOSALE, S. V. Well-dispersed assembled porphyrin nanorods on graphene for the enhanced photocatalytic performance. **ChemistrySelect**, v. 1, p. 4430–4434, 2016.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LI, F.; WU, J.; QIN, Q.; LI, Z.; HUANG, X. Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures. **Powder Technology**, v. 198, p. 267–274, 2010.

LI, J.; ZHANG, J. Z. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 3015–3041, 2009.

LI, X.; CHENG, Y.; KANG, S.; MU, J. Preparation and enhanced visible light-driven catalytic activity of ZnO microrods sensitized by porphyrin heteroaggregate. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6705–6709, 2010.

LI, X.; XU, W.; ITOH, T.; IKEHATA, A.; ZHAO, B.; LI, B.; OZAKI, Y. Effects of a central metal on the organization of 5,10,15,20-tetra-(p-chlorophenyl)-rare earth porphyrin hydroxyl compound at the air/water interface and in Langmuir–Blodgett films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 582–592, 2005.

LIQIANG, J.; YICHUN, Q.; BAIQI, W.; SHUDAN, L.; BAOJIANG, J.; LIBIN, Y.; WEI, F.; HONGGANG, F.; JIAZHONG, S. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 1773–1787, 2006.

LIU, X.; YU, M.; ZHANG, Z.; ZHAO, X.; LI, J. Solvothermal preparation of copper(II) porphyrinsensitized mesoporous TiO₂ composites: enhanced photocatalytic activity and stability in degradation of 4-nitrophenol. **Res Chem Intermed**, v. 42, p. 5197–5208, 2016.

- LIU, Y.; GUO, H.; ZHANG, Y.; TANG, W.; CHENG, X.; LIU, H. Activation of peroxymonosulfate by BiVO₄ under visible light for degradation of Rhodamine B. **Chemical Physics Letters**, v. 653, p. 101–107, 2016.
- LU, X-F.; SUN, W-J.; LI, J.; XU, W-X.; ZHANG, F-X. Spectroscopic investigations on the simulated solar light induced photodegradation of 4-nitrophenol by using three novel copper(II) porphyrin–TiO₂ photocatalysts. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 111, p. 161–168, 2013.
- MAIA, F. J. N.; RIBEIRO, F. W. P.; RANGEL, J. H. G.; LOMONACO, D.; LUNA, F. M. T.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; MAZZETTO, S. E. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 281–286, 2015.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial; **Quim. Nova**, v. 32, No. 3, p. 732-741, 2009.
- MELE, G.; DEL SOLE, R.; VASAPOLLO, G.; GARCIA-LOPEZ, E.; PALMISANO, L.; MAZZETTO, S. E.; ATTANASI, O. A.; FILIPPONE, P.; Polycrystalline TiO₂ impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. **Green Chemistry**, v. 6, p. 604–608, 2004.
- MILOT, R. L.; MOORE, G. F.; CRABTREE, R. H.; BRUDVIG, G. W. Schmuttenmaer, C.A.; Electron Injection Dynamics from Photoexcited Porphyrin Dyes into SnO₂ and TiO₂ Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 21662–21670, 2013.
- MOGHIMI, N.; RAHSEPAR, F. R.; LEUNG, K.T. Supported binary hybrid nanomaterials and their applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 320-321, p. 82–99, 2016.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, No. 8, p. 2181-2190, 2009.
- MUSSELMAN, R. L.; LARSEN, R. W.; HOFFMAN, B. M. Electronic spectra of porphyrins in the solid state: Newly observed transitions, collective and structural effects, and protein-mimicking environments. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, p. 369– 380, 2013.
- NAMUANGRUK, S.; SIRITHIP, K.; RATTANATWAN, R.; KEAWIN, T.; KUNGWAN, N.; SUDYODSUK, T.; PROMARAK, V.; SURAKHOT, Y.; JUNGSUTTIWONG, S. Theoretical investigation of the charge-transfer properties in different meso-linked zinc porphyrins for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Dalton Trans.**, v. 43, p. 9166–9176, 2014.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Imprensa Universitária (UFC), 2014. 256 p.
- NGAOJAMPA, C.; NAMUANGRUK, S.; SURAKHOT, Y.; PROMARAK, V.; JUNGSUTTIWONG, S.; KUNGWAN, N. Influence of phenyl-attached substituents on the

vibrational and electronic spectra of meso-tetraphenylporphyrin: A DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1062, p. 1–10, 2015.

NURLAELA, E.; SHINAGAWA, T.; QURESHI, M.; DHAWALE, D. S.; TAKANABE, K. Temperature Dependence of Electrocatalytic and Photocatalytic Oxygen Evolution Reaction Rates Using NiFe Oxide. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 1713–1722, 2016.

PALUMMO, M.; HOGAN, C.; SOTTILE, F.; BAGALÁ, P.; RUBIO, A. *Ab initio* electronic and optical spectra of free-base porphyrins: The role of electronic correlation. **J. Chem. Phys.**, v. 131, p. 084102 (1-7), 2009.

PAULA PESSOA, P. F. A.; LEITE, L. A. S. Desempenho do agronegócio caju brasileiro. In: ARAÚJO, J.P.P. de (Ed.). **Agronegócio caju: práticas e inovações**. Brasília, DF: Embrapa, 2013. parte 1, cap. 1, p.19-39. Disponível em: < <http://ceinfo.cnpat.embrapa.br/artigo.php?op=1&i=1&si=41&ar=4127>>. Acesso em: 03 set. 2016.

PENON, O.; MARÍN, M. J.; AMABILINO, D. B.; RUSSELL, D. A.; PÉREZ-GARCÍA, L. Iron oxide nanoparticles functionalized with novel hydrophobic and hydrophilic porphyrins as potential agents for photodynamic therapy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 154–165, 2016.

PEPONI, L.; PUGLIA, D.; TORRE, L.; VALENTINI, L.; KENNY, J. M. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering R.**, v. 85, p. 1–46, 2014.

PICCHAT, P. **Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications**. 1st ed, WILEY-VCH, Germany, 2013. 438p.

PINTO, V. H. A.; REBOUCAS, J. S.; UCOSKI, G. M.; FARIA, E. H.; FERREIRA, B. F.; GIL, R. A. S. S.; NAKAGAKI, S. Mn porphyrins immobilized on non-modified and chloropropyl-functionalized mesoporous silica SBA-15 as catalysts for cyclohexane oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 9–20, 2016.

QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, p. 3931–3946, 2013.

RABBANI, M.; HEIDARI-GOLAFZANI, M.; RAHIMI, R. Synthesis of TCPP/ZnFe₂O₄@ZnO nanohollow sphere composite for degradation of methylene blue and 4-nitrophenol under visible light. **Mater. Chem. Phys.**, v. 179, p. 35–41, 2016.

RACKAUSKAS, S.; KLIMOVA, O.; JIANG, H.; NIKITENKO, A.; CHERNENKO, K. A.; SHANDAKOV, S. D.; KAUPPINEN, E. I.; TOLOCHKO, O. V.; NASIBULIN, A. G. A Novel Method for Continuous Synthesis of ZnO Tetrapods. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, p. 16366–16373, 2015.

RAHIMI, R.; YAGHOUBI-BERIJANI, M.; ZARGARI, S.; RABBANI, M. Shariatinia, S.; SnTCPP-modified ZnO nanorods prepared via a simple co-precipitation method: application as a new photocatalyst for photodegradation and photoreduction processes. **Res Chem Intermed**, v. 42, p. 4697–4714, 2016.

RAJALAKSHMI, S.; PITCHAIMUTHU, S.; KANNAN, N.; VELUSAMY, P. Enhanced photocatalytic activity of metal oxides/b-cyclodextrin nanocomposites for decoloration of Rhodamine B dye under solar light irradiation. **Appl Water Sci**, v. 7, p. 115-127, 2017.

RAOUFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932-937, 2013.

REGULACIO, M. D.; HAN, M-Y. Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. **Acc.Chem.Res.**, v. 49, p. 511-519, 2016.

RICHERT, S.; CREMERS, J.; ANDERSON, H. L.; AND CHRISTIANE R. TIMMEL, C. R. Exploring template-bound dinuclear copper porphyrin nanorings by EPR spectroscopy. **Chemical Science**, v. 7, p. 6952-6960, 2016.

RIBEIRO, V. G. P. **Obtenção e caracterização de nanossistemas magnéticos derivados do LCC**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SAIEN, J.; MESGARI, Z. Highly efficient visible-light photocatalyst of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles sensitized by hematoporphyrin. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 414, p. 108-115, 2016.

SALGADO, B. C. B.; VALENTINI, A. Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7 (6), p. 2291-2310, 2015.

SANCHEZ, F. A. L. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) - Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SANDRINO, B.; CLEMENTE, C. S.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; RIBEIRO, F. W. P.; PAVINATTO, F. J.; MAZZETTO, S. E.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; PESSOA, C. A.; WOHNATH, K. Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir-Blodgett films applied for sensing. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 425, p. 68-75, 2013.

SARDAR, S.; KAR, P.; REMITA, H.; LIU, B.; LEMMENS, P.; PAL, S. K.; GHOSH, S. Enhanced Charge Separation and FRET at Heterojunctions between Semiconductor Nanoparticles and Conducting Polymer Nanofibers for Efficient Solar Light Harvesting. **Scientific Reports**, v. 5, p. 17313-17327, 2015.

SARDAR, S.; SARKAR, S.; MYINT, M.T.Z.; AL-HARTHI, S.; DUTTA, J.; PAL, S.K. Role of central metal ions in hematoporphyrin functionalized titania in solar energy conversion dynamics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 18562-18570, 2013.

SARKAR, S.; MAKHAL, A.; BORA, T.; LAKHSMAN, K.; ACHINTYA SINGHA, A.; DUTTA, J.; PAL, S. K. Hematoporphyrin-ZnO Nanohybrids: Twin Applications in Efficient Visible-Light Photocatalysis and Dye-Sensitized Solar Cells. **Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, p. 7027-7035, 2012.

SASI, R.; SAROJAM, S.; DEVAKI, S. J. High Performing Biobased Ionic Liquid Crystal Electrolytes for Supercapacitors. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 4, p. 3535–3543, 2016.

SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. **Materials today**, v. 10, p. 40-48, 2007.

SCHOONHEYDT, R. A. UV-VIS-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts. **Chem.Soc.Rev.**, v. 39, p. 5051–5066, 2010.

SECCO, M. R. **Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SENIGE, M. O.; RYAN, A. A.; LETCHFORD, K. A.; MACGOWAN, S. A.; MIELKE, T. Chlorophylls, Symmetry, Chirality, and Photosynthesis. **Symmetry**, v. 6(3), p. 781-843, 2014.

SENTHILKUMAR, S.; HARIHARAN, R.; SUGANTHI, A.; ASHOKKUMAR, M.; RAJARAJAN, M.; PITCHUMANI, K. Synergistic photodynamic action of ZnO nanomaterials encapsulated meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphyrin. **Powder Technology**, v. 237, p. 497–505, 2013.

SHELDON, R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 1437–1451, 2012.

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chem.**, v. 16, p. 950-963, 2014.

SHUKLA, S.; MAHATA, A.; PATHAK, B.; LOCHAB, B. Cardanol benzoxazines – interplay of oxazine functionality (mono to tetra) and properties. **RSC Adv.**, v. 5, p. 78071–78080, 2015.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; PILAR FERNANDEZ-IBANEZ, P.; DI SOMMA, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 90–123, 2015.

SU, X.; LI, J.; ZHANG, Z.; YU, M.; YUAN, L. Cu(II) porphyrins modified TiO₂ photocatalysts: Accumulated patterns of Cu(II) porphyrin molecules on the surface of TiO₂ and influence on photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 626, p. 252–259, 2015.

SUBRAMANIAN, N.; AL GHAFERI, A. An amino acid-based swift synthesis of zinc oxide nanostructures. **RSC Adv.**, v. 4, p. 4371–4378, 2014.

SUDRAJAT, H.; BABEL, S. Comparison and mechanism of photocatalytic activities of N-ZnO and N-ZrO₂ for the degradation of rhodamine 6G. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 10177–10188, 2016.

SUN, S.; CHANG, X.; LI, X.; LI, Z.; Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, p. 5197–5203, 2013.

SUN, W. J.; LI, J.; MELE, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, F. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by surface modification of ZnO with copper (II) porphyrin under both UV–vis and visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 366, p. 84–91, 2013.

SWAMY, S. K. K.; KARCZMARSKA, A.; MAKOWSKA-JANUSIK, M.; KASSIBA, A.; DITTMER, J. Solid-State NMR Correlation Experiments and Distance Measurements in Paramagnetic Metalorganics Exemplified by Cu-Cyclam. **ChemPhysChem**, v. 14, p. 1864 – 1870, 2013.

SZEKELY, G.; GIL, M.; SELLERGRÉN, B.; HEGGIE, W.; FERREIRA, F. C. Environmental and economic analysis for selection and engineering sustainable API decontamination processes. **Green Chemistry**, v. 15, p. 210–225, 2013.

TANG, G.; WEN, Y.; PANG, A.; ZENG, D.; ZHANG, Y.; TIAN, S.; SHAN, B.; XIE, C. The atomic origin of high catalytic activity of ZnO nanotetrapods for decomposition of ammonium perchlorate. **CrystEngComm**, v. 16, p. 570–574, 2014.

TONG, H.; OUYANG, S.; BI, Y.; UMEZAWA, N.; OSHIKIRI, M.; YE, J. Nanophotocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. **Adv. Mater.**, v.24, p. 229–251, 2012.

URBANI, M.; GRATZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K.; TORRES, T. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 12330–12396, 2014.

VACCARO, L.; LANARI, D.; MARROCCHI, A.; STRAPPAVECCIA, G. Flow approaches towards sustainability. **Green Chem.**, v. 16, p. 3680–3704, 2014.

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

VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A.; GNADE, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **J. Appl. Phys.**, v. 79 (10), p. 7983–7990, 1996.

VARGAS, E.; VARGAS, R.; NÚÑEZ, O. A TiO₂ surface modified with copper(II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt as a catalyst during photoinduced dichlorvos mineralization by visible solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 8–14, 2014.

VERMA, S.; GHOSH, H. N. Exciton Energy and Charge Transfer in Porphyrin Aggregate/Semiconductor (TiO₂) Composites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p. 1877–1884, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, G. V.; AHAMED, M. B. Enhanced energy transfer between Co-dopants Pyronin-Y and Thionine incorporated into modified polymethyl methacrylate with

addition of ZnO nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 158, p. 43–48, 2016.

VOIRIN, C.; CAILLOL, S.; SADAVARTE, N. V.; TAWADE, B. V.; BOUTEVIN, B.; WADGAONKAR, P. P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. **Polym. Chem.**, v. 5, p. 3142–3162, 2014.

WANG, C.; LI, J.; MELE, G.; YANG, G.; ZHANG, F.; PALMISANO, L.; VASAPOLLO, G. Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO₂ photocatalysts under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, p. 218–226, 2007.

WANG, Y.; LI, X.; LIU, B.; WU, W.; ZHU, W.; XIE, Y. Porphyrins bearing long alkoxy chains and carbazole for dye-sensitized solar cells: tuning cell performance through an ethynylene bridge. **RSC Adv.**, v. 3, p. 14780–14790, 2013.

WEI, M.; WAN, J.; HU, Z.; PENG, Z.; WANG, B.; Photoinduced interfacial charge transfer and photocatalytic behavior of TiO₂ nanotubes sensitized by copper (II) meso-tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 27, p. 4026–4034, 2016.

WEI, M.; WAN, J.; HU, Z.; PENG, Z.; WANG, B. Enhanced photocatalytic degradation activity over TiO₂ nanotubes co-sensitized by reduced graphene oxide and copper(II)meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 149–158, 2016.

WU, W.; XIAO, X.; ZHANG, S.; REN, F.; JIANG, C. Facile method to synthesize magnetic iron oxides/TiO₂ hybrid nanoparticles and their photodegradation application of methylene blue. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p.533–548, 2011.

XU, Z.; MEI, Q.; HUA, Q.; TIAN, R.; WENG, J.; SHI, Y.; HUANG, W. Synthesis, characterization, energy transfer and photophysical properties of ethynyl bridge linked porphyrin–naphthalimide pentamer and its metal complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1094, p. 1–8, 2015.

YANG, G. C. C.; CHAN, S.; Photocatalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation. **J Nanopart Res**, v. 11, p. 221–230, 2009.

YANG, P.; SUN, H.; FAN, H.; SHI, B. Novel environmentally sustainable cardanol based plasticizers: synthesis and properties. **Polym Int.**, v. 65, p. 464–472, 2016.

YU, M.; LI, J.; SUN, W.; JIANG, M.; ZHANG, F. Preparation, characterization, and photocatalytic properties of composite materials of copper(II) porphyrin/TiO₂. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 5519–5528, 2014.

ZABARDASTI, A. **Molecular Interactions of Some Free Base Porphyrins with σ - and π -Acceptor Molecules, Molecular Interactions**, Prof. Aurelia Meghea (Ed.), InTech, 2012. DOI: 10.5772/35565. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/molecular-interactions/molecular-interactions-of-some-free-bases-porphyrins-with-sigma-and-pi-acceptor-molecules>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

ZAKAVI, S.; HOSEINI, S. The absorption and fluorescence emission spectra of meso-tetra(aryl)porphyrin dications with weak and strong carboxylic acids: a comparative study. **RSC Adv.**, v. 5, p. 106774–106786, 2015.

ZHANG, X.; QIN, J.; XUE, Y.; YU, P.; ZHANG, B.; WANG, L.; LIU, R. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. **Scientific Reports**, v. 4, n. 4596, p. 1-8, 2014.

ZHAO, X.; LIU, X.; YU, M.; WANG, C.; LI, J. The highly efficient and stable Cu, Co, Zn-porphyrin-TiO₂ photocatalysts with heterojunction by using fashioned one-step method. **Dyes Pigments**, v. 136, p. 648–656, 2017.

ZHENG, Y.; CHEN, C.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q.; WEI, K.; ZHU, J. Photocatalytic Activity of Ag/ZnO Heterostructure Nanocatalyst: Correlation between Structure and Property. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 10773–10777, 2008.

ZHOU, Y.; LIANG, X.; DAI, Z. Porphyrin-loaded nanoparticles for cancer theranostics. **Nanoscale**, v. 8, p. 12394-12405, 2016.

ZOLTAN, T.; ROSALES, M.C.; YADAROLA, C. Reactive oxygen species quantification and their correlation with the photocatalytic activity of TiO₂ (anatase and rutile) sensitized with asymmetric porphyrins. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3967–3980, 2016.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS DECORRENTES DA TESE:

RIBEIRO, V. G. P.; MARCELO, A. M. P.; DA SILVA, K. T.; DA SILVA, F. L. F.; MOTA, J. P. F.; DO NASCIMENTO, J. P. C.; SOMBRA, A. S. B.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E. New ZnO@Cardanol Porphyrin Composite Nanomaterials with Enhanced Photocatalytic Capability under Solar Light Irradiation. *Materials*, v. 10, 1114-1130, 2017.

RIBEIRO, V. G. P.; LIMA, N. M. A.; MOTA, J. P. F.; CLEMENTE, C. S.; GEHLEN, M. H.; MAZZETTO, S. E. Photophysical properties of porphyrins derived from biomass. (*Artigo Submetido*)

MOTA, J. P. F.; COSTA JÚNIOR, A. E.; **RIBEIRO, V. G. P.**; SAMPAIO, S. G.; LIMA, N. M. A.; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of New 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecylphenoxy)ethoxy] phenyl porphyrin and Their Ni, Co and Cu Complexes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28(6), p. 1063-1073, 2017.

MOTA, J. P. F.; **RIBEIRO, V. G. P.**; DA SILVA, F. L. F.; COSTA JUNIOR, A. E.; OLIVEIRA, D. R.; KOTZEBUE, L. R.V.; MELE, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Developing eco-friendly methods for purification of compounds derived from hydrogenated cardanol. *Separation Science and Technology*, v. 51, p. 2473-2483, 2016.

ARTIGOS DE TRABALHOS PARALELOS:

SILVA, F. E. F. ; **RIBEIRO, V.G.P.**; GRAMOSA, N. V. ; MAZZETTO, S. E. Temática Chás: Uma Contribuição para o Ensino de Nomenclatura dos Compostos Orgânicos. *Química nova na escola*, v. 39, p. 329-338, 2017.

ALMEIDA, M. O.; **RIBEIRO, V. G. P.**; ARRUDA, A. R. P.; MAIA, F. J. N.; MAZZETTO, S. E. The Effect of Contextualization and of Didactic Game on Learning of Organic Functions. *Revista Virtual de Química*, v.8, p.767 - 779, 2016.

CRUZ, A. A. C.; **RIBEIRO, V. G. P.**; LONGHINOTTI, E.; MAZZETTO, S. E. A Ciência Forense no Ensino de Química Através da Experimentação Investigativa e Lúdica. *Química Nova na Escola*, v.38, p.167 - 172, 2016.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS:

RIBEIRO, V. G. P.; SILVA, K. T.; LIMA, N. M. A.; MOTA, J. P. F.; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Obtaining of photoactive nanomaterial derived from cashew nut shell liquid (CNSL) for the removal of toxic pollutants from wastewater. In: **46th World Chemistry Congress - IUPAC**, São Paulo-SP, 2017.

SILVA, K. T.; **RIBEIRO, V. G. P.**; MAZZETTO, S. E. Síntese e caracterização de nanomateriais funcionalizados com macromoléculas derivadas de biomassa regional. XXXVI Encontro de Iniciação Científica dos **Encontros Universitários UFC**, Fortaleza-CE, 2017.

LIMA, N. M. A.; **RIBEIRO, V. G. P.**; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; CREMONA, M.; MAZZETTO, S. E. Synthesis and characterization of porphyrin derived of the cashew nut shell liquid (cnsl) for application in organic light emitting diode (OLED). In: **46th World Chemistry Congress - IUPAC**, São Paulo-SP, 2017.

AVILA, H. J. C.; LIMA, N. M. A.; **RIBEIRO, V. G. P.**; MARCHIORI, C.; MOTA, J. P. F.; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MAZZETTO, S. E.; CREMONA, M.; Porphyrins derived from Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) for OLED applications. In: **XVI Brazilian Materials Research Society Meeting - SBPMat**, Gramado-RS, 2017.

CANTANHEDE, W.; TEIXEIRA, K. S. N.; LUZ, R. A. S.; **RIBEIRO, V. G. P.**; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; Hybrid nanomaterial composed of cobalt prussian blue analogue and zinc oxide nanoparticles: structure, supramolecular arrangement and electrochemical properties. In: **XVI Brazilian Materials Research Society Meeting - SBPMat**, Campinas-SP, 2016.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHO:

RIBEIRO, V. G. P.; SILVA, K. T.; LIMA, N. M. A.; MOTA, J. P. F.; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Obtaining of photoactive nanomaterial derived from cashew nut shell liquid (CNSL) for the removal of toxic pollutants from wastewater. **40ª reunião anual da sociedade brasileira de química - SBQ** (In: 40th World Chemistry Congress - IUPAC), São Paulo-SP, 2017. (*Apresentação Oral*)

RIBEIRO, V. G. P.; SILVA, K. T.; LIMA, N. M. A.; MOTA, J. P. F.; SILVA, F. L. F.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Obtaining of photoactive nanomaterial derived from cashew nut shell liquid (CNSL) for the removal of toxic pollutants from wastewater. In: **46th World Chemistry Congress - IUPAC**, São Paulo-SP, 2017. (*Apresentação Pôster*)

PATENTES:

RIBEIRO, V.G.P.; SAMPAIO, S. G.; LIMA, N. M. A.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Célula Solar com ácido anacárdico extraído do líquido da casca da castanha de caju, 2017. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR20170191109. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Data de depósito: 06/09/2017.

DIA, M. M.; COSTA JUNIOR, A. E.; MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; **RIBEIRO, V.G.P.**; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Biopolímeros Compostos de Polissacarédeos e Derivados do Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC), 2017. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020170049264. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Data de depósito: 13/03/2017.

DIAS, M. M.; COSTA JUNIOR, A. E.; MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; **RIBEIRO, V.G.P.**; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Curativos a Base de Polímeros de Polissacarídeos e Lipídeos Fenólicos do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), 2017. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020170049272. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Data de depósito: 13/03/2017.

COSTA JUNIOR, A. E.; MOTA, J. P. F.; MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; **RIBEIRO, V.G.P.**; LIMA, N. M. A.; LOMONACO, DIEGO; MAZZETTO, S. E. Aplicação de Ftalocianina Proveniente do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), 2016. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020160302641. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Data de depósito: 22/12/2016.

SANTIAGO, V. R.; MAIA, F.J.N.; LOMONACO, D.; **RIBEIRO, V. G. P.**; FECHINE, P. B. A.; GIFFONY, P.; ARAUJO, T. G.; MAZZETTO, S.E. Uso de Compostos Naturais e quimicamente modificados derivados do Líquido da Casca da Castanha de Caju na Produção de Produtos para prevenção de escaras, 2016. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020160159822. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Data de depósito: 08/07/2016.

SAMPAIO, S. G.; MAIA, F. J. N.; LOMONACO, D.; ALMEIDA, M. O.; CLEMENTE, C. S.; **RIBEIRO, V. G. P.**; LIMA, N. M. A.; MAZZETTO, S. E. Célula Solar com derivados do líquido da casca da castanha de caju (LCC), 2016. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020160086990. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Data de depósito: 19/04/2016.