

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS BASEADOS EM  
MICROELETRÔNICA EMBARCADA PARA ESTUDOS AVANÇADOS DE  
NANOMATERIAIS: ESTUDOS FOTOQUÍMICOS E DE FORMAÇÃO DE  
COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES**

**ALFENAS/MG**

**2024**

**MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS BASEADOS EM  
MICROELETRÔNICA EMBARCADA PARA ESTUDOS AVANÇADOS DE  
NANOMATERIAIS: ESTUDOS FOTOQUÍMICOS E DE FORMAÇÃO DE  
COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso

**ALFENAS/MG**

**2024**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Central

Ferreira, Maurício Pereira.

Desenvolvimento de equipamentos baseados em microeletrônica embarcada para estudos avançados de nanomateriais: estudos fotoquímicos e de formação de complexos supramoleculares / Maurício Pereira Ferreira.  
- Alfenas, MG, 2024.

146 f. : il. -

Orientador(a): Luciano Sindra Virtuoso.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,  
Alfenas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. Fotoquímica. 2. Nanomateriais. 3. Fotorreatores. 4. Microbalança de cristal de quartzo. 5. Arduino. I. Virtuoso, Luciano Sindra, orient. II. Título.

**MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS BASEADOS EM  
MICROELETRÔNICA EMBARCADA PARA ESTUDOS AVANÇADOS DE  
NANOMATERIAIS: ESTUDOS FOTOQUÍMICOS E DE FORMAÇÃO DE  
COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 06 de dezembro de 2024

Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Documento assinado digitalmente  
LUCIANO SINDRA VIRTUOSO  
Data: 24/01/2025 13:04:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rita de Oliveira Sebastião  
Universidade Federal de Minas Gerais

Assinatura:

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Universidade Federal de Lavras

Assinatura:

Prof. Dr. Nilton César da Silva  
Universidade Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Assinatura:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Izabella Carneiro Bastos  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:

*Dedico essa Tese a Deus, a minha amada esposa Leopoldina  
Sacconi e ao meu filho Johann Ferreira, todos presentes em  
minha vida*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, à minha família, à minha querida esposa Leopoldina Ap. da Costa Sacconi Ferreira e ao meu filho Johann Estevão Sacconi Ferreira, sempre ao meu lado com amor e apoio constantes.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso, cuja orientação foi decisiva. Sua motivação incansável, questionamentos precisos e compromisso com a excelência foram fundamentais ao longo deste trabalho. Agradeço também ao Espaço Maker, da Agência de Inovação NidusLab da Universidade Federal de Alfenas, pelo suporte crucial com as impressoras 3D, que contribuíram significativamente para o desenvolvimento do projeto.

Agradeço profundamente à Profa. Dra. Yara Luiza Coelho, pelo apoio contínuo e pelas valiosas aulas, e ao Prof. Dr. Nelson Henrique Teixeira Lemes, pela orientação e dedicação ao longo do meu percurso acadêmico. Expresso também minha gratidão ao Prof. Dr. José Maurício Schneedorf Ferreira da Silva pela oportunidade de aprender e trabalhar com a Microbalança de Cristal de Quartzo, o que possibilitou a escrita de um capítulo de livro e contribuiu para o desenvolvimento desta tese. Meu sincero agradecimento ao Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva e à Profa. Dra. Ana Clarissa dos Santos Pires, ambos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela oportunidade de colaborar na elaboração de um capítulo de livro a ser publicado pela Springer Nature.

Um agradecimento especial ao Técnico de Eletrônica Rogério Souza Bernardes, por suas contribuições inestimáveis na Oficina de Eletrônica, e ao colega de doutorado Thalles Maranesi Pereira e ao Dr. Marcello Henrique da Silva Cavalcanti, pelo apoio constante no laboratório. Registro também meu reconhecimento aos discentes de IC do Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso — Pedro Augusto Tavares Chagas de Souza Oliveira, Mariana Sgarbi Gasques Munhoz, Maria Luiza Armelin e Ivan Assunção Murad Ramos — pela colaboração e empenho em várias etapas deste trabalho.

Expresso, ainda, minha gratidão aos membros da banca de qualificação, a Profa. Dra. Izabella Carneiro Bastos, da Universidade Federal de Alfenas, e ao Prof. Dr. Nilton César da Silva, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Campus Varginha. Suas sugestões e apontamentos foram extremamente pertinentes e valiosos para o aprimoramento desta pesquisa.

A todos vocês, manifesto meu profundo respeito e apreço.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

*Porque a sabedoria serve de defesa, como de defesa serve o dinheiro; mas a excelência do conhecimento é que a sabedoria dá vida ao seu possuidor.*

**(Bíblia Sagrada - Eclesiastes 7:12)**



## RESUMO

Esta pesquisa descreve o desenvolvimento de ferramentas essenciais para estudos em nanociência e síntese de nanomateriais, utilizando microeletrônica baseada em Arduino. Foram investigados dois tipos de sistemas: fotorreatores e uma microbalança de cristal de quartzo (QCM). O objetivo foi construir e validar fotorreatores de bancada com diversas funcionalidades, e uma bomba peristáltica com controle de fluxo, adaptando-a a uma QCM para estudos complexos em tempo real envolvendo nanomateriais e biomoléculas. Foram construídos dois fotorreatores de bancada: um Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) e um Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE), ambos baseados no uso de LEDs controlados por Arduino. O FMPM permite investigações simultâneas de reações fotoquímicas, com controle de parâmetros como pH, concentração, força iônica, ligantes de superfície, agitação, comprimento de onda, intensidade de irradiação, tempo e temperatura. O FTE foi desenvolvido para tubos de 15 mL, com controle da intensidade de irradiação e tempo de exposição. A caracterização de ambos foi realizada por actinometria química, com potências médias de 50,35 mW (FMPM) e 34 mW (FTE). Além disso, o FMPM foi utilizado com sucesso na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs), empregando agentes estabilizantes como citrato trissódico di-hidratado (TSC), polivinilpirrolidona (PVP) e poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (HSPEG-OCH<sub>3</sub>), conforme evidenciado pelos espectros de absorção. Estes resultados evidenciam a eficácia do fotorreator na síntese de nanomateriais, contribuindo significativamente para o avanço na produção de materiais com propriedades excepcionais. Além da síntese de AgNPs, ambos os fotorreatores foram aplicados com sucesso na fotodegradação do corante azul de metileno (MB), enquanto o FTE também foi utilizado na degradação de safranina t (ST) e rodamina b (RhB). Em paralelo, foi desenvolvida uma Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo (BPCF) controlado por Arduino para uso com a QCM, aprimorando sua aplicação em estudos interacionais complexos em tempo real entre nanomateriais e biomoléculas. O sistema QCM adaptado foi utilizado para investigar as interações entre nanopartículas de ouro e uma membrana artificial construída sobre o cristal de quartzo, destacando seu potencial para estudos detalhados de interação molecular.

Palavras-Chave: fotoquímica; nanomateriais; fotorreatores; microbalança de cristal de quartzo; eletrônica embarcada; Arduino.

## ABSTRACT

This research describes the development of essential tools for studies in nanoscience and nanomaterial synthesis, utilizing Arduino-based microelectronics. Two types of systems were investigated: photoreactors and a quartz crystal microbalance (QCM). The objective was to construct and validate benchtop photoreactors with diverse functionalities, along with a flow-controlled peristaltic pump adapted to a QCM for complex real-time studies involving nanomaterials and biomolecules. Two benchtop photoreactors were built: a Multichannel Photoreactor for Microscale Processes (FMPM) and a Test Tube Photoreactor (FTE), both based on LED systems controlled by Arduino. The FMPM allows simultaneous investigations of photochemical reactions, with control over parameters such as pH, concentration, ionic strength, surface ligands, stirring, wavelength, irradiation intensity, time, and temperature. The FTE was developed for 15 mL tubes, with control over irradiation intensity and exposure time. Characterization of both systems was performed using chemical actinometry, with average power outputs of 50.35 mW (FMPM) and 34 mW (FTE). Additionally, the FMPM was successfully employed in the photochemical synthesis of silver nanoparticles (AgNPs), using stabilizing agents such as trisodium citrate dihydrate (TSC), polyvinylpyrrolidone (PVP), and poly(ethylene glycol) methyl ether thiol (HSPEG-OCH<sub>3</sub>), as evidenced by absorption spectra. These results demonstrate the photoreactor's efficacy in nanomaterial synthesis, significantly advancing the production of materials with exceptional properties. In addition to AgNP synthesis, both photoreactors were successfully applied in the photodegradation of methylene blue (MB) dye, while the FTE was also used to degrade safranine T (ST) and rhodamine B (RhB). In parallel, a Flow-Controlled Peristaltic Pump (BPCF) controlled by Arduino was developed for use with the QCM, enhancing its application in real-time complex interaction studies between nanomaterials and biomolecules. The adapted QCM system was used to investigate interactions between gold nanoparticles and an artificial membrane constructed on the quartz crystal, underscoring its potential for detailed molecular interaction studies.

Keywords: photochemistry; nanomaterials; photoreactors; quartz crystal microbalance; embedded electronics; Arduino.

## LISTA DE FIGURA

Figura 1	- Ilustração da placa do Arduino Uno R3.....	26
Figura 2	- Diagrama de blocos do microcontrolador ATmega328.....	27
Figura 3	- Ilustração do LCD 16x2.....	28
Figura 4	- Dispositivos de entrada de dados.....	28
Figura 5	- Ilustração do sensor de temperatura DS18B20.....	29
Figura 6	- Ilustração do sinal PWM.....	30
Figura 7	- PWM em cinco diferentes ciclos de trabalho, a 0%, 25%, 50%, 75% e 100%.....	30
Figura 8	- Sinal PWM de 100 kHz com duty cycle de 50%.....	31
Figura 9	- Representação da construção e operação de um E-MOSFET básico ( <i>canal n</i> ).....	32
Figura 10	- Símbolos gráficos para MOSFETs.....	33
Figura 11	- Diagrama de Jablonski.....	40
Figura 12	- Métodos sintéticos típicos de síntese para NPs.....	44
Figura 13	- Síntese Fotoquímica.....	45
Figura 14	- Estrutura molecular do corante azul de metileno (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl).....	50
Figura 15	- Estrutura molecular do corante rodamina b (C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl).....	52
Figura 16	- Estrutura molecular do corante safranina t (C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> Cl).....	54
Figura 17	- Representação esquemática da degradação de POPs em meio aquoso.....	58
Figura 18	- Nanopartícula de TiO <sub>2</sub> .....	58
Figura 19	- Ilustração esquemática de um cristal piezoelétrico típico de quartzo.....	60
Figura 20	- Ilustração do corte AT do cristal de quartzo.....	61
Figura 21	- Ilustração do MOSFET IRF540.....	69
Figura 22	- Fita flexível de LEDs SMD 5050 UVA.....	69
Figura 23	- Fita flexível de LEDs SMD 5050 RGB Endereçável.....	70
Figura 24	- Ilustração dos dispositivos para controle de fluxo.....	71
Figura 25	- Visão geral dos componentes utilizados para o desenvolvimento da BPCF.....	80
Figura 26	- Desenvolvimento 3D das peças do FMPM.....	86
Figura 27	- Disposição da montagem das peças 3D do FMPM.....	88

Figura 28	- Esquema eletrônico do Fotorreator implementado pelo Arduino Mega 2560.....	89
Figura 29	- Conjunto das peças impressas.....	91
Figura 30	- Vista lateral: Descrição da estrutura interna do FMPM.....	92
Figura 31	- Vista frontal: Descrição da estrutura interna do FMPM.....	93
Figura 32	- FMPM montado.....	93
Figura 33	- Disposição das cubetas do FMPM.....	94
Figura 34	- Curva de calibração do complexo Fe <sup>2+</sup> e 1,10-fenantrolina.....	96
Figura 35	- Estruturas químicas dos diferentes funcionalizantes/estabilizadores de superfície usados na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs).....	98
Figura 36	- Teste para a determinação do tempo de irradiação para a formação de AgNPs.....	99
Figura 37	- Espectros de absorção no UV-VIS da formação de AgNPs@Citrato.....	100
Figura 38	- Espectros a absorção no UV-VIS da formação de AgNPs@PVP10000.....	101
Figura 39	- Progressão visual da síntese das AgNPs@HSPEG6000-OCH <sub>3</sub> .....	101
Figura 40	- Espectros a absorção no UV-VIS da formação de AgNPs@HSPEG6000-OCH <sub>3</sub> .....	102
Figura 41	- Comparativo entre os espectros de absorção no UV-VIS da formação de AgNPs.....	102
Figura 42	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (5ppm).....	103
Figura 43	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (7,5 ppm).....	104
Figura 44	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (10 ppm).....	104
Figura 45	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (12,5 ppm).....	105
Figura 46	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (15 ppm).....	105
Figura 47	- Evolução visual da fotodegradação do corante MB.....	106
Figura 48	- Desenvolvimento 3D das peças do Fotorreator para Tubos de Ensaio.....	107
Figura 49	- Esquema eletrônico do Fotorreator para Tubo de Ensaio.....	108
Figura 50	- Fotorreator para Tubo de Ensaio.....	109
Figura 51	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (15 ppm).....	111
Figura 52	- Progressão visual da fotodegradação do corante MB (15 ppm).....	112
Figura 53	- Progressão visual da fotodegradação do corante RhB (5 ppm).....	113
Figura 54	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante RhB (5 ppm).....	113

Figura 55	- Progressão visual da fotodegradação do corante ST (20 ppm).....	114
Figura 56	- Espectro de absorção da fotodegradação do corante ST (20 ppm).....	114
Figura 57	- Espectros de emissão das fitas de LEDs UVA e RGB.....	116
Figura 58	- Desenvolvimento 3D da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.....	117
Figura 59	- Esquema eletrônico da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.....	118
Figura 60	- Imagem da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.....	119
Figura 61	- Diagrama esquemático da QCM.....	120
Figura 62	- Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo integrada a QCM.....	120
Figura 63	- Variação da frequência em função da variação dos volumes.....	121
Figura 64	- Representação de um Cristal de Quartzo com a membrana incorporada à superfície de Au na qual as NPs irão interagir.....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição da relação exata dos dados de saída com a medição .....	29
Tabela 2 - Características de fotorreatores que utilizam fontes de luz artificial e natural .....	35
Tabela 3 – Modelos de fotorreatores desenvolvidos e/ou utilizados nos últimos 15 anos.....	37
Tabela 4 - Alguns tipos de actinômetros existentes .....	43
Tabela 5 - Dados técnicos do MOSFT IRF530 .....	69
Tabela 6 - Produtos utilizados para a actinometria e suas respectivas massas molares .....	72
Tabela 7 - Produtos utilizados na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs) ...	75
Tabela 8 - Produtos utilizados na fotodegradação do corante azul de metileno (MB).....	76
Tabela 9 - Produtos utilizados na fotodegradação dos corantes.....	78
Tabela 10 - Lista de reagentes utilizados para a síntese de AuNPs.....	80
Tabela 11 - Lista de reagentes utilizados para o estudo de AuNP-membrana suportada.....	81
Tabela 12 - Resultado da caracterização actinométrica do FMPM.....	95
Tabela 13 - Resultado da caracterização actinométrica do FTE .....	110
Tabela 14 - Comparação da eficiência da fotodegradação do corante MB.....	115

## LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
AC	Ácido Cítrico
AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de Prata
AM	Fabrico Aditivo
ASA	Acrilonitrila Estireno Acrilato
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAD	Projeto Auxiliado por Computador
C/C++	Linguagem de Programação
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Citrato de Sódio
CL	Colesterol
DC	Corrente Direta
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difração de Raios X
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
FA	Fabrico Aditivo
FC	L- $\alpha$ -fosfatidilcolina
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de Ferro III
FET	Transistor de Efeito de Campo
FDM	Modelagem de Deposição Fundida
FFF	Fabricação de Filamentos Fundidos
FMPM	Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala
FTE	Fotorreator de Tubo de Ensaio
GND	Tensão de alimentação zero volts
HCH	Hexaclorociclohexano
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
IDE	Ambiente de Desenvolvimento Integrado
KCl	Cloreto de Potássio
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxalato de Potássio
LCD	Display de Cristal Líquido

LED	Diodo Emissor de Luz
MB	Azul de Metileno
MP	Matéria-Prima
MOSFET	Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido Semicondutor
NP	Nanopartícula
OH•	Radicais Hidroxila
O <sub>2</sub> •	Superóxido
PLA	Ácido Polilático
POA	Processo Oxidativo Avançado
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PVP	Polivinilpirrolidona
PWM	Modulação por Largura de Pulso
QCM	Microbalança de Cristal de Quartzo
R	Reflectância
RGB	Vermelho, Verde e Azul
RhB	Rodamina B
RNA	Ácido Ribonucleico
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
ST	Safranina T
STL	Arquivo de Estereolitografia
T	Transmitância
TBJ	Transistor Bipolar de Junção
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
TSC	Citrato Trissódico Di-hidratado
UV	Ultravioleta
UV-A	UV compreendida de 315 a 400 nm
UV-B	UV compreendida de 280 a 315 nm
UV-C	UV compreendida de 200 a 280 nm
UV-Vis	Ultravioleta – Visível
Vdc	Tensão média
$\lambda$	Comprimento de Onda



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1	EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS BASEADOS EM ARDUINO.....	23
2.2	MICROELETRÔNICA.....	24
2.2.1	<b>Circuitos Integrados (CIs).....</b>	<b>25</b>
2.2.2	<b>Arduino.....</b>	<b>25</b>
2.2.3	<b>Interface Gráfica – LCD.....</b>	<b>27</b>
2.2.4	<b>Entrada dos Dados.....</b>	<b>28</b>
2.2.5	<b>Sensor de Temperatura.....</b>	<b>31</b>
2.2.6	<b>Modulação por Largura de Pulso.....</b>	<b>31</b>
2.2.7	<b>Transistor de Efeito de Campo Semicondutor de Óxido Metálico.....</b>	<b>32</b>
2.3	FOTORREACTORES.....	33
2.4	FOTOQUÍMICA.....	37
2.4.1	<b>Processos Fotoquímicos e Fotofísicos.....</b>	<b>39</b>
2.4.2	<b>Leis da Fotoquímica.....</b>	<b>41</b>
2.4.3	<b>Actinometria Química.....</b>	<b>42</b>
2.5	SÍNTESE E OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA.....	43
2.5.1	<b>Nanopartículas de Ouro (AuNPs).....</b>	<b>46</b>
2.5.2	<b>Nanopartículas de Prata (AgNPs).....</b>	<b>48</b>
2.5.3	<b>Corante Azul de Metileno.....</b>	<b>49</b>
2.5.4	<b>Corante Rodamina B.....</b>	<b>51</b>
2.5.5	<b>Corante Safranina T.....</b>	<b>54</b>
2.5.6	<b>Oxidação Fotoquímica.....</b>	<b>55</b>
2.5.7	<b>Fotocatalisador Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>58</b>
2.6	MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (QCM).....	60
2.6.1	QCM: Estudos Intermoleculares.....	63
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....</b>	<b>66</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	66
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	67
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>68</b>
4.1	DESENVOLVIMENTO DOS EQUIPAMENTOS.....	68

4.1.1	<b>Desenvolvimento da Eletrônica Embarcada.....</b>	<b>68</b>
4.1.2	<b>Controle da Intensidade Luminosa dos LEDs.....</b>	<b>69</b>
4.1.3	<b>Análise da Faixa Espectral Emitida pelos LEDs.....</b>	<b>70</b>
4.1.4	<b>Controle da Intensidade do Sistema de Agitação Mecânica.....</b>	<b>70</b>
4.1.5	<b>Sistema de Arrefecimento com Indicação de Temperatura.....</b>	<b>70</b>
4.1.6	<b>Entrada de Dados dos Equipamentos.....</b>	<b>71</b>
4.1.7	<b>Controle de Fluxo da Bomba Peristáltica.....</b>	<b>71</b>
4.2	<b>CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA.....</b>	<b>71</b>
4.2.1	<b>Síntese do Sal Actinométrico.....</b>	<b>72</b>
4.2.2	<b>Preparação do Actinômetro de Ferrioxalato de Potássio.....</b>	<b>72</b>
4.2.3	<b>Curva de Calibração para o Íon Ferroso.....</b>	<b>73</b>
4.3	<b>FOTORREATOR DE MULTICANAIS PARA PROCESSOS EM MICROESCALA: TESTES E VALIDAÇÃO.....</b>	<b>74</b>
4.3.1	<b>Eficiência Fotônica.....</b>	<b>74</b>
4.3.2	<b>Síntese Fotoquímica de Nanopartículas de Prata (AgNPs).....</b>	<b>74</b>
4.3.3	<b>Fotodegradação do Corante Azul de Metileno (MB).....</b>	<b>76</b>
4.3.4	<b>Espectroscopia de Absorção no UV-Vis.....</b>	<b>77</b>
4.4	<b>FOTORREATOR PARA TUBO DE ENSAIO: TESTES E VALIDAÇÃO.....</b>	<b>77</b>
4.4.1	<b>Eficiência Fotônica.....</b>	<b>77</b>
4.4.2	<b>Fotodegradação de Corantes: Azul de Metileno, Rodamina B e Safranina T.....</b>	<b>78</b>
4.5	<b>MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO: DESENVOLVIMENTO DA BOMBA PERISTÁLTICA, TESTES E VALIDAÇÃO.....</b>	<b>79</b>
4.5.1	<b>Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.....</b>	<b>80</b>
4.5.2	<b>Síntese de Nanopartículas de Ouro (AuNPs).....</b>	<b>80</b>
4.5.3	<b>Estudos interacionais usando QCM.....</b>	<b>81</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>84</b>
5.1	<b>FOTORREATOR DE MULTICANAIS PARA PROCESSOS EM MICROESCALA.....</b>	<b>84</b>
5.1.1	<b>Modelo 3D do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala.....</b>	<b>85</b>

5.1.2	<b>Eletrônica Embarcada do FMPM.....</b>	<b>88</b>
5.1.3	<b>Montagem do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala.....</b>	<b>90</b>
5.1.4	<b>Caracterização Actinométrica do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala.....</b>	<b>94</b>
5.1.5	<b>Síntese Fotoquímica das Nanopartículas de Prata (AgNPs).....</b>	<b>97</b>
5.1.6	<b>Fotodegradação do Corante Azul de Metileno (MB).....</b>	<b>103</b>
5.2	<b>FOTORREATOR PARA TUBO DE ENSAIO (FTE).....</b>	<b>107</b>
5.2.1	<b>Modelo 3D do Fotorreator para Tubo de Ensaio.....</b>	<b>107</b>
5.2.2	<b>Eletrônica Embarcada do Fotorreator para Tubo de Ensaio.....</b>	<b>108</b>
5.2.3	<b>Montagem do Fotorreator para Tubo de Ensaio.....</b>	<b>109</b>
5.2.4	<b>Caracterização Actinométrica do Fotorreator para Tubo de Ensaio..</b>	<b>110</b>
5.2.5	<b>Fotodegradação do Corante Azul de Metileno (MB).....</b>	<b>111</b>
5.2.6	<b>Fotodegradação do Corante Rodamina B (RhB).....</b>	<b>112</b>
5.2.7	<b>Fotodegradação do Corante Safranina T (ST).....</b>	<b>113</b>
5.3	<b>COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NOS FOTORREADORES.....</b>	<b>115</b>
5.4	<b>ANÁLISE DA FAIXA ESPECTRAL DOS LEDS.....</b>	<b>116</b>
5.5	<b>MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (QCM).....</b>	<b>117</b>
5.5.1	<b>Modelo 3D da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.....</b>	<b>117</b>
5.5.2	<b>Eletrônica Embarcada da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.</b>	<b>118</b>
5.5.3	<b>Montagem da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo.....</b>	<b>118</b>
5.5.4	<b>Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo Incorporada à QCM.....</b>	<b>119</b>
5.5.5	<b>Avaliação da Capacidade de Análise Gravimétrica em Meio Líquido.</b>	<b>120</b>
5.5.6	<b>Modelo Matemático: Estudo de Adsorção e Dessorção de Moléculas..</b>	<b>122</b>
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>125</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>127</b>
	<b>APÊNDICE – DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS.....</b>	<b>145</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A pesquisa na área de dispositivos eletrônicos analíticos tem sido fundamental para avanços significativos em diversas disciplinas científicas, com destaque para a Química e campos relacionados [1]. A evolução da microeletrônica desempenha um papel crucial nesse progresso, permitindo melhorias substanciais na performance e nas capacidades analíticas dos equipamentos utilizados em pesquisa. Além disso, a capacidade de monitorar e controlar fenômenos em escala nanométrica, aliada à aquisição de dados em tempo real, tem transformado profundamente a condução de experimentos e a análise de sistemas complexos [2].

No âmbito da Química e de áreas correlatas, a microeletrônica viabilizou o desenvolvimento de dispositivos como fotorreatores altamente eficientes, capazes de explorar uma ampla gama de designs e aprimorar o controle de processos redox e outras reações complexas [3,4].

Paralelamente, a construção de sistemas de monitoramento em tempo real, como a microbalança de cristal de quartzo (QCM), emerge como uma tecnologia de grande potencial. Aplicada em estudos de interação molecular, análises de adsorção e dessorção em superfícies, e no monitoramento altamente preciso de alterações de massa em escala nanométrica, a QCM demonstra notável versatilidade. Reconhecida por sua elevada sensibilidade e capacidade de detecção instantânea, essa ferramenta avançada tem se consolidado como indispensável para a investigação de processos físico-químicos. Além disso, oferece percepções detalhadas sobre interações moleculares e fenômenos em nível nanométrico, contribuindo significativamente para o avanço da ciência dos materiais, biotecnologia e desenvolvimento de sensores de alta precisão [5].

O estudo dos processos fotoquímicos é atualmente um ramo de pesquisa de grande interesse na Físico-Química, sendo impulsionado pela ênfase nos princípios da Química Verde [6]. Este campo trata do estudo da interação da radiação, tipicamente da região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético, com sistemas atômicos na perspectiva de produzir algum efeito seja físico, como luminescência, ou levando às transformações químicas do material [7]. A área é muito vasta e seus interesses envolvem especificamente pesquisas relacionadas ao desenvolvimento/aplicação de fluoróforos em processos de imageamento [8]; desenvolvimento e aplicações de LEDs [9] e de LASERs [10]; desenvolvimento de painéis solares para captação da luz solar e conversão fotovoltaica em energia [11], processos de síntese orgânica [12] e/ou inorgânica [13], entre outros [14]. Todos esses campos de investigações apresentam enorme

potencial inovador que tem impulsionado as pesquisas fotoquímicas de forma exponencial nos últimos anos.

Neste contexto, o estudo da Química fotoredox requer o uso de dispositivos, como fontes de radiação e de aparelhos integrados para controle de parâmetros do processo, que, em geral, não estão disponíveis em laboratórios. Portanto, o desenvolvimento de fotorreatores que permitam controlar adequadamente processos fotoquímicos na pesquisa é de enorme interesse atual no desenvolvimento tecnológico do nosso país como resultado do crescente interesse da área, em especial, na busca pelo desenvolvimento e implementação de processos mais sustentáveis energeticamente [15,16].

Além disso, as QCMs emergiram como ferramentas essenciais na análise de interações intermoleculares e mudanças de massa em sistemas complexos. Uma QCM opera com base na sensibilidade da frequência de ressonância de um cristal de quartzo a variações de massa em sua superfície [17], tornando-a ideal para investigações de processos adsorptivos [18], reações químicas [19] e formação de complexos supramoleculares [20,21]. Entretanto, o custo elevado de muitas QCMs comerciais limita o acesso a laboratórios com recursos financeiros restritos e dificulta sua inclusão em atividades acadêmicas, restringindo o treinamento prático de estudantes.

Esta pesquisa propõe uma solução tecnológica inovadora, focada no desenvolvimento de dispositivos baseados em microeletrônica embarcada voltados para estudos fotoquímicos relacionados à síntese de nanomateriais e fotocatalise, além de investigar a dinâmica de formação de complexos supramoleculares. Foram investigados dois tipos de sistemas: fotorreatores e uma microbalança de cristal de quartzo (QCM). O foco foi desenvolver e validar fotorreatores de bancada com diversas funcionalidades, além de desenvolver e adaptar uma bomba peristáltica com controle de fluxo para ser integrada a uma QCM para realizar estudos complexos em tempo real envolvendo nanomateriais e biomoléculas. A relevância desse trabalho está na criação de dispositivos acessíveis e precisos, atendendo à crescente demanda por ferramentas avançadas para a síntese e análise de nanomateriais, especialmente considerando seu impacto significativo em áreas emergentes como a biomedicina e a nanomedicina.

Como resultado, foram desenvolvidos dois fotorreatores de bancada: um Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPPM) e um Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE), ambos utilizando LEDs controlados pela plataforma Arduino. O FMPPM foi projetado para a investigação simultânea de reações fotoquímicas envolvendo nanomateriais, permitindo o ajuste de parâmetros como concentração, pH, força iônica e ligantes de superfície, além de

controlar a agitação, comprimento de onda, intensidade de irradiação, tempo de exposição e temperatura. Isso torna o FMPM uma ferramenta versátil e indispensável para pesquisas em nanociência. O FTE foi desenvolvido para experimentos em tubos de ensaio de 15 mL, com controle preciso da intensidade e do tempo de exposição à radiação.

Os testes iniciais de ambos os fotorreatores incluíram a caracterização por actinometria química e a aplicação do FMPM na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs), utilizando diferentes agentes. Além da síntese de AgNPs, os fotorreatores foram aplicados na fotodegradação do corante azul de metileno (MB), enquanto o FTE também foi utilizado na fotodegradação da safranina T (ST) e rodamina B (RhB). Paralelamente, foi desenvolvida uma bomba peristáltica com fluxo controlado por Arduino, especialmente projetada para uso com a QCM, ampliando e aprimorando sua aplicação em estudos avançados de interações complexas entre nanopartículas de ouro (AuNPs) e membranas artificiais montadas sobre o cristal de quartzo da microbalança.

A presente pesquisa visa contribuir para o desenvolvimento tecnológico do país, atendendo demandas internas por equipamentos que possibilitem controle e monitoramento de múltiplos parâmetros e promovendo novas rotas de síntese fotoquímica de nanomateriais, além de sua aplicação em fotocatalise e estudos interacionais envolvendo nanopartículas e biomoléculas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentado uma revisão sobre os principais temas pertinentes à elaboração e execução dessa tese.

### 2.1 EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS BASEADOS EM ARDUINO

O uso da plataforma Arduino nos últimos cinco anos tem sido cada vez mais relevante no desenvolvimento de equipamentos científicos, particularmente na área da química. Essa tendência se deve à versatilidade e acessibilidade que o Arduino oferece aos pesquisadores e cientistas, permitindo a criação de dispositivos personalizados para atender a necessidades específicas em experimentos e análises químicas.

Gubsky [22] desenvolveu dois dispositivos utilizando a plataforma Arduino. O primeiro deles é empregado em titulação coulométrica e é capaz de indicar o ponto final da titulação tanto de forma potenciométrica quanto amperométrica. Esse equipamento tem a finalidade de determinar tanto a concentração de substâncias individuais como a capacidade antioxidante total de alimentos. O segundo dispositivo é projetado para medir a atividade de água em produtos alimentícios, utilizando um sensor capacitivo para determinar a umidade relativa. Ambos os dispositivos fazem uso de microcontroladores Arduino One ou Nano, bem como diversos controles para a medição de sinais analógicos, conversão A/D e apresentação dos resultados. Os valores medidos são transmitidos em tempo real para um computador pessoal por meio de uma conexão USB, controlados por software específico. Esses dispositivos são exemplificados com resultados validados obtidos por meio de medições em amostras de alimentos.

Bórquez Lopez e colaboradores [23] desenvolveram e avaliaram um sistema acessível para monitorar a qualidade da água, utilizando hardware de código aberto (Arduino). Este sistema pode ser facilmente replicado para fins científicos, como discutido neste artigo. O sistema é capaz de medir a temperatura, o nível de oxigênio dissolvido e o pH da água, e posteriormente registra e transmite essas informações por meio de um protocolo sem fio (ZigBee). Os dados podem ser visualizados numericamente e graficamente em uma interface gráfica de usuário, além de serem simultaneamente armazenados em um banco de dados.

Cha e Lee [24] desenvolveram um espectrômetro com LEDs RGB, sensores LDR, cartucho impresso 3D e Arduino Mega, capaz de selecionar automaticamente o comprimento de onda, calcular parâmetros de calibração e determinar concentrações. Aplicado a várias áreas,

o sistema apresentou alta precisão, com menos de 5% de erro em comparação a espectrômetros comerciais, e coeficiente de regressão de até 0,9945 em soluções diluídas, demonstrando seu potencial e viabilidade para futuras melhorias.

A plataforma Arduino pode ser utilizada, por exemplo, para desenvolver sistemas de integração com computação e análise de dados [25], ensino e divulgação científica [22,26], automatização de experimentos químicos [26], análise espectral [27,28], monitoramento de parâmetros ambientais [29] e equipamentos em geral. O Arduino continua a desempenhar um papel significativo no avanço da pesquisa química, proporcionando soluções acessíveis e personalizadas para uma variedade de desafios experimentais. Sua combinação de flexibilidade, baixo custo e ampla comunidade de usuários o torna uma escolha valiosa para cientistas em todo o mundo.

## 2.2 MICROELETRÔNICA

A microeletrônica encontra aplicação em diversas áreas, desde a indústria de semicondutores até a produção de dispositivos científicos e sistemas de comunicação de última geração. Avanços recentes também têm impulsionado a Internet das Coisas (IoT), possibilitando a conexão de dispositivos em rede para uma infinidade de aplicações, que vão desde cidades inteligentes até dispositivos vestíveis. Essa evolução do mundo em direção à sociedade digital exige o desenvolvimento de diversos objetos conectados, base da IoT, com um espectro muito amplo de aplicações. Esses objetos conectados são fundamentados em protocolos de comunicação, software embarcado, mas, principalmente, no hardware, que corresponde à realização física dos objetos. As tecnologias microeletrônicas estão, portanto, no centro de todos esses dispositivos e sistemas. Essa evolução exponencial é o resultado de mais de 50 anos de integração crescente, que se torna cada vez mais complexa, combinando várias abordagens tecnológicas e arquiteturas multidisciplinares [30].

O projeto da microeletrônica para cada fotorreator envolve a definição de parâmetros específicos, como controle digital do tempo de irradiação, ajuste digital da intensidade luminosa (no caso de LEDs), uso de visor LCD para interação, monitoramento de temperatura e pH, utilização de codificadores digitais ou botões para ajustes de entrada, controle e monitoramento por meio do Arduino, e alimentação dos periféricos por meio de uma fonte chaveada de 100-240 VAC.



### 2.2.1 Circuitos Integrados (CIs)

Os circuitos integrados (CIs) desempenham um papel fundamental na eletrônica moderna, possibilitando a miniaturização e a integração de uma variedade de funções em um único chip semiconductor. Também conhecidos como chips ou microchips, os CIs são dispositivos eletrônicos que contêm milhões a bilhões de componentes eletrônicos, como transistores, resistores e capacitores, integrados em um único substrato semiconductor. Entre as diversas famílias de CIs, duas das mais proeminentes são os TTL (Transistor-Transistor Lógico) e os CMOS (Semicondutor de Óxido Metálico Complementar). Essas famílias abrangem diversas aplicações em uma ampla variedade de dispositivos eletrônicos, com utilização de CIs analógicos e digitais até CIs mistos e programáveis [31].

Os CIs TTL são conhecidos por sua velocidade de comutação rápida, tornando-os adequados para aplicações de alta velocidade. Eles usam uma configuração de transistores bipolares emissor-seguidor para criar portas lógicas. No entanto, o consumo de energia dos CIs TTL é relativamente alto em comparação com os CMOS, tornando-os menos eficientes em termos de energia. A tensão de trabalho se restringe a 5 VDC (Tensão Contínua) [31,32].

Os CIs CMOS são conhecidos por seu baixo consumo de energia e, como tal, são ideais para dispositivos alimentados por bateria. Eles usam pares de transistores MOSFET (Transistor de Efeito de Campo de Óxido Metálico Semicondutor) complementares para criar portas lógicas. Além do baixo consumo de energia, os CIs CMOS também são conhecidos por sua imunidade ao ruído eletromagnético, tornando-os adequados para aplicações sensíveis. A tensão de trabalho é de 3 a 15 VDC ou 18 VDC, dependendo do modelo [31,32].

### 2.2.2 Arduino

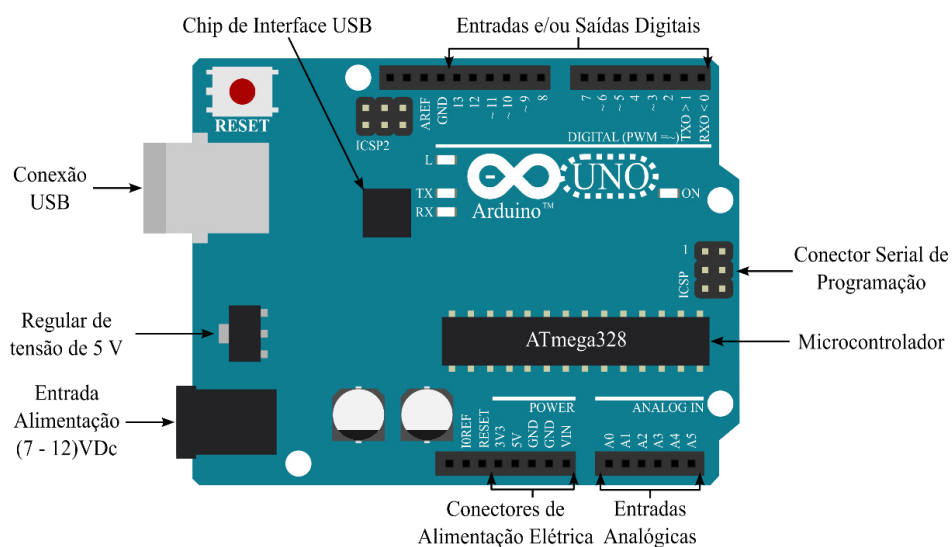
O Arduino é uma plataforma de prototipagem eletrônica versátil, baseada em código aberto, projetada sobre um microcontrolador que pode ser programado utilizando uma linguagem de programação similar ao C/C++. Isso permite a elaboração de projetos com um conhecimento mínimo de eletrônica, ou até mesmo sem nenhum conhecimento prévio [33].

O Arduino pode ser programado para conectar e controlar vários dispositivos eletrônicos, possuindo vários pinos que podem ser configurados como entrada ou saída, o que significa que esses pinos podem receber dados de itens como botões e sensores, quando configurado como entrada, ou enviar dados para itens de controle, como luzes, campainhas e motores, quando configurado como saída. Em 2005, em Ivrea na Itália, iniciou-se o projeto

Arduino com o objetivo de se criar um dispositivo de baixo custo para controlar projetos de design interativo construído por estudantes [34].

A placa Arduino (Figura 1) é composta por dois elementos principais: o hardware, ou microcontrolador, e o software que você usará para enviar o programa para o microcontrolador. O software, chamado de ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) do Arduino, é uma interface simples que é executada em um computador com sistema operacional Windows, OS X ou Linux, onde cria-se um programa que será carregado na placa Arduino usando um PC e um cabo USB. Esse programa, que utiliza a linguagem de programação C, diz ao hardware o que fazer. Uma vez que o Arduino é programado, ele pode ser desconectado do seu computador e funcionará de forma independente usando uma fonte de alimentação [34].

Figura 1 - Ilustração da placa do Arduino Uno R3



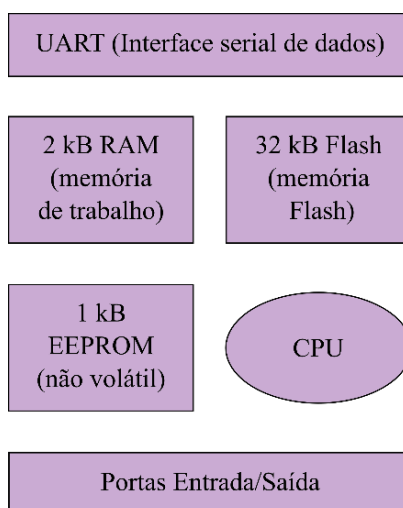
Fonte: Do autor.

O Arduino Uno possui conectores de alimentação elétrica e pode ser alimentado por uma fonte que varia entre 7 VDC e 12 VDC. Essa fonte é regulada por um circuito interno, garantindo uma tensão de 5 VDC estável. A interface USB é utilizada para a transferência do programa do ambiente de desenvolvimento (IDE) para a memória Flash. Via cabo USB, também se pode alimentar o Arduino, contudo, ao utilizar a interface USB como fonte de alimentação, deve-se levar em consideração que através deste meio a corrente de alimentação é limitada em 40 mA. O Arduino Uno também possui seis pinos de entrada analógica, numerados de A0 a A5, que podem ser usados para medir a tensão aplicada a cada pino, em volts, possibilitando o uso desses valores em programas. Além disso, possui pinos digitais numerados de 0 a 13, que podem ser configurados individualmente como entradas ou saídas no

programa. Quando configurados como saída, esses pinos atuam como fontes de alimentação, fornecendo 0 VDC (quando desligados) ou 5 VDC (quando ligados). Quando configurados como entrada, os pinos leem o nível lógico da entrada, com 0 VDC sendo considerado nível lógico baixo e 5 VDC, nível lógico alto [35].

O Arduino Uno utiliza normalmente um microcontrolador da Atmel, o ATmega328 [33,35,36] e velocidade de 16 MHz [33]. O microcontrolador possui 28 pinos e está encaixado em um soquete do tipo DIL (Dupla Em Linha), de modo que pode ser facilmente substituído [35]. A Figura 2 apresenta um diagrama de blocos com as principais características internas deste dispositivo.

Figura 2 - Diagrama de blocos do microcontrolador ATmega328



Fonte: Do autor.

O microcontrolador é a unidade central de processamento (CPU), e esta unidade controla tudo que acontece dentro dele, buscando e executando instruções no programa que está armazenado na memória instantânea (*Flash*). A memória EEPROM é uma memória não volátil e é utilizada para o armazenamento de dados que não podem ser perdidos se ocorrer um reset ou o desligamento da alimentação elétrica [35,36].

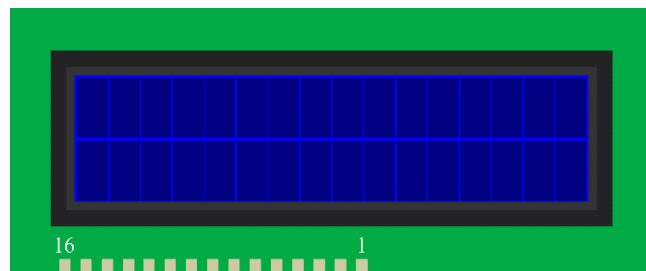
### 2.2.3 Interface Gráfica – LCD

A interface gráfica tem como objetivo apresentar os dados do sistema para o usuário do equipamento, e o LCD (Tela de Cristal Líquido) alfanumérico é um excelente custo e benefício, que é capaz de mostrar caracteres ASCII (Código Padrão Americano para Intercâmbio de

Informações), símbolos, além de alguns caracteres especiais poderem ser criados pelo programador.

A interface entre o Arduino e o LCD alfanumérico é simples, pois o LCD possui um controlador interno capaz de reconhecer um conjunto de instruções predefinidas por meio de uma comunicação. O LCD 16x2 (dezesseis colunas e duas linhas) é muito utilizado nos projetos embarcados devido a seu baixo custo, ser bastante disseminado e o mais utilizado em equipamentos eletrônicos. Na Figura 3 se encontra a representação de um LCD 16x2.

Figura 3 - Ilustração do LCD 16x2

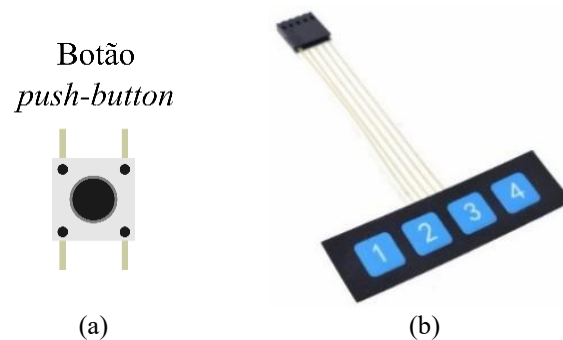


Fonte: Do autor.

#### 2.2.4 Entrada dos Dados

Em sistemas embarcados, é comum a necessidade de uma interface humana para entrada de dados, como, por exemplo, o ajuste do tempo de funcionamento. O botão de pressão (*push-button*) (Figura 4-a) e o teclado matricial de membrana, com suporte adesivo para fixação (Figura 4-b), são amplamente utilizados devido ao seu baixo custo e simplicidade.

Figura 4 - Dispositivos de entrada de dados



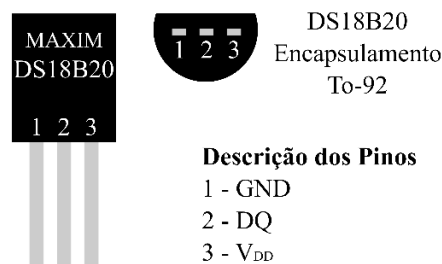
Fonte: Do autor.

Legenda: a) Ilustração do botão push-button;  
b) teclado matricial de membrana com quatro botões em linha (4x1).

### 2.2.5 Sensor de Temperatura

O sensor de temperatura modelo DS18S20 (Figura 5) possui uma faixa operacional de medição de  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com precisão de  $\pm 2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  em toda a faixa e  $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  no intervalo mais comum, de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A leitura de temperatura é fornecida como um valor digital de 9 a 12 bits (Tabela 1), e a faixa de alimentação é de 3,0 VDC a 5,5 VDC. Este sensor vem calibrado de fábrica, facilitando sua interface com o Arduino.

Figura 5 - Ilustração do sensor de temperatura DS18B20



Fonte: Do autor.

Legenda: Pino 1 (Alimentação 0 VDC). Pino 2 (Entrada e saída de dados). Pino 3 (Alimentação 3,0 a 5,5 VDC)

Tabela 1 - Descrição da relação exata dos dados de saída com a medição

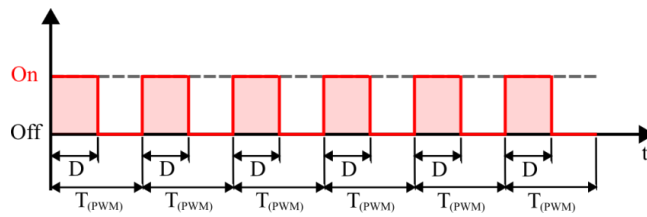
Temperatura (°C)	Saída Digital Binário	Saída Digital Hexadecimal
+125,0	0000 0111 1101 0000	07D0h
+85,0	0000 0101 0101 0000	0550h
+25,0	0000 0001 1001 0001	0191h
+0,5	0000 0000 0000 1000	0008h
0	0000 0000 0000 0000	0000h
-0,5	1111 1111 1111 1000	FFF8h
-25	1111 1110 0110 1111	FF6Fh
-55	1111 1100 1001 0000	FC90h

Fonte: Adaptado da Referência [37].

### 2.2.6 Modulação por Largura de Pulso

A modulação por largura de pulso (PWM) é uma forma de controlar o valor da potência em uma saída [36]. Pode-se definir um sinal PWM como sendo um sinal digital com frequência fixa e largura de pulso variável. A largura do pulso, também conhecido como ciclo ativo, é a parte do sinal na qual ele se mantém em nível lógico alto '1', conforme apresentado na Figura 6 [38].

Figura 6 - Ilustração do sinal PWM



Fonte: Do autor.

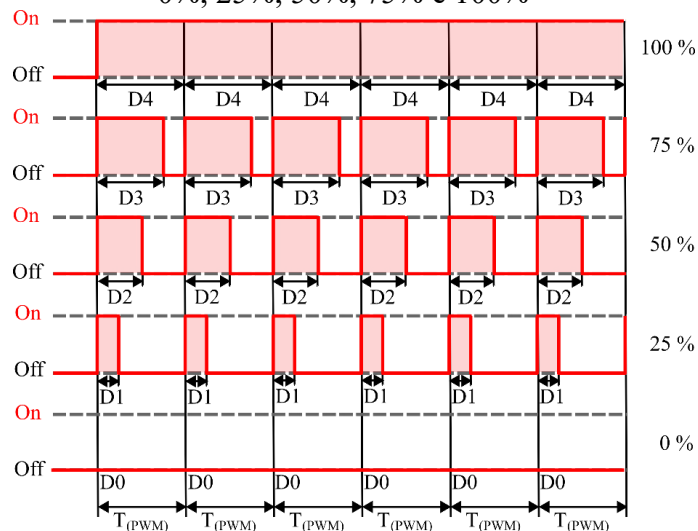
Para compreender como atua a modulação PWM, se faz necessário entender a lógica por trás do conceito. Apesar do sinal PWM ser digital, existe um nível de tensão contínua, nível DC (*Direct Current*), ou valor médio associado a este. A variação da largura do ciclo ativo resulta na variação de seu nível DC. A Equação (1) permite-nos calcular tal nível DC de um sinal PWM em cada ciclo [38].

$$V_{dc} = \frac{PWM_{(\text{ciclo ativo})}}{T_{(PWM)}} \cdot V_{(\text{alto})} \quad (1)$$

onde  $V_{dc}$  é a tensão médio ou nível DC,  $PWM_{(\text{ciclo ativo})}$  é o tempo correspondente ao ciclo ativo,  $T_{(PWM)}$  é o período do sinal PWM e  $V_{(\text{alto})}$  é o valor da tensão em nível lógico '1'.

Na Figura 7 é apresentado a ilustração de cinco sinais de PWM com diferentes ciclos ativos.

Figura 7 - PWM em cinco diferentes ciclos de trabalho, a 0%, 25%, 50%, 75% e 100%



Fonte: Do autor.

Legenda: Nível alto corresponde a ligado e nível baixo corresponde a desligado

Note que os ciclos ativos dos cinco ciclos possuem tamanhos diferentes, ou seja,  $D0 \neq D1 \neq D2 \neq D3 \neq D4$ . Isso implica que o nível médio de cada ciclo do sinal é diferente dos demais ciclos. Desta forma, a modulação PWM consiste em alterar a largura do ciclo ativo em cada ciclo de forma proporcional à informação que está sendo modulada [38].

A relação entre o ciclo ativo e o período do sinal PWM é chamado de *Duty cycle*, e é proporcional ao nível DC do sinal, como apresentado na Equação (2).

$$\text{Duty cycle} = \frac{\text{PWM}_{(\text{ciclo ativo})}}{T_{(\text{PWM})}} \quad (2)$$

O *duty cycle* também pode ser expresso em porcentagem, como apresentado pela Equação (3), podendo variar de 0 % à 100 %.

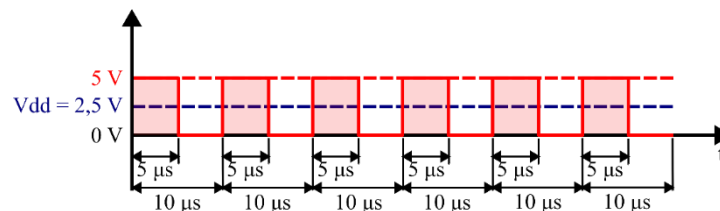
$$\text{Duty cycle} = \frac{\text{PWM}_{(\text{ciclo ativo})}}{T_{(\text{PWM})}} \cdot 100 \quad (3)$$

A título de exemplo, iremos calcular o nível DC de um sinal com uma frequência de 100 kHz e um *duty cycle* de 50 %. Utilizando a Equação (1) para calcular o nível DC do sinal para um *duty cycle* de 50 %, tem-se que a Equação (4):

$$V_{cc} = \frac{5 \mu\text{s}}{10 \mu\text{s}} \cdot 5 \text{ V} = 2,5 \text{ V} \quad (4)$$

Note na Figura 8 que o período do sinal PWM é de 10  $\mu\text{s}$  e o ciclo ativo é de 5  $\mu\text{s}$  [38].

Figura 8 - Sinal PWM de 100 kHz com *duty cycle* de 50%



Fonte: Do autor.

Contudo, o sinal PWM não deve ser ligado diretamente ao banco de LEDs para o ajuste da intensidade luminoso, pois a corrente excederá a suportada pela saída do microcontrolador

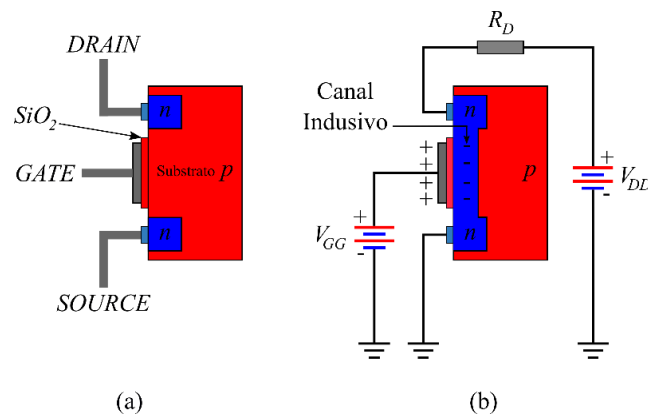
que se encontra na placa Arduino. Desta forma, deve ser utilizado um dispositivo discreto chamado de MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), ou seja, um Transistor de Efeito de Campo, que suporte a corrente dos LEDs do fotorreator.

### 2.2.7 Transistor de Efeito de Campo Semicondutor de Óxido Metálico

A tecnologia MOS (Metal-Óxido Semicondutor) consiste de um eletrodo de metal sobre um óxido isolante, que por sua vez está sobre um substrato de semicondutor. Os transistores implementados com essa tecnologia são os Transistores de Efeito de Campo (FETs), denominados, portanto de MOSFETs (Figura 9). Isso significa que o campo elétrico do eletrodo de metal, do lado do óxido isolante, tem efeito sobre a resistência do substrato [39]. O termo *efeito de campo* é referente a um campo elétrico que é estabelecido pelas cargas presentes que controlarão o caminho da condução do circuito de saída sem a necessidade de contato direto entre as grandezas controladoras e controladas [40].

Os MOSFETs são subdivididos em dois tipos: de depleção (D-MOSFET) e de intensificação (E-MOSFET) [39–41]. Esses termos definem seus modos básicos de operação [40,41]. Na Figura 9 é apresentado o funcionamento do MOSFET de canal *n*, onde o substrato se estende até a camada de  $\text{SiO}_2$  (Figura 9-a). Uma diferença de potencial elétrico de *Gate* positiva acima do valor limite induz um canal criando uma fina camada de cargas negativas na região do substrato adjacente à camada de  $\text{SiO}_2$  (Figura 9-b). A condutividade do canal aumenta com o aumento da diferença de potencial elétrico *Gate-Source* e, portanto, atrai mais elétrons para a área do canal. Em qualquer diferença de potencial elétrico abaixo do valor limite, nenhum canal existe [41].

Figura 9 - Representação da construção e operação de um E-MOSFET básico (canal *n*)

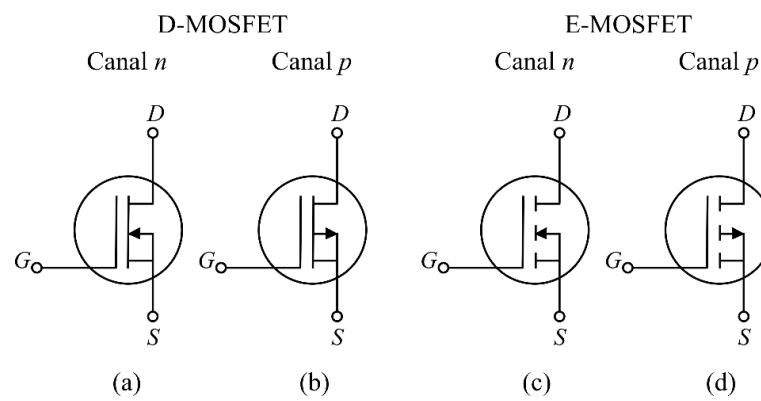


Fonte: Do autor.



Os símbolos gráficos de um MOSFET dos tipos de depleção de canal  $n$  e  $p$  e dos tipos de interpolação de canal  $n$  e  $p$  são apresentados na Figura 10. Observe que os símbolos tentam refletir a construção real do dispositivo. A falta de uma conexão direta entre o *Gate* e o canal são representados por um espaço entre o *Gate* e os demais terminais dos dispositivos. A linha vertical que representa o canal, conecta o *Drain* à *Source* sendo “sustentada” pelo substrato [40].

Figura 10 - Símbolos gráficos para MOSFETs



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Depleção de canal  $n$ ;  
 b) Depleção de canal  $p$ ;  
 c) Interpolação de canal  $n$ ;  
 d) Interpolação de canal  $p$ .

### 2.3 FOTORREACTORES

Um dos primeiros estudos referentes a fotodegradação foi feito por Cowley e Melville em 1952 [42]. Nesse estudo, os autores apresentaram a degradação do polimetilmetacrilato quando exposto à luz ultravioleta de comprimento de onda de 253,7 nm. Em 1967, David, Demarteu e Geuskens [43] estudaram o polifenil vinil cetona. Quando irradiado com luz ultravioleta de comprimento de onda de 365,0 nm, tanto no estado sólido, quanto em solução de benzeno, ocasionou a diminuição do peso molecular.

Em 1986, Torikai e colaboradores [44] investigaram o efeito da temperatura na fotodegradação do poliestireno, onde utilizaram como fonte de irradiação uma lâmpada de mercúrio de média pressão. O produto final da fotodegradação foi o radical poliestirila. Ince e Tezcanh em 1999 [45] estudaram a tratabilidade de efluentes com corante têxtil, utilizando radiação ultravioleta. Foi verificado que com 20 min. de irradiação UV, ocorre a remoção

completa do corante e a degradação de 79 % do carbono orgânico, quando o pH = 3 e a razão molar do  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$  é de 20:1.

Nas últimas décadas, surgiram algumas modificações nos processos oxidativos avançados (POA) tais como a oxidação por ar úmido, oxidação eletroquímica, processo de oxidação assistido por ultrassom, reatores com membranas, entre outros [46]. Tanto esses, quanto os POA clássicos se baseiam na oxidação da matéria orgânica por radicais hidroxilas. Para a realização das reações, tendo o objetivo de degradar diferentes compostos, são construídos fotorreatores dos mais diversos tamanhos e formatos.

Tang e Chen em 2004 [47] utilizando um fotorreator UV anular de espaçamento fino com  $\text{TiO}_2$  obtiveram a oxidação fotocatalítica de um efluente sintético com corante preto reativo. Mohammadi e Sabbaghi (2014) [48] utilizando um fotorreator UV cilíndrico de 250 mL, obtiveram a degradação de 93 % do 2,4-Diclorofenol em 2 horas de reação.

Países como a Espanha tem investido em pesquisa no uso da energia solar. No deserto de Tabernas, sudeste da Espanha, foi criado um centro de pesquisa com uma unidade de tratamento solar de água (TSA) [49]. A criação dessa unidade surge da intenção estratégica do Centro de Investigações Energéticas, Meio Ambiente e Tecnologias (CIEMAT) de estimular e dar visibilidade externa relevante às atividades fotoquímicas solares. As linhas de pesquisa são: fotocatalise heterogênea e homogênea (foto-Fenton); desinfecção solar; outros processos avançados de tratamento de água: ozônio, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , eletro-oxidação, membranas, biotratamento. Seu objetivo fundamental é a aplicação dessas linhas de pesquisa em: Avaliação de novos fotocatalisadores; tratamento de águas residuais industriais; eliminação de micropoluentes; purificação e desinfecção da água; produção de hidrogênio; e, reutilização de água na agricultura.

As pesquisas estão transcendendo os laboratórios e sendo aplicadas diretamente nas indústrias, como demonstrado pelo estudo de Bustillo-Lecompte, Knight e Mehrvar [50]. Neste trabalho, os autores investigaram o tratamento de águas residuais de uma refinaria de petróleo, utilizando um fotorreator UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  em escala de bancada, operando em modo descontínuo, evidenciando a viabilidade prática das tecnologias desenvolvidas em ambiente controlado.

Nesse contexto, o processo fotocatalítico precisa ser rentável. É de suma importância a eficiência com que o catalisador consegue promover a reação. Por outro lado, uma série de outros parâmetros de operação também irão influenciar, tais como a quantidade de radiação eletromagnética que chega ao semicondutor, concentração do fotocatalisador e sua disposição (dispersão, leito ou em filme), modelo do sistema (contínuo, batelada ou semi-batelada), vazão da solução e/ou velocidade de agitação, pH, entre outros [51].

Com base em sua fonte de radiação, os reatores fotocatalíticos podem ser divididos em dois grupos, os de radiação natural (origem solar), ou artificial, que utilizam lâmpadas e/ou LEDs, por exemplo. Para um maior aproveitamento da luz incidente, os reatores fotocatalíticos podem assumir uma infinidade de formas [52]. A Tabela 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens para os dois modelos de reatores fotoquímicos.

Tabela 2 - Características de fotorreatores que utilizam fontes de luz artificial e natural

Tipo de Reator	Vantagens	Desvantagens
Reator com luz natural (Solar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Baixo custo operacional;</li> <li>Fácil operação;</li> <li>Maior volume irradiado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Menor rendimento;</li> <li>Operação prejudicada quando o dia estiver nublado ou chuvoso;</li> <li>Pouco controle sobre a irradiação do processo (condições atmosféricas, época do ano, dia).</li> </ul>
Reator com luz artificial	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maior conversão em menor volume irradiado;</li> <li>Alta eficiência nos processos fotoquímicos, devido à manutenção de irradiação constante e controlada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto custo das lâmpadas especiais;</li> <li>Custo operacional devido ao consumo de energia elétrica.</li> </ul>

Fonte: Adaptado da Referência [52].

As mudanças fotoquímicas têm evidenciado uma notável expansão e reconhecimento na última década, impulsionadas pela crescente popularidade da catálise fotorredox e pelos avanços tecnológicos em fontes de luz energeticamente eficientes. Contudo, a escala desses processos fotoquímicos ainda representa um desafio, dificultando sua aplicação na produção de produtos químicos finos [53], produtos farmacêuticos [53,54] e degradação de corantes [55]. Como resposta a essa questão, reatores fotoquímicos estão sendo desenvolvidos.

Os fotorreatores de fluxo contínuo, por exemplo, têm permitido aplicações amplas perante processos de fluxo mais simplificados e personalizados [56]. Silva e colaboradores [55] desenvolveram um fotorreator de fluxo de baixo custo, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio (UV-C), para desenvolver tratamentos químicos que se baseiam em POAs de efluentes têxteis altamente coloridos. Utilizaram soluções aquosas de corante *Reactive Black 5* (RB5) e três tipos de métodos destrutivos: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton. Os três processos foram capazes de remover totalmente o corante, contudo, o processo foto-Fenton obteve a melhor taxa de degradação.

Zondag e colaboradores [57] desenvolveram foto-microrreatores solares baseados em concentrador solar luminescente (LSC-PM) capazes de converter eficientemente a energia solar com uma grande distribuição espectral em irradiação concentrada e com deslocamento de

comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção do fotocatalisador, fornecendo, portanto, uma maior capacidade de captação de luz solar, proporcionando desta forma, uma fotoquímica eficiente a base de energia solar.

Zhang e Mo [58] propuseram uma estratégia para desacoplar fótons e calor utilizando a tecnologia *Light Guide Plate* (LGP). Como resultado, eles desenvolveram um fotorreator de difusão contínua de luz (LDPR) utilizando LEDs com comprimento de onda de 455 nm, onde os fótons emitidos pela fonte de luz são distribuídos uniformemente sobre a superfície superior do LGP, na qual se encontram os canais fluídicos. Segundo os autores, duas importantes reações de formação de ligações fotocatalíticas foram demonstradas com alta eficiência: a arilação<sup>1</sup> de  $\alpha$ -amino e acoplamento cruzado C(sp<sup>2</sup>)-N.

Em um estudo realizado por Chaudhuri e colaboradores [53] relataram o uso de um fotorreator de disco giratório (reator químico de fluxo), que possui a capacidade de lidar com lamas, na qual foi demonstrada para a fotodegradação aeróbica medida por TiO<sub>2</sub> de azul de metileno aquoso. Fournier e colaboradores [59] ampliaram um fotorreator de fluxo (10 – 25 L) a fim de produzir TiO<sub>2</sub> revestido com lignina como ingrediente de filtro solar (em torno de 50 g por dia). O revestimento por lignina reduz a liberação de radicais livres fotogerados pelo TiO<sub>2</sub>.

Bonfield et al. [60] conduziram um estudo no qual apresentaram um projeto de fotorreator. Este fotorreator incorpora matrizes intercambiáveis de LEDs pseudo-monocromáticos de alta potência em diversos comprimentos de onda relevantes (365, 385, 405, 420, 450 e 525 nm). Essa configuração permite um controle preciso da temperatura e a capacidade de modular a intensidade da luz de maneira direta e precisa. Na reação fotoredox actinométrica, eles empregaram a Rodamina-6G (Rh-6G) como fotocatalisador. Os autores destacaram que os LEDs utilizados no estudo alcançaram temperaturas abaixo de 80°C, contrastando com as lâmpadas de vapor de mercúrio (Hg), que operam na faixa de 600 a 800°C. Isso ressalta mais uma vantagem do uso de LEDs em sistemas de fotorreator.

Desta forma, é de extrema importância desenvolver fotorreatores capazes de controlar diversas variáveis do processo, visando otimizar o tempo e o uso de reagentes químicos. Na Tabela 3 se encontra alguns fotorreatores desenvolvidos nos últimos 5, 10 e 15 anos. É possível notar que nem todos os fotorreatores desenvolvidos/utilizados utilizam LEDs como fonte de radiação.

---

<sup>1</sup> Método de incorporar ou quebrar o grupo arila em moléculas orgânicas.

Tabela 3 – Modelos de fotorreatores desenvolvidos e/ou utilizados nos últimos 15 anos

Ano	Reator Fotoquímico	Descrição	Fonte de luz	Ref.
2020 – 2024	Fotorreator de Fluxo	Reação de acoplamento cruzado C-N entre 4-bromodenzotri-fluoreto epirrolidina	Diodos Laser Azul de 500 mW	[61]
	Fotorreator de difusão contínua de luz (LDPR)	Foram demonstradas com alta eficiência duas reações de formação de ligação fotocatalisadas: $\alpha$ -amino arilação e o acoplamento cruzado C(sp <sup>2</sup> )-N	LED (455 nm) de 5 W	[58]
	Três Foto-microrreatores solares (vermelho, verde e azul) baseados em concentrador solar luminescente	Vermelho: Hidroxilação de ácidos borônicos e oxidação de (L)-metionina. Verde: oxidação de benzilamina e $\alpha$ -oxidação de terpineno. Azul: arilação de morfolina	Solar	[57]
	Fotorreator de disco giratório (reator químico de fluxo)	Degradação de azul de metileno aquoso, mediada por TiO <sub>2</sub>	LED (~ 440 nm) de 120 W	[53]
	Fotorreator de Fluxo	Produzir TiO <sub>2</sub> revestido com lignina como ingrediente de filtro solar	Lâmpadas Fluorescente UVA de 8 W e 40 W; Lâmpadas UVB; LED (369 nm)	[59]
2015 – 2019	Fotorreator de Fluxo	Degradação do corante <i>Reactive Black 5</i> (RB5)	Lâmpada UV-C germicida Hg de 30 W	[55]
	Fotorreator de Batelada Recirculante	Degradação de cadeias poliméricas de PVA em soluções aquosas.	Lâmpada UV-C germicida Hg de 14 W	[62]
	Fotorreator Cilíndrico	Decomposição do azidobiaril	LEDs (254 e 394)nm	[63]
	Fotorreator Cilíndrico equipado com resfriamento a água interno	Degradação e mineralização do fenuron (1,1-dimetil-3-fenilureia)	Lâmpada Fluorescente (365 nm) de 15 W	[64]
	Fotorreator de Fluxo	Síntese de fluxo de Ibuprofeno com base em uma reação de rearranjo foto-Favorskii de um precursor de $\alpha$ -cloropropiofenona	Lâmpada de Iodeto Metálico de Média Pressão (150 W)	[65]
2010 – 2014	Fotorreator Modular	Fotooxigenações: [4+2]-cicloadições fotossensibilizadas e [2+2]-cicloadições de <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Painéis OLED (Temperatura da cor: 2800 K)	[66]
	Fotorreator de Fluxo	Síntese por cobalto de trifluorometanos alílicos a partir de derivados de estireno usando iodeto de 2,2,2-trifluoroetil.	Matrix de 48 LEDs (37 W) (465 nm)	[67]
	Fotorreator portátil microcontrolado	Isomerização do composto <i>trans/cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)]	LEDs (374, 395, 467, 513, 549, 628, 935)nm e branco	[52]
	Fotorreator para Cubeta	Estudo da reação fotoquímica aquosa da 2,5-dicloro-1,4-benzoquinona.	LED (400 nm)	[68]
	Fotorreator 3 L	Degradação do corante Reactive Black 5	2 Lâmpadas UVC (15 W)	[69]

Fonte: Adaptado das Referências.

## 2.4 FOTOQUÍMICA

A fotoquímica é a ciência que engloba todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde sua criação até a sua aniquilação, retornando ao estado fundamental [70]. Desde a origem da Terra, tendo o Sol como fonte de energia através

da radiação, as fotorreações vem ocorrendo nas moléculas gasosas simples tais como a amônia ( $\text{NH}_3$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), onde reagem fotoquimicamente para sintetizar moléculas complexas tais como proteínas e ácidos nucleicos [71]. Mudanças fotoquímicas tais como, fotossíntese em plantas, descoloração de materiais, escurecimento de haletos de prata, etc, foram observadas e estudadas quantitativamente antes de 1817 [72]. Contudo, devido a radiação solar estar disponível apenas algumas horas do dia, o uso direto da radiação solar para síntese de compostos orgânicos e inorgânicos não é viável. Os espectros de radiação e a intensidade também variam como tempo e localização, dificultando a reprodutividade da síntese [73].

Por consequência, no início do século XX, com a instituição da mecânica quântica e a concepção apropriada da natureza da luz permitiu-se a criação de fontes de luz artificiais, tais como lâmpadas fluorescentes [74], lâmpadas de vapor de mercúrio, lâmpadas de descarga contendo gás xênon [75], diodos emissores de luz (LED) e LASERs que estimularam as reações fotoquímicas [75,76]. Com o surgimento de novas necessidades e o desenvolvimento de novas tecnologias, um dos desafios encontrados hoje é a incerteza no que diz respeito à disponibilidade futura de energia frente à demanda energética, em razão, principalmente, ao uso de fontes não-renováveis e a exploração em alta escala dos recursos naturais [77]. Tendo o Sol como uma fonte natural de energia barata, não poluente e abundante, a química verde vem procurando se estabelecer em procedimentos de síntese química.

A química verde é o empenho em reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias perigosas em um projeto, na fabricação e aplicação de produtos químicos. Seu surgimento normalmente está associado à demonstração bastante recente dos danos ao ambiente provocados pela difusão de materiais poluentes de produção humana e à poluição gerada em seu processo. Nesse contexto, incentiva-se a pesquisa tanto de materiais mais ecológicos quanto de métodos sintéticos mais eficientes, que utilizem menos insumos e gerem menos resíduos, contribuindo para processos mais sustentáveis. Esse esforço é impulsionado não apenas por questões éticas, visando evitar danos irreversíveis ao meio ambiente, mas também por motivos econômicos, como a redução de custos associados ao tratamento de resíduos lançados na água e no ar [78]. Assim, a luz, como uma fonte de energia limpa e abundante, pode ser considerada um elemento ideal para promover reações químicas alinhadas aos princípios da química verde, reduzindo a necessidade de reagentes tradicionais e minimizando impactos ambientais [79].

As tecnologias em crescimento fundamentadas nos avanços das tecnologias da informação, biotecnologias, nanotecnologias e da química verde moldarão o futuro de alguns

setores, enquanto outros serão transformados. Em muitos casos, tais tecnologias determinarão o surgimento e a reestruturação de indústrias [80].

A química é uma ciência de grande importância no momento presente, pois produtos químicos realizam uma grande variedade de papéis que determinam ou mantêm um padrão elevado de vida, sendo vistos hoje como componentes essenciais das sociedades modernas. Contudo, em toda a etapa de vida de um produto, substâncias químicas também são liberadas no ambiente, onde ao serem liberadas, podem se transformar em outra substância química. Outro fator é que tais substâncias químicas podem ser transportadas a curta ou longas distâncias, podendo causar contaminação, e em alguns casos, produzir efeitos tóxicos, tanto ao homem, quanto à vida selvagem [81].

A síntese fotoquímica vem sendo aplicada em ciência e tecnologia. Por exemplo, na indústria tem-se: (i) a síntese da vitamina D<sub>2</sub>, a partir do ergosterol isolado por leveduras; (ii) síntese de antioxidantes por fotosulfonação; (iii) síntese de cubanos, que são agentes antivirais; (iv) síntese de nanomateriais; (v) síntese industrial de caprolactama, o monômero de Nylon 6; e (vi) a fabricação de solventes de limpeza, inseticidas e aromáticos halogenados (usados como intermediários sintéticos) [82].

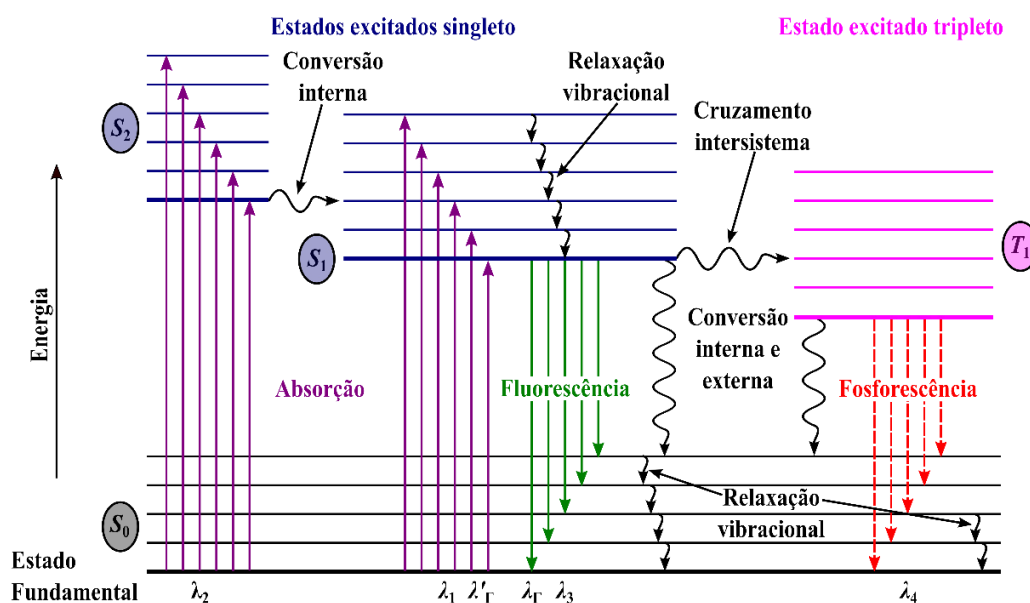
#### 2.4.1 Processos Fotoquímicos e Fotofísicos

A interação entre os processos fotofísicos e fotoquímicos determinam o resultado de uma reação fotoquímica. Processos fotofísicos são transições radiativas ou não radiativas pelas quais as moléculas são promovidas de um estado eletrônico para outro, onde as transições radiativas estão associadas com a emissão e absorção de um fóton, representados na Figura 11 como setas retas ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ), enquanto transições sem radiação não estão associadas com a emissão e absorção, representados na Figura 11 como setas onduladas ( $\rightsquigarrow$  ou  $\leftarrow$ ). Por outro lado, os processos fotoquímicos iniciam-se a partir de moléculas em estado eletrônico excitado, resultando na formação de produtos quimicamente distintos dos reagentes originais [83].

Na Figura 11 temos o Diagrama de Jablonski que é constituído por estado eletrônico singleto não excitado ( $S_0$ ), estados eletrônicos singleto excitado ( $S_1$  e  $S_2$ ) e estado eletrônico tripleto excitado ( $T_1$ ). Em cada estado eletrônico há níveis vibracionais que são divididos em subníveis classificados pelos números quânticos: 0, 1, 2, 3, ... [84]. Ao absorver um fóton, a molécula promove um elétron para um nível de maior energia, saindo do estado singleto fundamental para o estado singleto excitado [83]. Uma faixa de diferentes estados excitados é acessada, de acordo com a energia da radiação eletromagnética [85]. A transição radiativa do

estado singleto excitado para o estado singleto fundamental é chamada de Fluorescência, enquanto as transições não radiativas são chamadas de conversão interna e relaxação vibracional [83,86]. Uma conversão interna ocorre quando se tem uma transferência de um estado eletrônico singleto excitado para outro estado eletrônico excitado de mesma multiplicidade de spin. Em uma relaxação vibracional, a transição de um nível vibracional de maior energia para outro de menor energia ocorre dentro de um mesmo estado eletrônico excitado [84].

Figura 11 - Diagrama de Jablonski



Fonte: Do autor.

Legenda: Estado eletrônico singleto não excitado ( $S_0$ );  
Estados eletrônicos singletos excitados ( $S_1$  e  $S_2$ );  
Estado eletrônico tripleto excitado ( $T_1$ ).

Eventualmente, pode ocorrer o processo chamado de cruzamento intersistemas, onde se tem transição não radiativa partindo do estado eletrônico singleto excitado para o estado eletrônico tripleto excitado, ocasionando uma mudança da multiplicidade do spin. E ao transitar do estado eletrônico tripleto excitado para o estado eletrônico singleto fundamental, ocorre um processo radiativo denominado de Fosforescência [84,85].

Na fluorescência, a emissão espontânea ocorre em um intervalo de tempo na ordem de  $10^{-9}$  segundos, após a radiação excitante ter sido extinta. Contudo, na fosforescência, a emissão espontânea pode persistir por frações de segundos até horas [87]. Muitos objetos comuns, incluindo dentes humanos, certos minerais e pôsteres de luz negra, podem fluorescer, emitindo luz visível após a absorção da luz ultravioleta [86].



## 2.4.2 Leis da Fotoquímica

As mudanças fotoquímicas, tais como, fotossíntese em plantas, descoloração de materiais, escurecimento de haletos de prata, etc, foram observadas e estudadas quantitativamente antes de 1817 [72]. Grotthuss e Draper propuseram que somente a luz que é absorvida por um sistema pode causar uma mudança química [52,72,75,88]. O postulado de Grotthuss é mais conhecido hoje como a Lei de Grotthuss-Draper [72,75,88,89] ou a Primeira Lei da Fotoquímica [72,75,88,90].

Quando uma reação é irradiada por luz, uma porção do fluxo incidente é absorvida, uma porção é transmitida e uma porção é refletida, conforme a Equação (5).

$$P_0 = P_a + P_r + P \quad (5)$$

onde  $P_0$  é o fluxo incidente,  $P_a$  é o fluxo absorvido,  $P$  é o fluxo transmitido e  $P_r$  é o fluxo refletido. Os fatores de absorção ( $A = P_a + P_0$ ), transmissão ( $T = P/P_0$ ) e reflexão ( $R = P_r + P_0$ ) dependem do comprimento de onda da luz incidente.

Em uma reação homogênea isotrópica contendo uma substância simples, irradiada com luz monocromática, de acordo com a equação constitutiva de Beer-Lambert, a taxa de fótons absorvidos ( $P_a$ ) é dada pela Equação (6):

$$P_0 = P(1 - 10^{-A}) \quad (6)$$

onde  $A$  é a absorção molar ( $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ ),  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar,  $c$  é a concentração molar da substância e  $l$  é o caminho ótico percorrido. A Lei de Beer-Lambert define que a quantidade de radiação eletromagnética absorvida é proporcional ao número de moléculas que absorvem a radiação, que é a concentração das espécies absorventes. Contudo, somente é aplicada rigorosamente se as interações entre as moléculas absorvidas forem fracas.

Em 1908 e 1912, Stark e Einstein aplicaram o conceito de quantum de energia a reações fotoquímicas de moléculas, enunciando a Segunda Lei da Fotoquímica, onde afirmam que para cada fóton de luz absorvido por um sistema químico, apenas uma molécula é ativada para sua reação subsequente [72,75]. Entre 1912 (Warburg) e 1925 (Bodenstein) apresentaram uma relação entre mudança química observada e fótons absorvidos. Moléculas excitadas podem perder sua energia por caminhos não químicos, ou de forma alternativa, podem participar de reações químicas de alto rendimento [72].

### 2.4.3 Actinometria Química

A análise de actinometria química é uma técnica utilizada para quantificar a taxa de fótons incidentes na parede de um reator fotoquímico que possua uma geometria específica, com um domínio espectral luminosa bem definida [91–93]. Qualquer substância que possa reagir fotoquimicamente com um rendimento quântico conhecido ( $\Phi_{Ac, \lambda}$ ) pode ser um actinômetro químico. Para uso mais amplo, contudo, um bom actinômetro deve ser uma substância capaz de sofrer uma transformação fotoquímica, cuja o rendimento quântico seja pouco sensível a variações de temperatura, de concentração e de comprimento de onda. As análises de determinação da conversão do actinômetro devem ser simples e precisas [94,95].

É imprescindível nos experimentos de actinometria química que se determine o número de moléculas de actinômetro que reagem durante um dado intervalo de irradiação. O número de fótons absorvidos, de um comprimento de onda específico, durante o mesmo período, pode ser calculado através das moléculas de actinômetro e do rendimento quântico do actinômetro, para o mesmo comprimento de onda, através da Equação (7):

$$\Delta n_{Ac} = \Phi_{Ac, \lambda} \cdot P_{abs, \lambda} \cdot \Delta t \quad (7)$$

onde  $\Delta n_{Ac}$  é o número de moléculas de actinômetro,  $\Phi_{Ac, \lambda}$  é o rendimento quântico,  $P_{abs, \lambda}$  é o número de fótons absorvidos e  $\Delta t$  é o período de irradiação. Podemos reescreve-la como sendo a taxa do número de moléculas de actinômetro pela variação do tempo (Equação (8)).

$$\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} = \Phi_{Ac, \lambda} \cdot P_{abs, \lambda} \quad (8)$$

Como o actinômetro é a única espécie que absorve a radiação emitido pela fonte e a reação do actinômetro é uma reação elementar do tipo  $Ac \rightarrow B$ , pode-se aplicar a Lei de Lambert-Beer representada pela Equação (9).

$$P_{abs, \lambda} = P_{0, \lambda} \cdot (1 - 10^{-D_{Ac, \lambda}}) \quad (9)$$

onde  $P_{abs, \lambda}$  é o número de fótons de comprimento de onda  $\lambda$  absorvidos pelo actinômetro,  $P_{0, \lambda}$  é o número de fótons incidentes de comprimento de onda  $\lambda$ ,  $D_{Ac, \lambda}$  é a absorbância da solução contendo o actinômetro para o comprimento de onda  $\lambda$ . Levando em consideração que a solução contendo o actinômetro absorverá totalmente a radiação, obtêm-se a Equação (10):

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda} \quad (10)$$

Substituindo a Equação (7) na Equação (10), tem-se que a Equação (11):

$$\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} = \Phi_{Ac,\lambda} \cdot P_{0,\lambda} \quad (11)$$

Para condições reais de irradiação e geometria dos fotorreatores, as concentrações iniciais e finais do actinômetro podem ser obtidas experimentalmente. Pode-se obter a taxa de fótons incidentes a partir, conhecendo-se o rendimento quântico do actinômetro para o comprimento de onda específico, a partir do qual pode-se obter a radiação incidente.

Existe uma diversidade muito grande de actinômetros no mercado. Na Tabela 4 a seguir se encontra alguns tipos.

Tabela 4 - Alguns tipos de actinômetros existentes

Actinômetros	Faixa de comprimento de onda de excitação (nm)	Rendimento quântico
<i>Fase Gasosa</i>		
Acetona, 50 torr, 125 °C	250 – 320	1,0
HOCl	365 – 635	2,0
<i>Solução</i>		
Oxalato de uranila	254 – 436	0,58 – 0,49
Ferrioxalato de potássio	250 – 436	~ 1,24
Verde malacheta	250 – 330	~ 1,0
Ácido cloro acético, 25 °C	254	0,31
Benzofenona	366	0,69
Heterocoerdiantrona (em tolueno)	400 – 580	0,016
Abercromo 540	310 – 370	0,20
	436 – 546	0,076 – 0,047
Abercromo 999P	500	0,026
	540	0,058

Fonte: Adaptado da Referência [95].

## 2.5 SÍNTESE E OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA

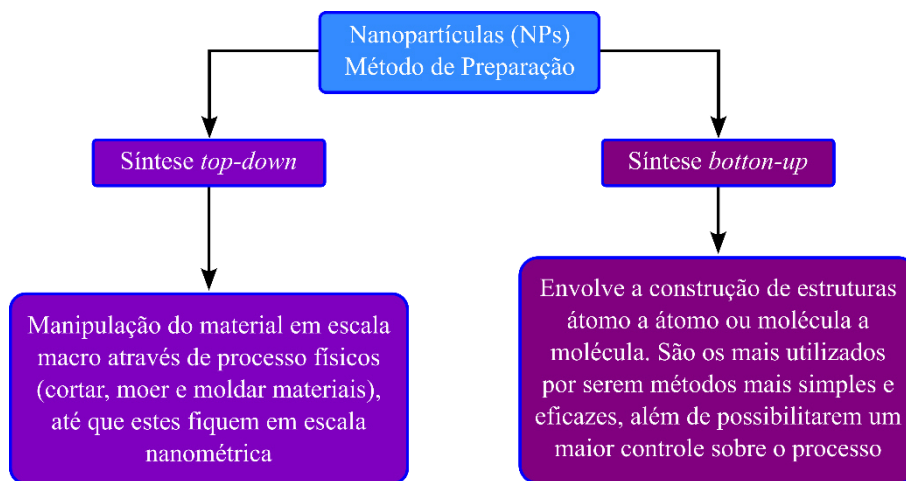
Nas últimas décadas, um notável progresso tem sido alcançado em direção a métodos mais sustentáveis e ecológicos na síntese química [56]. A pesquisa em Físico-Química tem se concentrado no estudo dos processos fotoquímicos, particularmente na interação de radiação UV-Vis com sistemas atômicos, desencadeando reações físicas, como luminescência, e transformações químicas [7].

A catálise fotoredox tem recebido uma atenção deslumbrante devido a sua reatividade para sintetizar ingredientes farmacêuticos ativos e produtos químicos finos [58] e em sistemas

de recuperação e reuso de água [96]. Na descolorização da água, a radiação UV ativa o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando na degradação de moléculas de corantes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , impulsionada pela produção de radicais hidroxila [97]. A síntese fotoquímica envolve a interação de luz com substâncias químicas para desencadear reações de oxidação e redução. Isso oferece controle sobre as características das nanopartículas (NPs), incluindo tamanho e forma [98], com aplicação em nanotecnologia, catálise e ciência dos materiais. A escolha da fonte de luz é crucial para tecnologias fotoassistidas eficientes e acessíveis[99].

Nanomateriais são estruturas com dimensões na escala de 1 a 100 nm [100–103] que, devido ao seu tamanho reduzido, possuem propriedades físicas [102,103], desempenhando um papel essencial em diversas áreas, como biomedicina, catálise, meio ambiente e eletrônica, impulsionando avanços tecnológicos. Fotoprocessos oferecem uma abordagem econômica e escalável para produzir nanomateriais com características controladas, sem o uso de reagentes nocivos ou equipamentos caros. Isso tem o potencial de revolucionar várias áreas de pesquisa e inovação tecnológica [104]. A síntese desses nanomateriais pode ser categorizada em dois métodos principais: *top-down* e *bottom-up* [102,103,105] conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Métodos sintéticos típicos de síntese para NPs



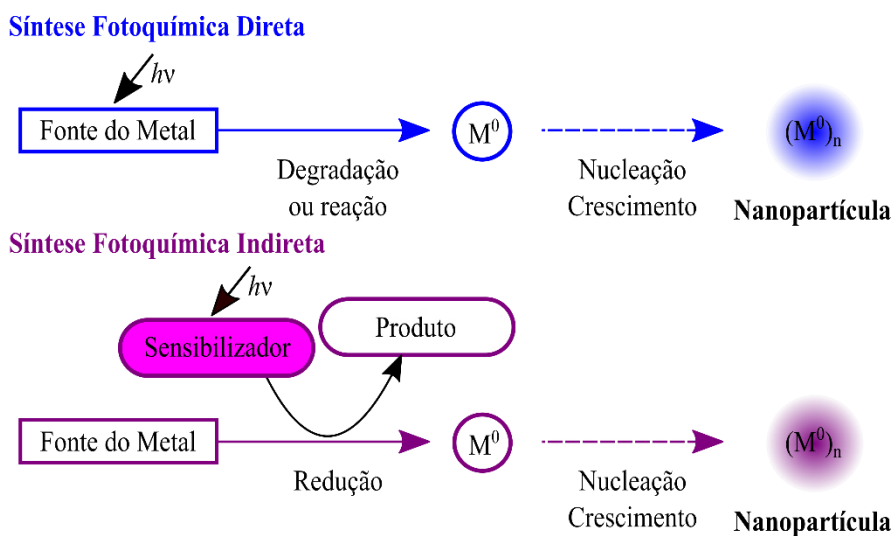
Fonte: Do autor.

No método *top-down*, uma abordagem destrutiva é empregada, na qual moléculas maiores são decompostas em unidades menores que são então convertidas em NPs adequadas. Exemplos deste método incluem moagem, deposição química de vapor, deposição física de vapor e outras técnicas de decomposição. Em contraste, a abordagem *bottom-up* forma NPs a partir de substâncias relativamente mais simples, organizando-as em estruturas maiores, por

isso, é também chamada de abordagem de construção. Exemplos deste método incluem técnicas de sedimentação e redução, como sol-gel, síntese verde, fiação e síntese bioquímica [102,103].

A síntese fotoquímica utiliza a radiação eletromagnética para desencadear a formação de nanopartículas a partir da redução de íons metálicos precursores ( $M^+$ ). Tal processo é versátil e permite a formação de nanopartículas e materiais compósitos, podendo ser feita de forma direta ou indireta utilizando fotossensibilizadores. No processo de forma direta, ocorre a formação de nanopartículas do metal ( $M^0$ ) a partir da excitação direta da fonte do metal pela radiação eletromagnética, enquanto no processo da forma indireta, ocorre a redução do cátion metálico por meio de intermediários produzidos fotoquimicamente, tais como moléculas excitadas e radicais, como apresentado na Figura 13, permitindo a flexibilização do comprimento de onda de excitação, pois a radiação eletromagnética a ser utilizada depende da energia necessária para impulsionar a sensibilização do reagente que irá formar o intermediário redutor [106].

Figura 13 - Síntese Fotoquímica



Fonte: Do autor.

Na síntese fotoquímica, uma das principais vantagens é possibilitar a produção *in situ* de nanopartículas em vários meios, tais como polímeros, emulsões e vidros. A radiação eletromagnética pode promover a reação sem destruir o meio envolvente, enquanto métodos térmicos podem afetar significativamente o meio, ou até mesmo destruí-lo. Em geral, outra vantagem que torna as rotas fotoquímicas mais atraentes é que são consideradas tecnologia limpa e, quando associadas ao uso de fontes renováveis como matéria-prima, podem produzir materiais biodegradáveis e biocompatíveis em larga escala por um custo baixo [106].

Métodos de síntese fotoquímica para a preparação de nanomateriais têm atraído muita atenção por oferecer à possibilidade de controle temporal, ajuste espacial e modulação da taxa de reação. Aliás, mesmo em condições moderadas, as reações fotoquímicas podem ser alteradas gradativamente [107].

Em um estudo feito por Joshi [108], foi observado que o método fotoquímico é apropriado e ecológico para a realização de síntese de nanopartículas de ZnO, pois foram sintetizadas utilizando a luz ultravioleta sem aquecimento, solventes não tóxicos, sendo esses reutilizáveis, não sendo preciso outros estímulos químicos e físicos.

O método de síntese fotoquímica apresenta diversas vantagens comparativas. Primeiramente, destaca-se o rigoroso controle da irradiação, permitindo ajustar com precisão as condições do processo. Além disso, esse método pode ser operado em temperatura ambiente, o que contribui para sua viabilidade e praticidade. Outra vantagem é o uso de equipamentos simples e de baixo custo, tornando-o acessível mesmo para laboratórios com recursos limitados [104].

No preparo de nanomateriais, uma das estratégias é a utilização de fotorreatores para se trabalhar com a luz, pois oferecem a possibilidade de controlar o tempo de reação, o comprimento de onda da fonte de luz e a potência. Outros fatores que podem ser controlados são a atmosfera e a agitação. Contudo, para proteger os usuários da exposição à luz, todo o processo deve ser realizado em um sistema fechado [107].

### 2.5.1 Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

Sendo o elemento químico metálico mais antigo e estudado, o ouro (Au) possui três estados de valência:  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^+$  e  $\text{Au}^{3+}$ . O estado mais comum no mundo é o  $\text{Au}^0$ , que é o ouro natural. As nanopartículas de metais nobres, como ouro (AuNP) e prata (AgNP), despertam grande interesse em diversas áreas, como biomedicina, catálise, fotônica, sensores, entre outras, devido à estabilidade e baixa resistividade do ouro, bem como à boa condutividade elétrica e térmica da prata, características que tornam essas nanopartículas foco de inúmeras pesquisas [109]. Além disso, outra propriedade importante do ouro é a sua superfície, que possui grande afinidade por diversos grupos doadores de elétrons, o que contribui para o rápido desenvolvimento de AuNPs funcionalizadas [110].

Estudos atuais confirmam diversas vantagens das AuNPs em comparação com outros nanomateriais. Essas vantagens estão associadas às suas propriedades de tamanho e forma, que as tornam altamente versáteis e aplicáveis em diversas áreas de pesquisa. Entre essas aplicações,

destacam-se as áreas biomédicas [111–113], o biosensoriamento [114–116], a administração do fármaco [117], as imagens médicas [118], e a indústria farmacêutica [119]. A capacidade das AuNPs de se adaptarem a diferentes contextos e necessidades torna-as alvo de intensa pesquisa e desenvolvimento, impulsionando ainda mais o seu uso em múltiplas aplicações.

A síntese de NPs inorgânicas pode ser realizada através de três abordagens distintas: métodos biológicos, físicos e químicos. Os métodos biológicos fazem uso de biomoléculas, organismos vivos e outras fontes naturais. Já os métodos físicos requerem equipamentos especializados, enquanto as rotas químicas envolvem diversos produtos químicos. O interesse pelo desenvolvimento de métodos ecologicamente corretos, como a síntese fotoinduzida de nanopartículas, vem crescendo como uma alternativa para evitar o uso de compostos químicos e a geração de subprodutos nocivos. Esse método é de fácil implementação e utiliza extratos biológicos e biomoléculas, reduzindo o uso de produtos químicos prejudiciais como agentes redutores e estabilizadores. Além disso, a síntese fotoinduzida reduz ou elimina a produção de resíduos e subprodutos perigosos [104].

AuNPs, também conhecidas como coloidais, são suspensões de partículas de Au de tamanho nanométrico em um fluido transportador, caracterizadas por um núcleo de Au e um revestimento de superfície. A investigação sobre o Au coloidal teve início com o trabalho pioneiro de Michael Faraday na década de 1850, onde em 1857 conduziu pesquisas sobre as características ópticas do Au coloidal, especificamente denominado "Au ativado". Durante seus estudos, Faraday observou que a solução coloidal apresentava possivelmente duas cores (vermelho nítido ou amarelado), dependendo de suas dimensões [120].

Em 1951, Turkevich desenvolveu um método para sintetizar AuNPs utilizando o ácido cítrico como estabilizador. Com base em suas evidências experimentais, Turkevich aperfeiçoou a teoria do organizador, um mecanismo de síntese de crescimento de nucleação [121]. Este método de síntese *in situ* do ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) reduzido tem sido amplamente aceito devido à sua simplicidade na síntese de AuNPs, tornando-o uma técnica comum. Neste método, o ácido cloroáurico é levado à fervura, mexido e, em seguida, Trissódico Di-Hidratado é adicionado. A solução é deixada em repouso por 30 minutos, resultando em uma suspensão coloidal com coloração final de vinho tinto (roxo) [109]. Além dos métodos de redução química mencionados anteriormente, destaca-se o método Brust-Schiffrin. Este método é amplamente utilizado na síntese de nanopartículas de ouro coloidais.

Desenvolvido em 1994 por Brust e Schiffrin, este método permitiu uma abordagem fácil para a síntese de AuNPs estáveis, com controle de tamanho e baixa dispersão. O precursor comumente utilizado é o íon tetracloroaurato ( $\text{AuCl}_4^-$ ), que é transferido para uma fase de

tolueno a partir de uma solução aquosa com a ajuda do brometo de tetraoctilamônio (TOAB) como agente de transferência de fase. Em seguida, ocorre a redução utilizando borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) na presença de dodecanotiol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ ). A mudança de cor da solução, de laranja para marrom escuro após a adição do agente redutor, evidencia claramente a formação das AuNPs. Esse método permitiu a obtenção de nanopartículas de ouro estáveis com características controladas [122].

As AuNPs podem ser categorizadas como isotrópicas (nanoesferas) ou anisotrópicas (nanobastões, nanofios, nanocascas, etc.). As nanoesferas de Au possuem uma única banda SPR, com o pico de absorção localizado em torno de  $\sim 520$  nm. Por outro lado, as nanoestruturas anisotrópicas, como os nanobastões, apresentam duas bandas de absorção SPR: o modo transversal ( $\sim 520$  nm) e o modo longitudinal, cuja posição é influenciada pela razão de aspecto da estrutura, ou seja, a relação entre o comprimento e a largura. No processo de síntese fotoquímica das AuNPs, a morfologia é predominantemente regulada pelo pH do ambiente reacional, a concentração do precursor, a natureza do surfactante empregado e a duração da irradiação [104].

## 2.5.2 Nanopartículas de Prata (AgNPs)

Recentemente, as nanopartículas metálicas têm despertado grande interesse devido às suas propriedades físicas e químicas, que podem ser ajustadas conforme a finalidade. Entre essas nanopartículas, as nanopartículas de prata (AgNPs) destacam-se por suas múltiplas aplicações, como antimicrobianas [123–125], tratamento de água [126], catalisadores [127], biossensores [128] e células fotovoltaicas [129].

As AgNPs, em solução, suportadas em substratos ou incorporadas em matrizes orgânicas ou inorgânicas, exibem propriedades físicas e químicas excepcionais que dependem de seu tamanho e forma, influenciando a banda de absorção de plasmons de superfície (SPAB). O SPAB é afetado pelo tamanho, forma, índice de refração do meio e fenômenos de adsorção na interface sólido-solução [130].

Diversos são os métodos empregados para sintetizar nanopartículas de prata, incluindo redução química [131], síntese fotoquímica [132], sínteses "verdes" usando extratos vegetais [133], ablação a laser [134], evaporação-condensação [135], entre outros. Dentre esses métodos, a síntese fotoquímica destaca-se por ser simples, versátil e eficiente, oferecendo alta resolução espacial [136]. Diversos estudos demonstraram que um agente redutor nem sempre é necessário para a síntese de nanopartículas metálicas mediada por UV [137]. Além disso, essa



técnica permite a obtenção de nanopartículas em diversos meios, como vidro [135], filmes poliméricos [138], podendo ser realizada à temperatura ambiente [124,130,132,136,139,140], com equipamento simples, barato e facilmente controlável. No entanto, apesar dessas vantagens, a abordagem fotoquímica não é amplamente utilizada [124].

Na síntese de AgNPs, a utilização de um agente estabilizante é crucial para controlar a formação homogênea de nanopartículas com o tamanho e formato geométrico desejados, além de evitar a aglomeração e possível precipitação das mesmas. Diversos reagentes podem ser usados como estabilizantes, incluindo citrato trissódico (TSC) [141], polivinilpirrolidona (PVP) [129,130,139,141], polietilenoglicol (PEG) [142], álcool polivinílico (PVA) e polianilina (PANI) [140], quitosana [137], entre outros [124].

Zein e colaboradores [139] realizaram com sucesso a síntese ambientalmente verde de nanopartículas de prata revestidas com polivinilpirrolidona (PVP) estáveis (AgNPs@PVP). O estudo focou na influência da adição de PVP no tamanho, propriedades ópticas e efeito antibacteriano das nanopartículas, usando um extrato aquoso de folhas de *Eucalyptus camaldulensis* como agente redutor. Obtiveram AgNPs@PVP esféricas, com tamanho médio de 13 nm, que mostraram boa dispersão e estabilidade por quase 5 meses. A análise FTIR confirmou a proteção das AgNPs por coordenação entre a prata e os átomos de nitrogênio (N) e oxigênio (O) do PVP. Estudos antibacterianos mostraram que as AgNPs@PVP não tinham atividade inibitória contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, ao contrário das nanopartículas sem PVP, que mostraram significativa atividade antibacteriana.

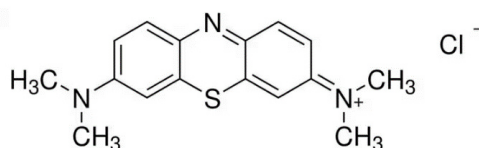
Em um estudo conduzido por Pascu e colaboradores [124], foi realizada a síntese de AgNPs via redução fotoquímica utilizando TSC como agente redutor. O principal objetivo do estudo foi otimizar a síntese fotoquímica de AgNPs ajustando parâmetros como concentração de TSC, intensidade UV, tempo de exposição UV e monitoramento da solução resultante. O estudo demonstrou um método simples para a síntese fotoassistida de AgNPs, utilizando radiação UV para ativar as capacidades redutoras do TSC, ao contrário do método clássico de Turkevich que requer aquecimento da solução. O tamanho das AgNPs foi confirmado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV). A estabilidade das nanopartículas foi estudada durante 390 dias, apresentando boa estabilidade geral.

### **2.5.3 Corante Azul de Metileno**

Um dos corantes catiônicos mais populares e ambientalmente persistentes é o azul de metileno (MB) [143], conhecido por ser tóxico [143–146], cancerígeno [143,147,148] e

mutagênico [143,148]. Ele é amplamente utilizado como corante sintético nas indústrias têxtil [143,145] e de vestuário, além de tingir papéis e couros [143]. Classificado como um corante básico, o MB possui uma estrutura molecular aromática heterocíclica, com a fórmula química  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  conforme apresentado na Figura 14. O MB apresenta solubilidade em água ou álcool tendo sua faixa de absorção no UV-Vis 664 nm em água. Também possui aplicação como agente fotossensibilizante em exames oncológicos [149].

Figura 14 - Estrutura molecular do corante azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ )



Fonte: Referência [150].

Devido às suas estruturas aromáticas complexas, natureza hidrofílica e alta estabilidade contra luz, temperatura, água e produtos químicos, não pode ser degradado por processos convencionais de tratamento de água, podendo causar poluição ambiental substancial [151]. Em função do seu extenso uso industrial, grandes volumes de águas residuais contendo azul de metileno são descarregados em corpos d'água subterrâneos e superficiais. Em doses elevadas, as propriedades inibitórias do oxidado de monoamina do MB podem induzir toxicidade fatal da serotonina em humanos, além de representar uma ameaça significativa à fauna aquática [143]. Portanto, é crucial eliminar o MB das águas residuais [143,145,146].

Existem inúmeros relatos focados no desenvolvimento de métodos químicos, físicos e biológicos com alta seletividade para a remoção de corantes e outras substâncias tóxicas de águas residuais. Esses métodos são essenciais para mitigar os impactos ambientais e proteger a saúde humana e a biodiversidade aquática [152].

A oxidação fotocatalítica é considerada uma das formas mais eficazes de degradar o azul de metileno. Diversos catalisadores foram relatados para a degradação do MB na última década [151].

A decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos na água, utilizando processos de oxidação avançados, envolve reações com radicais hidroxila ( $OH\cdot$ ) gerados nas superfícies ou nas proximidades de semicondutores de óxido metálico. Esses semicondutores são amplamente utilizados devido à sua capacidade de serem excitados pela luz visível e UV, facilitando a

oxidação fotocatalítica para a completa degradação de compostos perigosos em compostos minerais inofensivos [153].

Zulmajdi e colaboradores [154] investigaram a degradação do azul de metileno (MB) como um corante poluente orgânico por meio da oxidação fotocatalítica de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação de luz UV-LED (395 nm). Avaliaram o efeito de diferentes parâmetros, incluindo a concentração inicial do corante e a dosagem do catalisador, na taxa de degradação do corante. Os resultados indicaram que a eficiência fotônica da taxa de degradação fotocatalítica do corante foi determinada pela razão entre a concentração inicial do corante e o número de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na solução coloidal. A taxa ótima de degradação fotocatalítica foi alcançada quando as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na solução estavam bem cobertas por moléculas de corante, sugerindo que as interações moleculares entre MB e  $\text{TiO}_2$  desempenham um papel fundamental na oxidação e redução fotoinduzida, resultando na degradação fotocatalítica. Além disso, demonstraram que a ativação energética da degradação fotocatalítica está relacionada à reação controlada por difusão, indicando que a degradação fotocatalítica dos corantes é uma reação controlada pela difusão de radicais hidroxila livres.

Em um estudo realizado por Acedo-Mendoza e colaboradores [155], óxidos de cobre suportados em catalisadores de óxido de zinco foram utilizados para a degradação fotocatalítica dos corantes azul de metileno (MB) e laranja de metila (MO) sob irradiação UV a diferentes temperaturas. Catalisadores Cu/ZnO com várias cargas de cobre foram preparados e caracterizados por técnicas como AAS, DRX, TEM, UV-Vis e XPS. Os resultados mostraram que o cobre estava presente como CuO, com tamanhos cristalinos específicos. Os catalisadores Cu/ZnO demonstraram alta eficácia na degradação de MB e MO, com o catalisador 5Cu/ZnO alcançando 99% de degradação a 45 °C, devido à melhor dispersão de CuO e maior concentração de grupos hidroxila. A interação do MB com a superfície do catalisador foi mais forte, possivelmente devido à presença desses grupos hidroxila. Estudos indicaram que o radical superóxido foi a principal espécie reativa na degradação fotocatalítica dos corantes.

#### 2.5.4 Corante Rodamina B

A rodamina b (RhB) é um corante da classe dos catiônico xantenos<sup>2</sup> amplamente utilizado na indústria têxtil, reconhecido por sua estabilidade como material corante em lasers

---

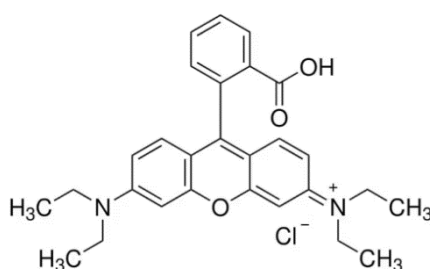
<sup>2</sup> Os corantes xantenos são compostos orgânicos derivados do xanteno, conhecidos por suas propriedades fluorescentes que resultam em cores vibrantes, variando de amarelos rosados a vermelhos azulados [221].

e por seu uso em aplicações biológicas. Sua alta solubilidade em água e solventes orgânicos confere-lhe uma cor vermelho-azulada fluorescente [156], exibindo uma forte fluorescência laranja centrada em  $\lambda_{\text{max}}$  de 586 nm causada pela deslocalização forçada envolvendo os grupos amina flanqueadores que introduzem uma carga positiva. Seu espectro de absorção tem um máximo em 554 nm para a forma zwitterion<sup>3</sup> – a variante mais comum do corante, estável em uma ampla faixa de pH, com a carga negativa no grupo carboxila e a positiva no cromóforo xanteno [157].

Atualmente proibido em alimentos [156,158–160] e cosméticos [156] devido a preocupações com sua toxicidade e potencial carcinogênico, a fotodegradação da RhB é essencial para a purificação de efluentes contendo corantes [156,160,161].

Além disso, RhB é utilizada como coloração biológica em pesquisas biomédicas devido à sua versatilidade. No entanto, a industrialização e o descarte inadequado da RhB representam riscos significativos à saúde humana e à vida selvagem, pois contaminam peixes e outras espécies em corpos d'água, entrando assim na cadeia alimentar. A RhB possui um peso molecular de 479,02 g·mol<sup>-1</sup>, e sua produção envolve a modificação de compostos xantenos, contendo grupos amino, por meio de um processo que une duas unidades para formar uma ligação glicosídica [160]. A RhB possui uma estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Estrutura molecular do corante rodamina b (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl)



Fonte: Referência [156,162].

As águas residuais geradas pelo uso de RhB são notoriamente caracterizadas por alta cromaticidade, resistência à degradação bioquímica e elevada concentração de poluentes orgânicos [163]. As técnicas convencionais de adsorção, utilizadas para a degradação da RhB, podem resultar em poluição secundária, enquanto os métodos bioquímicos enfrentam

<sup>3</sup> Zwitterion, do alemão "zwitter" (híbrido), é um composto neutro que tem um cátion e um ânion na mesma molécula [222].

dificuldades para degradar a estrutura quimicamente estável do corante [164]. A fotocatalise baseada em  $\text{TiO}_2$  surge como uma tecnologia verde e eficiente, capaz de decompor poluentes orgânicos em pequenas moléculas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta tecnologia apresenta uma ampla gama de aplicações no tratamento de águas residuais, oferecendo uma solução promissora para a remoção de corantes persistentes [165,166].

Xu e Ma [165] investigaram a degradação da RhB em água utilizando fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  assistida por ultrassom. Os efeitos de diversos fatores foram analisados, incluindo a quantidade de catalisador, a velocidade de agitação mecânica, a frequência de vibração ultrassônica, a potência de saída ultrassônica, o valor de pH inicial da solução de reação, a concentração inicial de RhB, o ar introduzido e a adsorção física. As condições ótimas de degradação foram determinadas: velocidade de rotação de 500 rpm, pH de 7, concentração inicial de RhB de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , frequência de vibração ultrassônica de 40 kHz, potência de saída de 300 W e dosagem de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O mecanismo de degradação também foi discutido, onde os resultados indicaram que a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  assistida por ultrassom possui grande potencial de aplicação na remoção de poluição orgânica e na purificação ambiental.

Em um estudo realizado por Kham e colaboradores [167] foi investigado a influência de promotores ácidos e surfactantes na fotocatalise da RhB sob irradiação UV (254 nm). Eles analisaram a adição de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de diversos ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , ácido cítrico, ácido acético) e bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), bem como surfactantes catiônicos (CTAB), aniônicos (SDS) e não iônicos (Tween 80), utilizando um espectrofotômetro UV-Visível. Os valores de  $k_{\text{obs}}$  para a fotodegradação de RhB foram fortemente influenciados pelo tipo de ácido e base. Concentrações na concentração micelar crítica (CMC) e acima suprimiram a degradação de RhB na presença de  $\text{HNO}_3$  devido à solubilização micelar. Micelas não iônicas não protegeram o corante a longo prazo devido à auto-oxidação. Produtos de degradação foram identificados por LC-MS e GC-MS, resultando na proposta de uma via de degradação esquemática.

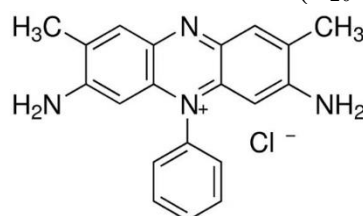
Rokesh e colaboradores [168] sintetizaram com sucesso materiais nanocompósitos de óxido de zinco-prata (ZnO-Ag) pelo método de pirólise de estado sólido fácil. O desempenho fotocatalítico dos materiais nanocompósitos foi investigado na degradação do poluente orgânico RhB sob irradiação solar, UV e luz visível. Além disso, o desempenho fotocatalítico dos materiais nanocompósitos foi explorado na presença de ondas ultrassônicas. Oxidantes comuns, como persulfato e peróxido, também foram combinados com a investigação fotocatalítica. Os resultados revelaram que os materiais nanocompósitos de ZnO-Ag

demonstraram uma eficiente atividade fotocatalítica na degradação de RhB, utilizando processos de oxidação avançada fotoassistidos (PAOPs).

### 2.5.5 Corante Safranina T

A safranina t (ST) é um dos corantes de azina mais comumente usados e um dos mais antigos corantes sintéticos. É um pó marrom-avermelhado solúvel em água, usado principalmente em alguns países como corante alimentar para dar sabor e colorir doces e biscoitos. Também é usado para tingir tanino, algodão, fibras de liber, lã, seda, couro e papel [169–173]. Devido ao seu uso excessivo como corante nas indústrias têxtil e alimentícia, é considerado um poluente importante nos sistemas aquosos [174]. Após ingestão ou contato com a pele, a Safranina T causa sintomas graves em humanos, como frequência cardíaca acelerada, vômitos, choque, cianose, hipertensão, icterícia e necrose tecidual [175]. Classificado como um corante básico, a ST possui uma estrutura molecular aromática heterocíclica, com a fórmula química  $C_{20}H_{19}N_4Cl$  conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Estrutura molecular do corante safranina t ( $C_{20}H_{19}N_4Cl$ )



Fonte: Referência [176].

É importante remover os corantes da água contaminada antes de despejá-los nas principais linhas de esgoto [177], a fim de proteger os ecossistemas aquáticos [171]. Portanto, tendo em vista a toxicidade do corante ST, inúmeras tentativas foram feitas para a remediação de águas residuais. Vários tipos de métodos têm sido usados para a eliminação de corantes, incluindo coagulação [175], adsorção [175], oxidação química, degradação microbiana, eletrocínica, bioacumulação, filtração por membrana, fotocatalise [171], e catalise (mecanoquímicas, micro-ondas e ultrassônicas) [178].

Xu e colaboradores [179] investigaram a degradação do corante ST sob irradiação ultrassônica utilizando nanopartículas de tungstato de cobalto ( $CoWO_4$ ) como sonocatalisadores. Os experimentos revelaram que nanopartículas de  $CoWO_4$  com diferentes

dosagens de SDS apresentaram desempenho sonocatalítico eficaz na decomposição de ST. A taxa de degradação de ST atingiu 85,9% sob condições de  $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CoWO}_4$  com dosagem de 0,5 g de SDS ( $\text{CoWO}_4$ -0,5), concentração inicial de corante de  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e potência ultrassônica de 160 W em 120 minutos, com uma taxa de remoção de TOC de 74,57%. A degradação de ST foi atribuída à geração de radicais hidroxila e espécies reativas de oxigênio, e o catalisador decompôs o átomo de nitrogênio na molécula de ST, produzindo íon  $\text{NO}_3^-$ . Por fim, o  $\text{CoWO}_4$ -0,5 mostrou boa estabilidade e capacidade de reutilização após quatro ciclos, na qual estes resultados fornecem uma nova referência para a degradação de poluentes orgânicos.

Sadiq e colaboradores [179] desenvolveram um sensor eletroquímico com nanotubos de carbono funcionalizados ( $\text{COOH-}f\text{MWCNTs}$ ) e nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ferro ( $\text{Fe-ZnO}$ ) para detectar e monitorar a degradação do corante ST. Os  $\text{Fe-ZnO}$  foram sintetizados pelo método sol-gel. A combinação de  $\text{COOH-}f\text{MWCNTs}$  e  $\text{Fe-ZnO}$  aumentou a resposta de corrente e a transferência de carga no sensor, com um limite de detecção de 2,3 nM para ST. O corante foi degradado fotocataliticamente até 99% em 60 minutos, e o sensor também foi eficaz na análise da cinética de degradação do ST, sendo este estudo pioneiro na detecção e degradação quase total de ST.

Em um estudo conduzido por El-Aziz e colaboradores [180] sintetizaram nanopartículas de prata ( $\text{AgNPs}$ ) usando extrato aquoso de raiz de *Saussurea costus* e caracterizaram-nas com UV-Vis, SEM, TEM e EDXs, onde a maioria das partículas apresentaram tamanhos entre 5 e 15 nm.  $\text{AgNPs}$  foram adicionados em solução de corante de açafrão para biossíntese de corante de degradação, e posteriormente foram usadas para degradar o corante ST, resultando em uma degradação de 84,6% em 72 horas, conforme analisado por UV-Vis, FTIR e HPLC. A química verde aplicada é vantajosa para a biossíntese de  $\text{AgNPs}$  devido ao baixo custo e à aplicabilidade em diversas áreas, como medicina e indústria, além de facilitar o manuseio em comparação com microrganismos.

### 2.5.6 Oxidação Fotoquímica

Os POAs fotoquímicos são frequentemente usados como uma barreira eficiente para a oxidação de poluentes orgânicos em águas residuais. O efeito combinado da irradiação UV e da reação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) confirma a remoção de uma diversidade de compostos. Os POAs fotoquímicos comuns usados são: apenas UV, UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{Fe}^{2+}$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , UV/cloro e UV com alguns outros fotocatalisadores. Portanto, os POAs UV podem mostrar melhores taxas de remoção com

ambos os radicais, ou seja, radicais hidroxila e sulfato. [181]. Na oxidação fotoquímica, espécies reativas podem ser produzidas via oxidantes ativantes ou moléculas de água [182].

Um estudo feito por Conte e colaboradores [99] utilizando LED-Vis (pico de emissão em 470 nm) e ferrioxalato, removeram os hexaclorociclohexanos (HCHs) encontrados em águas subterrâneas poluídas com líquidos de fase não aquosa densa através da foto-oxidação com peróxido de hidrogênio ou persulfato, onde seus resultados mostraram que é possível atingir a degradação de HCHs em até 85% em 420 minutos utilizando persulfato, enquanto percentuais inferiores a 40% foram obtidos quando se utilizou peróxido de hidrogênio.

Nikitas e colaboradores [183] desenvolveram um protocolo de fotoquímica verde para a oxidação de álcoois a aldeídos e cetonas, onde utilizaram tioxanteno<sup>4</sup> como fotocatalisador, oxigênio molecular do ar como oxidante e lâmpadas domésticas baratas ou radiação solar como fonte de luz. Uma variedade de álcoois primários e secundários foram convertidos nos aldeídos ou cetonas correspondentes em rendimentos baixos a excelentes. Gao e colaboradores [184] investigaram o papel das reações fotoquímicas da matéria orgânica natural na oxidação do  $Mn^{2+}(aq)$  e a consequência formação de sólidos de óxido de Mn, onde descobriram que os radicais  $O_2^{\cdot-}$  foram os principais responsáveis pela oxidação do Mn.

Cheng e colaboradores [185] investigaram a degradação de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais através da fotólise solar na presença de livre disponível, em uma solução simulada de água potável, onde a combinação da radiação solar e de cloro livre disponível demonstrou um efeito significativo na aceleração da degradação de todos os contaminantes testados, por meio da geração de radicais hidroxila, espécies reativas de cloro e ozônio. Substâncias que possuíam grupos retiradores de elétrons, como atrazina<sup>5</sup>, ibuprofeno<sup>6</sup> e primidona<sup>7</sup>, foram degradadas principalmente por radicais hidroxila ( $HO\cdot$ ).

Dizman e colaboradores [186] desenvolveram um método econômico e eficiente para a detecção de L-cisteína<sup>8</sup>, onde prepararam nanopartículas de ouro (AuNP) e nanopartículas de ouro sobre nanoestruturas de óxido de grafeno (AuNP@GO) a partir da fotoquímica, com o auxílio de uma lâmpada de vapor de mercúrio de  $75 Wm^{-2}$ . As AuNPs e as AuNPs@GO agiram como nano-sensores simples e sensíveis para L-cisteína, devido à estrutura molecular da L-

---

<sup>4</sup> A tioxantona é um composto heterocíclico que é um análogo de enxofre da xantona.

<sup>5</sup> A atrazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ) é um herbicida pertencente à classe das triazinas, amplamente utilizado em cultivos de milho, cana-de-açúcar e sorgo com o objetivo de controlar o crescimento de plantas daninhas.

<sup>6</sup> O Ibuprofeno ( $C_{13}H_{18}O_2$ ) é um fármaco classificado como anti-inflamatório não esteroide amplamente utilizado para o tratamento de sintomas como dor, febre e inflamação.

<sup>7</sup> Primidona ( $C_{12}H_{14}N_2O_2$ ) é um anticonvulsivante da classe dos barbitúricos.

<sup>8</sup> A cisteína é um aminoácido, uma molécula fundamental na construção de tecidos, músculos, hormônios e enzimas em nosso corpo.



cisteína apresentada  $-NH_2$  e  $-SH$ , que é muito atraente para a coordenação de AuNPs e AuNPs reticuladas, causando agregação e mudança de cor. Utilizando as AuNPs@GO como uma sonda, foi possível realizar a detecção colorimétrica de L-cisteína em concentrações nanomolares.

Sadhu, Ruparelia e Patel [187] desenvolveram um método eficiente e econômico para a destruição de corantes complexos, contribuindo significativamente para o combate ao aumento da poluição da água. No estudo, eles investigaram a oxidação homogênea do corante *Reactive Black 5* (RB5) utilizando íons férricos (Fe(III)) sob radiação de luz visível e solar. Após 60 minutos sob radiação artificial, mais de 80% do RB5 inicial (com concentração de 20 mg/L) foi descolorido. No entanto, sob radiação solar, mais de 90% do RB5 nas mesmas condições foi descolorido em apenas 15 minutos. A taxa e a extensão da destruição de RB5 diminuíram significativamente na presença do radical hidroxila  $\bullet OH$ , indicando que a fotorredução de espécies Fe-hidroxo e a geração de  $\bullet OH$  são os principais mecanismos de degradação de RB5. Segundo os autores, esse método de oxidação fotocatalítica homogênea induzida por Fe(III) parece ser confiável e de baixo custo para a oxidação avançada, dispensando o uso de reagentes caros, como o  $H_2O_2$ .

Muitos estudos na área de oxidação fotoquímica têm sido desenvolvidos em resposta à necessidade de rotas químicas mais limpas, buscando reduzir a poluição ambiental. Nesse sentido, o fotorreator tem ganhado destaque por oferecer diversas vantagens, tais como: eficiência na absorção da radiação luminosa; controle preciso de variáveis como intensidade da luz, tempo de exposição e agitação; alta seletividade, permitindo a oxidação apenas das espécies químicas-alvo; baixo consumo de reagentes; segurança e sustentabilidade, tornando a oxidação fotoquímica uma opção mais segura e amigável ao meio ambiente; além de possibilitar reações químicas rápidas.

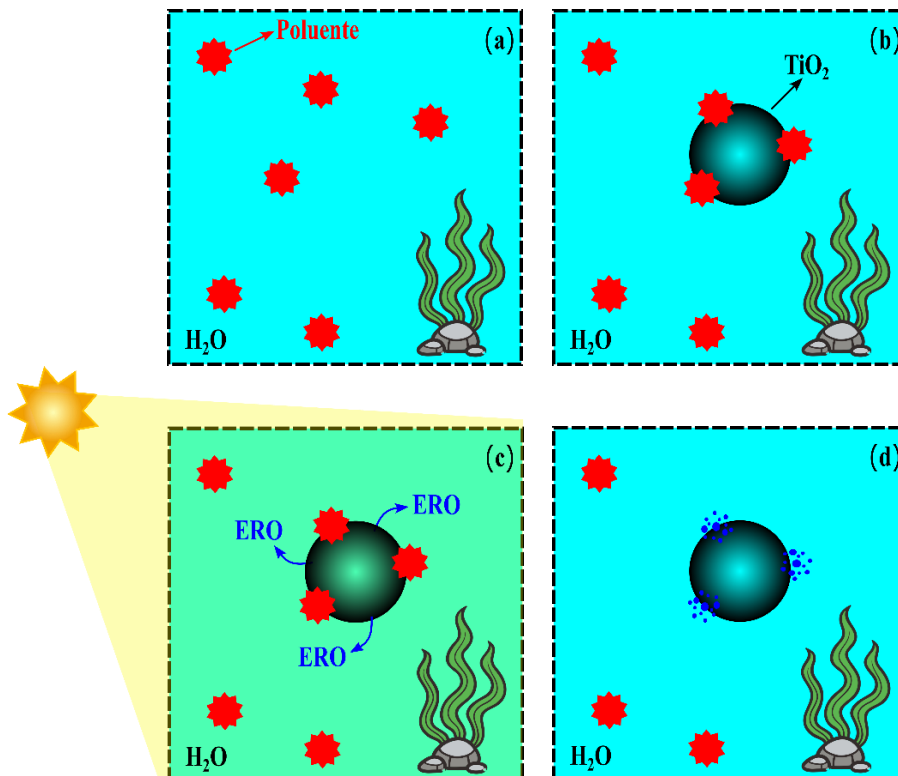
Esses são alguns motivos pelos quais o fotorreator é uma escolha vantajosa na oxidação fotoquímica, e seu desenvolvimento promissor é impulsionado pelo crescente interesse em seu uso. No entanto, é fundamental ressaltar que a seleção do fotorreator e das condições de operação deve ser adequada ao sistema em estudo e às necessidades específicas da aplicação em questão.

Nesse contexto, o estudo da catálise fotoredox exige o uso de dispositivos que, muitas vezes, não estão prontamente disponíveis em laboratórios convencionais. Por conseguinte, o desenvolvimento de fotorreatores que permitam o controle e monitoramento dos processos fotoquímicos tem despertado um interesse significativo, sobretudo em relação à busca pelo desenvolvimento e implementação de processos mais energeticamente sustentáveis.

### 2.5.7 Fotocatalisador Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sistemas de recuperação e reuso de água tem ganhado atenção global devido à escassez de água, agravada pelas mudanças climáticas e pela crescente dificuldade de acesso à água limpa e potável. Nesse contexto, uma das principais preocupações é a presença de poluentes orgânicos persistentes (POPs) na água tratada, que são predominantemente resíduos industriais despejados no ambiente, conhecidos por sua alta resistência à degradação ambiental e elevado potencial carcinogênico. Em vista disso, é essencial implementar tecnologias de tratamento de água que garantam a remoção eficaz desses POPs [153].

Figura 17 - Representação esquemática da degradação de POPs em meio aquoso



Fonte: Adaptado da Referência [153].

Legenda: a) Ambiente aquático na presença de POPs;

b) Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são adicionadas, e as moléculas poluentes são adsorvidas na superfície das nanopartículas;

c) Sob luz solar, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> promovem a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs);

d) As EROs degradam quimicamente as moléculas poluentes, convertendo-as em compostos minerais inofensivos e purificando a água.

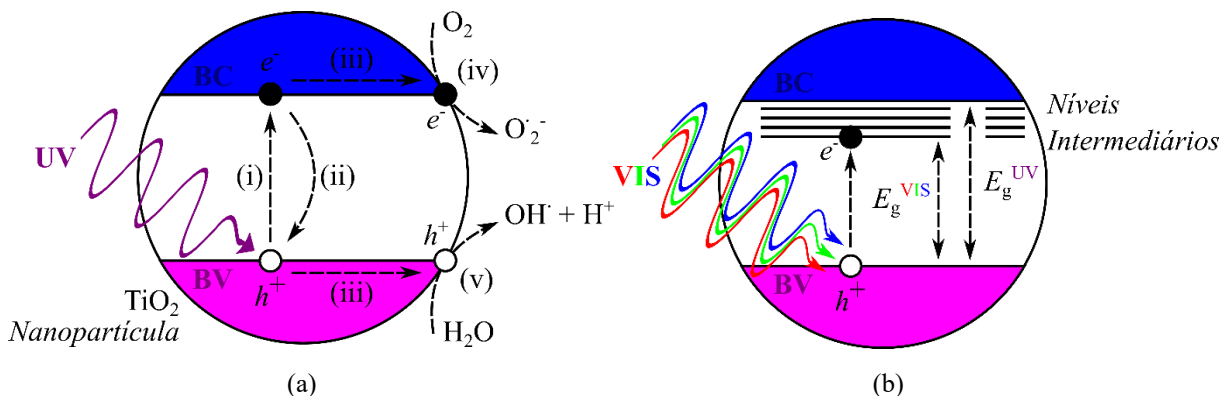
Entre essas tecnologias, a fotocatalise heterogênea na presença de semicondutores tem se mostrado uma tecnologia poderosa, amigável e de baixo custo para purificação de água

[153,188]. A Figura 17 ilustra esquematicamente os processos envolvidos na degradação dos POPs por uma nanopartícula de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

O  $\text{TiO}_2$  é um semiconductor de *band gap* ( $E_g \cong 3,2 \text{ eV}$  (anatase) e  $3,2 \text{ eV}$  (rutilo)) e somente fótons da região UV do espectro solar são absorvidos, promovendo os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ). Os portadores de carga foto gerados ( $e^-/h^+$ ) difundem-se até a superfície da nanopartícula do material, onde podem participar em processos de oxidação ( $e^-$ ) e redução ( $h^+$ ) de moléculas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$  adsorvidas. Esses processos produzem espécies reativas de oxigênio (EROs), como radicais superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que são responsáveis pela degradação de moléculas poluentes [153]. As equações a seguir apresentam algumas das reações de oxidação e redução, enquanto a Figura 18 ilustra esquematicamente os processos físicos e químicos que ocorrem na estrutura do  $\text{TiO}_2$ .



Figura 18 - Nanopartícula de  $\text{TiO}_2$



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Representação esquemática dos processos físicos e químicos que ocorrem na estrutura do  $\text{TiO}_2$  mediante iluminação solar: (i) absorção de fótons de luz solar na região do UV ( $E_F = h\nu > E_g$ ) e formação do par elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ); (ii) recombinação do par  $e^-/h^+$ ; (iii) difusão dos portadores de carga até a superfície da nanopartícula; (iv) processo de redução da molécula de  $\text{O}_2$ ; (v) processo de oxidação da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

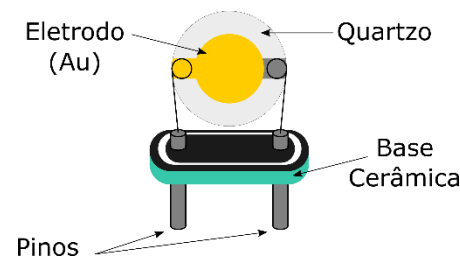
b) Níveis intermediários no interior do band gap do  $\text{TiO}_2$  devido à inserção de dopantes e/ou defeitos deslocam a absorção da região do UV para o visível do espectro eletromagnético ( $E_g^{\text{VIS}} < E_g^{\text{UV}}$ ).

Contudo, a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é limitada principalmente por dois fatores, a absorção óptica (Figura 18(a): processo (i)) e os processos de recombinação (Figura 18(b): processo (ii)), limitando assim o uso do  $\text{TiO}_2$  apenas em comprimentos de onda dentro do espectro do UV.

## 2.6 MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (QCM)

Os cristais de quartzo piezoelétricos, também conhecidos como cristais de quartzo, têm sido amplamente utilizados como sensores devido à sua alta sensibilidade. A palavra "piezoelétrico" deriva do termo "piezoeletricidade", o qual tem sua raiz na palavra grega "piezein", que significa "pressionar". Essa terminologia faz referência à capacidade desses materiais de gerarem eletricidade quando são submetidos à pressão. Em 1880, os renomados físicos franceses Pierre e Jacques Curie realizaram uma descoberta significativa. Ao estudarem os cristais de sal, eles demonstraram que esses materiais tinham a capacidade de gerar eletricidade quando eram deformados em direções específicas dentro de sua estrutura cristalográfica. Essa descoberta marcou o início do reconhecimento do efeito piezoelétrico [189]. No ano seguinte, os mesmos físicos, Pierre e Jacques Curie, expandiram ainda mais seus estudos e comprovaram que o efeito piezoelétrico também podia ocorrer de forma inversa. Eles observaram que o quartzo, quando submetido a uma tensão, podia se deformar. Essa descoberta acrescentou uma nova dimensão à compreensão do fenômeno piezoelétrico [190]. Na Figura 19 é apresentado um cristal piezoelétrico típico de quartzo.

Figura 19 - Ilustração esquemática de um cristal piezoelétrico típico de quartzo

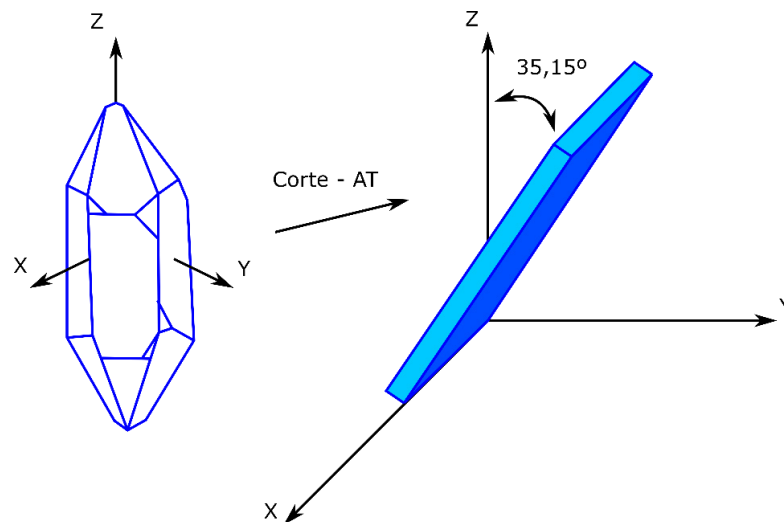


Fonte: Autor.

O quartzo apresenta não apenas propriedades piezoelétricas, mas também outras características que o destacam como um dos melhores materiais para dispositivos ultrasensíveis, sendo amplamente encontrado na natureza [191]. Além disso, o  $\alpha$ -quartzo, uma

variedade desse material, é termicamente estável até 573 °C [190–192], o que o torna ideal para aplicações que envolvem temperaturas até este limite. Ao fabricar cristais de quartzo ressonantes, lâminas são cortadas a partir de um bloco maior, seguindo orientações específicas em relação ao eixo cristalográfico (Figura 20). Essa precisão na orientação cristalina permite aproveitar ao máximo as propriedades piezoelétricas do quartzo, garantindo um desempenho ótimo em dispositivos sensíveis [191].

Figura 20 - Ilustração do corte AT do cristal de quartzo



Fonte: Autor.

Nota: Frequentemente utilizado em frequências de 0,5 à 300 MHz.

Há três tipos principais de cortes AT, BT e SC, que são determinados pelo ângulo de inclinação em relação ao eixo z. Os cortes AT e BT, por exemplo, possuem ângulos de corte de 35° e -45°, respectivamente. Entre esses tipos, os cortes AT são os mais amplamente utilizados devido ao seu coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero [193].

Os cristais podem ser adquiridos comercialmente com uma variedade de tratamentos superficiais. Os polidos mecanicamente são os mais comuns, que resultam em uma superfície opticamente rugosa. Essas superfícies aumentam a aderência do metal ao cristal, porém podem causar problemas ao determinar variações de frequência quando o cristal é imerso em um líquido. Para obter superfícies com características diferentes, utiliza-se o polimento químico. Esse tratamento produz superfícies com um polimento de qualidade óptica conhecido como polimento de sobretom harmônico, e esses cristais exibem boa estabilidade em frequências mais altas, correspondentes aos harmônicos ímpares. As frequências fundamentais mais comumente utilizadas variam entre 5 e 10 MHz devido às espessuras razoáveis dos cristais, o que facilita o manuseio e o arranjo experimental. Considerando que a sensibilidade de detecção está

relacionada à frequência de ressonância, é importante destacar que maior sensibilidade é alcançada em frequências mais altas. No entanto, é necessário encontrar um equilíbrio entre a facilidade de manuseio e a sensibilidade. Para a maioria dos casos, resultados excelentes são obtidos utilizando cristais cuja frequência característica está situada entre 5 e 10 MHz [193].

Em 1959, Sauerbrey demonstrou (Equação (18)) que a variação na frequência de ressonância do cristal de quartzo oscilante é diretamente proporcional à variação de massa na superfície do cristal [194],

$$\Delta m = -\frac{C}{n} \Delta f_n \quad (18)$$

onde  $\Delta m$  é a variação de massa por unidade de área na superfície do cristal de quartzo,  $C$  é a constante de sensibilidade do instrumento e  $\Delta f_n$  é a variação na frequência de ressonância do cristal de quartzo no  $n$ -ésimo harmônico ( $n = 1, 3, 5, \dots$ ).

Em 1985, Kanazawa e Gordon [195] demonstram (Equação (19)) em seu estudo que o Cristal de Quartzo pode oscilar em contato com um líquido, onde o líquido causa uma mudança significativa na frequência ressonante.

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\rho_L \cdot \eta_L}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q} \right)^{1/2} \quad (19)$$

onde  $f_0$  é a frequência de ressonância característica do quartzo,  $\mu_q$  o módulo de cisalhamento do quartzo,  $\rho_q$  a densidade do quartzo e  $\rho_L$  e  $\eta_L$  são a densidade e a viscosidade do líquido, respectivamente.

Usando hardware e software apropriados, é possível medir essa variação de frequência em tempo real, obtendo informações valiosas sobre as reações e interações moleculares que ocorrem na superfície do cristal de quartzo, como oxidação, corrosão, interação antígeno-anticorpo e crescimento do filme [196].

Esses cristais podem ser utilizados como sensores de massa por meio de uma configuração conhecida como Microbalança de Cristais de Quartzo (QCM), que envolve a colocação de um cristal fino entre dois eletrodos condutores. Essa disposição permite medir com precisão pequenas variações de massa que interagem com o cristal, fornecendo informações valiosas em diversas aplicações [197].

Devido à sua alta área de superfície específica e propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e químicas aprimoradas, as nanopartículas (NPs) são amplamente utilizadas em várias

aplicações científicas, incluindo sistemas biossensores QCM para a detecção de células de câncer de mama [198], microRNA-21 [199], DNA [200] e interações de nanopartículas aniônicas com bicamadas lipídicas [201].

A QCM opera com base no princípio do efeito piezoelétrico. Esse fenômeno é caracterizado pela capacidade de certos materiais dielétricos se deformarem quando expostos a um campo elétrico, ou de gerarem um campo elétrico quando são mecanicamente deformados [202].

A QCM é uma escolha comum como sensor acústico, permitindo medições de variações de massa em nanoescala. Inicialmente utilizados como ressonadores em circuitos de comunicações e osciladores, o cristal de quartzo piezoelétrico demonstra a capacidade de detectar diretamente e em tempo real variações de massa em nanoescala, tornando-se um transdutor universal devido à massa ser uma propriedade fundamental de um analito. Sua operação baseia-se na aplicação de uma tensão de corrente alternada (AC) ao cristal piezoelétrico, que, em resposta, oscila em sua frequência de ressonância fundamental ( $\Delta f$ ). Pequenas variações de massa na superfície do cristal alteram a frequência de ressonância, possibilitando a detecção direta e em tempo real dessas mudanças. [203].

Nos últimos anos, a QCM tem sido amplamente utilizado como biossensor na área de detecção de patógenos [204], devido à sua capacidade de detectar praticamente qualquer tipo de biomolécula. Esta capacidade única de monitoramento em tempo real permite a detecção de interações adesivas entre as células e a superfície do biossensor, tornando o QCM um detector altamente atraente no campo da biologia celular [194].

A QCM tem sido usado por mais de seis décadas no vácuo e na fase gasosa e, por mais de quatro décadas, provou ser muito útil em meios líquidos. O desenvolvimento de métodos de detecção sensíveis, rápidos e acessíveis é necessário para a melhor caracterização de nanomateriais. Os sistemas QCM, devido à sua detecção em tempo real e alta sensibilidade, são atrativos para a detecção de nanopartículas sintetizadas.

### **2.6.1 QCM: Estudos Intermoleculares**

A técnica de Análise por Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM) tem se destacado como uma ferramenta para investigações intermoleculares. Ela surgiu como um recurso fundamental na análise das interações entre moléculas, proporcionando informações cruciais sobre processos como adsorção, reações químicas e ligação molecular.

Uma das aplicações mais comuns da QCM envolve o estudo da adsorção e dessorção de moléculas na superfície do cristal [205]. Esse processo desempenha um papel crucial em diversos campos, incluindo catálise [206], ciência de materiais e química de superfície. A QCM permite investigar como as moléculas se ligam à superfície do cristal em resposta a diferentes variáveis, como temperatura, pressão e concentração da solução. Além disso, possibilita a caracterização da taxa desses processos, fornecendo informações valiosas sobre sua cinética.

Os estudos intermoleculares com QCM encontram aplicações em uma ampla variedade de áreas de pesquisa. Na química, essa técnica é empregada para avaliar a eficácia de catalisadores e entender os mecanismos de reações químicas. Na biologia, a QCM desempenha um papel crucial na investigação das interações entre biomoléculas e superfícies biocompatíveis. Na ciência de materiais, ela auxilia na exploração das propriedades de revestimentos e filmes finos.

Para exemplificar o potencial da QCM, Zhang et al. [207] realizaram estudos das interações entre incrustações de membranas e compostos farmacologicamente ativos (PhACs). Utilizando simulações de Microbalança de Cristal de Quartzo com Dissipação (QCM-D) e Dinâmica Molecular (MD), eles analisaram como essas interações afetam a penetração de PhACs. Os resultados mostraram que as interações entre PhACs e BSA seguiram uma ordem específica, consistente com dados de penetração.

Em outro estudo, Kim et al. [208] investigaram os mecanismos de reações sequenciais na deposição de camada molecular (MLD) usando QCM. Ciclos MLD repetidos foram realizados para cobrir o sensor QCM com titanicoxido. As medições QCM *in situ* foram usadas para monitorar mudanças no ganho de massa a diferentes temperaturas, revelando diferenças significativas. Melikishvili et al. [209] utilizaram QCM e a Equação de Sauerbrey para estimar a quantidade de proteínas de  $\beta$ -caseína adsorvidas à superfície de ouro do cristal de quartzo. Esse método se mostrou consistente com estudos anteriores baseados em elipsometria.

Li e colaboradores [210] estudaram o efeito da força iônica na adsorção sequencial de isolado de proteína de soro de leite e baixa metoxi pectina (na interface entre uma fase hidrofóbica e uma fase aquosa) foi estudado por QCM-D em tempo real.

Os estudos intermoleculares com QCM têm um impacto significativo na compreensão de processos fundamentais em diversas áreas científicas. A sensibilidade da QCM em detectar variações de massa extremamente pequenas a torna uma ferramenta essencial para pesquisadores que buscam insights profundos sobre interações moleculares.



A versatilidade e a capacidade da QCM de proporcionar informações detalhadas sobre processos intermoleculares a tornam uma ferramenta valiosa em diversos campos científicos e de pesquisa.

### 3 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O avanço da nanotecnologia e a crescente demanda por métodos eficazes de síntese e caracterização de nanomateriais têm impulsionado significativamente a pesquisa científica e tecnológica nas últimas décadas. Nesse cenário, a plataforma Arduino tem emergido como uma ferramenta valiosa e acessível para o desenvolvimento de sistemas de controle e monitoramento em laboratórios de pesquisa, especialmente na área de nanomateriais. Esta tese de doutorado teve como objetivo principal desenvolver, construir e validar fotorreatores de bancada com diversas funcionalidades, além de uma bomba peristáltica com controle de fluxo, adaptada para uso com microbalanças de cristal de quartzo (QCMs), todos baseados na plataforma Arduino. A abordagem adotada buscou não apenas a criação desses dispositivos, mas também sua aplicação em estudos avançados relacionados a nanomateriais. Na primeira parte deste trabalho, descreve-se a concepção e construção de dois fotorreatores controlados por Arduino, projetados para realizar processos fotoquímicos de maneira precisa e automatizada. Esse controle é particularmente relevante na síntese de nanomateriais, onde a gestão cuidadosa da exposição à luz é fundamental para obter produtos com características específicas. A segunda parte do estudo aborda o desenvolvimento de uma bomba peristáltica com controle de fluxo, construída com a plataforma Arduino e integrada a uma QCM. A QCM é uma ferramenta poderosa para a análise de interações intermoleculares em sistemas nanométricos, permitindo a análise em tempo real de fenômenos de adsorção e dessorção. Com a implementação da bomba peristáltica, o sistema torna-se mais acessível e versátil, permitindo que pesquisadores e laboratórios investiguem de forma eficaz a interação entre nanomateriais e biomoléculas.

O desenvolvimento desses dispositivos e a exploração de suas capacidades avançadas representam um avanço significativo no campo da nanotecnologia. Ao oferecer soluções de baixo custo e alta eficiência para fotorreatores e bombas peristálticas com controle de fluxo em QCMs, esta pesquisa abre novas oportunidades para a pesquisa em nanomateriais, com potencial aplicação futura em áreas como eletrônica, medicina e energia.

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver dois fotorreatores de bancada com configurações distintas, ambos baseados na plataforma Arduino, para viabilizar processos fotoquímicos em batelada. O primeiro fotorreator contará com controle preciso de variáveis experimentais, incluindo tempo, agitação, intensidade luminosa, comprimento de onda e um sistema de arrefecimento. O

segundo, por sua vez, permitirá o ajuste da intensidade luminosa e do tempo de exposição. Esses equipamentos serão aplicados tanto na síntese fotoquímica de nanomateriais quanto em processos de fotocatalise. Adicionalmente, pretende-se desenvolver uma bomba peristáltica com controle de fluxo via Arduino, integrando-a a uma QCM para investigar a dinâmica de interação entre nanopartículas e biomoléculas.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Desenvolver um fotorreator de bancada para operações em batelada, utilizando pequenos volumes (2,5 e/ou 4,5 mL) e dotado de múltiplos canais para execução simultânea de processos, permitindo controle preciso das variáveis temporais, agitação, intensidade luminosa, comprimento de onda da radiação incidente, e monitoramento da temperatura;
- b) Desenvolver um fotorreator de bancada para operações em batelada, utilizando volumes de até 15 mL, permitindo controle da intensidade luminosa e tempo da radiação incidente;
- c) Desenvolver uma bomba peristáltica com controle de fluxo para ser implementada a uma Microbalança de Cristal de Quartzo, com o intuito de estudar interações entre nanopartículas e biomoléculas;
- d) Empregar os reatores fotoquímicos de diferentes configurações na síntese de nanomateriais;
- e) Otimizar os parâmetros operacionais dos processos de síntese de nanomateriais, incluindo temperatura, pH, tempo de reação, modo de operação, concentração/carga de materiais e fonte de radiação;
- f) Utilizar os reatores fotoquímicos nas etapas de fotocatalise heterogênea de matrizes contaminadas com matéria orgânica;
- g) Aperfeiçoar as variáveis operacionais dos processos de fotocatalise heterogênea de matrizes contaminadas com compostos orgânicos, abrangendo temperatura, pH, tempo de reação, modo de operação, concentração/carga de materiais e fonte de radiação;
- h) Aplicar a bomba peristáltica com controle de fluxo a Microbalança de Cristal de Quartzo no estudo das interações entre nanopartículas metálicas e materiais biológicos, como membranas suportadas ou proteínas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, é apresentado uma descrição detalhada de como foram desenvolvidos o Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM), o Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE) Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo, incluindo a preparação dos materiais e os procedimentos de validação realizados.

### 4.1 DESENVOLVIMENTO DOS EQUIPAMENTOS

O desenvolvimento dos dois fotorreatores e da bomba peristáltica foi realizado em parceria com a Oficina de Eletrônica e o Espaço Maker da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), localizados, respectivamente, na sede da universidade e na Unidade Educacional Santa Clara. A criação dos modelos 3D das peças dos equipamentos foi feita no software Autodesk Fusion 360 (versão educacional), após a finalização e detalhamento dos designs. Com os modelos definidos, iniciou-se a etapa de fabricação dos equipamentos no Espaço Maker da Agência de Inovação e Empreendedorismo da UNIFAL-MG. Para a impressão 3D, foram utilizados filamentos de ABS Premium de 1,75 mm, processados em uma impressora 3D modelo Core H5 da GTMax3D.

#### 4.1.1 Desenvolvimento da Eletrônica Embarcada

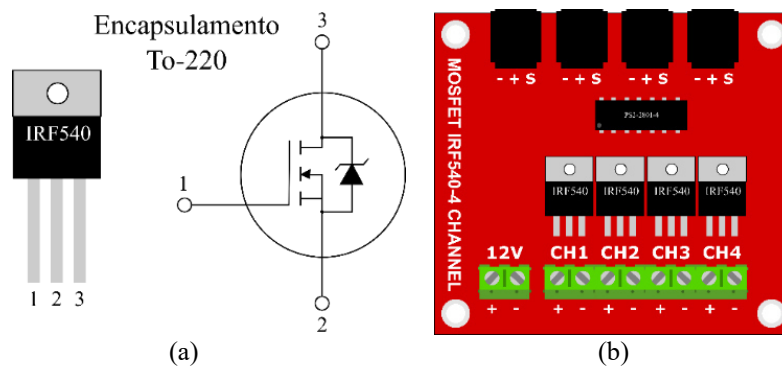
Para o desenvolvimento da eletrônica embarcada do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM), utilizou-se o Arduino Mega 2560, enquanto o Arduino UNO foi designado para o Fotorreator de Tubo de Ensaio (FTE) e a Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo (BPCF). A programação dos dispositivos foi realizada em C++ por meio do software IDE do Arduino.

A primeira etapa envolveu a criação da interface entre o Arduino e o usuário de cada equipamento, utilizando um display LCD 20x04 (LCD 2004) com módulo I2C para os dois fotorreatores, e um display LCD 16x02 (LCD 1602) com módulo I2C para a bomba peristáltica. No FMPM, foram implementadas funcionalidades avançadas, incluindo controle de intensidade dos LEDs, seleção do comprimento de onda, ajuste de intensidade de agitação, monitoramento de temperatura, controle da velocidade do sistema de arrefecimento e definição do tempo de operação. O FTE recebeu controles de intensidade dos LEDs e ajuste de tempo de exposição, enquanto a BPCF possui apenas o controle de velocidade do motor de passo.

#### 4.1.2 Controle da Intensidade Luminosa dos LEDs

Para controlar a intensidade luminosa dos LEDs do FMPM foram utilizados três tipos de fitas de LEDs, enquanto para o FTE foi utilizado apenas uma fita de LED. Um dos canais do Shield MOSFET IRF540 de quatro canais (conforme ilustrado na Figura 21) e duas saídas digitais do Arduino MEGA (para o FMPM) e UNO (para o FTE) que possuem a função PWM.

Figura 21 - Ilustração do MOSFET IRF540



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Descrição dos pinos: (1) *Gate*; (2) *Drain*; (3) *Source*;  
b) Módulo MOSFET IRF540 de 4 canais.

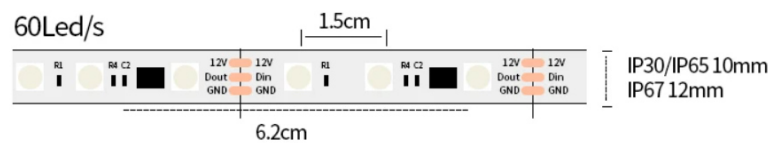
Tabela 5 - Dados técnicos do MOSFT IRF530

IRF540	
Canal	N
Tensão de <i>Drain-Source</i>	100 V
Tensão de <i>Gate-Source</i>	$\pm 20$ V
Corrente de <i>Drain</i>	30 A
Potência Dissipada	150 W

Fonte: Adaptado da Referência [211].

Para a radiação UVA 365 e 395, foram utilizadas duas fitas flexível de LEDs SMD (Surface Mounted Device) com fita adesiva, modelo 5050, contendo 60 LEDs por metro com comprimento de onda de 365 nm, para a fita UVA 365, e 395 nm, para a fita UVA 395, na qual possui uma potência que varia de 10 a 12 W por metro (Figura 22).

Figura 22 - Fita flexível de LEDs SMD 5050 UVA

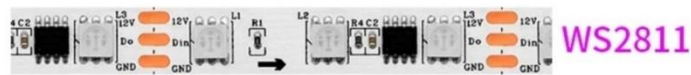


Fonte: Adaptado da Referência [212].

O ângulo do feixe de cada LED é de 120°. A fita de LEDs é alimentada com tenção de 12 VDC.

Já para a radiação VIS, foi utilizado uma fita flexível de LEDs RGB (vermelho, verde e azul) SMD (Dispositivo montado em Superfície) endereçável com fita adesiva, modelo WS2811, que controla 3 LEDs ao mesmo tempo através de um CI (20 CIs por metro), contendo 60 LEDs por metro com escala de cinza de 256 por cor, possibilitando até 16 milhões de cores, na qual possui uma potência de aproximadamente 18 W por metro (Figura 23). O ângulo do feixe de cada LED é de 120°. A fita de LEDs é alimentada com tenção de 12 VDC.

Figura 23 - Fita flexível de LEDs SMD 5050 RGB Endereçável



Fonte: Adaptado da Referência [213].

#### 4.1.3 Análise da Faixa Espectral Emitida pelos LEDs

Para análise espectral da radiação emitida pelas diferentes fontes de LEDs usadas no projeto foi empregado um espectrômetro da marca Ocean Insight, modelo USB2000+. Os espectros de emissão dos LEDs foram obtidos no intervalo do comprimento de onda de 200 a 800 nm.

#### 4.1.4 Controle da Intensidade do Sistema de Agitação Mecânica

Assim como o sistema de controle de intensidade dos LEDs, o controle de intensidade da agitação mecânica no FMPM, na forma de vibração, foi implementado usando um dos canais do módulo MOSFET IRF540 de 4 canais (Figura 21). Esse sistema utiliza uma saída PWM do Arduino Mega e um motor de ventoinha de um sistema de arrefecimento de microprocessador.

#### 4.1.5 Sistema de Arrefecimento com Indicação de Temperatura

Para o FMPM, foi desenvolvido um sistema de arrefecimento com indicação de temperatura e controle de velocidade da ventoinha. Assim como nos controles de intensidade luminosa dos LEDs e da vibração mecânica, esse sistema foi implementado utilizando um dos canais do módulo MOSFET IRF540 de 4 canais (Figura 21). A configuração inclui uma saída

PWM do Arduino Mega e um motor de ventoinha de uma fonte de computador para o sistema de arrefecimento. A medição da temperatura foi realizada com o sensor DS18S20 (Figura 5), que possibilita tanto a leitura precisa da temperatura quanto o ajuste automático da velocidade da ventoinha.

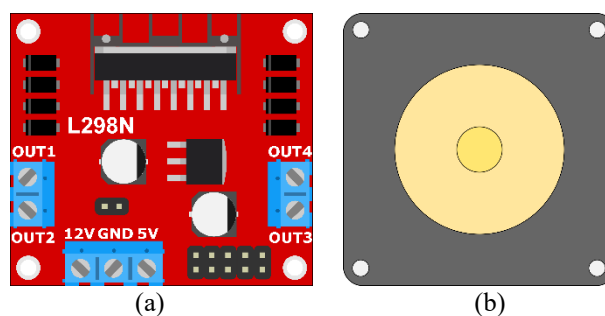
#### 4.1.6 Entrada de Dados dos Equipamentos

Para facilitar a interação do usuário na inserção dos parâmetros dos equipamentos e reduzir a necessidade de placas eletrônicas adicionais, foram adotadas soluções práticas de controle. No FMPM, foi utilizado um teclado matricial de membrana com quatro botões, enquanto o FTE foi equipado com um encoder rotativo com botão de pressionar. Já para a BPCF, foi implementado um teclado matricial de membrana com três botões.

#### 4.1.7 Controle de Fluxo da Bomba Peristáltica

Para o controle de fluxo da bomba peristáltica, foi empregado um módulo L298N (Figura 24-a) em conjunto com um motor de passo de 200 passos (Figura 24-b), acionado por quatro saídas do Arduino UNO.

Figura 24 - Ilustração dos dispositivos para controle de fluxo



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Módulo L298N (ponte H) para controle de velocidade do motor de passo;

b) Motor de passo.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA

Na Tabela 6 uma lista detalhada dos reagentes utilizados na caracterização actinométrica dos dois fotorreatores construídos é apresentada. Água deionizada (MilliQ®) foi usada em todos os experimentos.

O método empregado para caracterização dos fotorreatores por actinometria química foi o desenvolvido por Hatchard [214] utilizando o ferrioxalato de potássio como actinômetro químico padrão.

Tabela 6 - Produtos utilizados para a actinometria e suas respectivas massas molares

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Fornecedor
Cloreto de Ferro Hexahidratado	FeCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	≥ 97	270,30	Isofar
Oxalato de Potássio Monoidratado	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	99	184,23	Sigma-Aldrich
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-98	98,08	Sciavicco
1,10-Fenantrolina	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	≥ 99	180,21	Sigma-Aldrich
Sulfato Ferroso	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	≥ 99	278,02	Vetec

Fonte: Do autor.

#### 4.2.1 Síntese do Sal Actinométrico

Para realizar a actinometria química nos fotorreatores desenvolvidos neste estudo, a preparação do sólido actinométrico seguiu uma relação estequiométrica de 3 mols de K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O para 1 mol de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. O procedimento começou com a dissolução 5 g do sal FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 50 mL de água, juntamente com a dissolução de 10,2248 g de K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O em 50 mL de água. Ambas as soluções foram mantidas sob agitação a 60 °C por 5 minutos e, em seguida, misturadas e agitadas constantemente a 60 °C por 45 minutos usando um agitador magnético com aquecimento. Posteriormente, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e, em seguida, resfriada até 0 °C com o auxílio de um banho de gelo, mantendo por 45 minutos no banho de gelo. Após a formação do precipitado, realizou-se uma filtração à vácuo utilizando um funil Buchner, lavando o sólido com água fria e finalizando a lavagem com metanol. O sólido foi recristalizado 3 vezes. Após a filtração, o material foi deixado para secar a 45 °C por 24 horas. Como produto final, foi obtido 4,5016 g de K<sub>3</sub>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·3H<sub>2</sub>O (sólido actinométrico), que possui uma coloração verde clara. É importante destacar que todo o procedimento foi conduzido em um ambiente escuro para garantir a precisão actinométrica [214].

#### 4.2.2 Preparação do Actinômetro de Ferrioxalato de Potássio

Para a preparação de 1 L da solução de ferrioxalato de potássio (0,006 mol·L<sup>-1</sup>), foram dissolvidos aproximadamente 2,949 g do composto K<sub>3</sub>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O em 800 mL de água



deionizada, e em seguida, adicionados 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na razão molar de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Logo em seguida, a solução foi completada para 1 L e misturada. Essa constitui uma solução actinométrica na qual, conforme pesquisas, demonstrou a habilidade de absorver aproximadamente 99,9999% da radiação incidente. Para preservar sua integridade, a solução é acondicionada em um recipiente âmbar, minimizando a exposição direta à luz, e armazenada em um ambiente protegido contra quaisquer incidências de radiação luminosa [214].

#### 4.2.3 Curva de Calibração para o Íon Ferroso

Com o propósito de quantificar a concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  gerados por processos fotoquímicos, procedeu-se à construção de uma curva de calibração utilizando soluções de  $\text{FeSO}_4$  em diferentes concentrações, cujas intensidades de absorção em 510 nm foram registradas. Com o respaldo desta curva é viabilizada a determinação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  presente numa amostra de concentração desconhecida a partir da avaliação da intensidade de absorção correspondente.

Uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$  foi preparada com uma concentração de  $0,4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  em um meio contendo 0,05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Essa solução foi obtida pela diluição recente de  $\text{FeSO}_4$  padronizado a 0,1 M em um meio de 0,05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em seguida, procedeu-se à preparação de 100 mL de uma solução de 1,10-fenantrolina (*phen*) a uma concentração de 0,1% (m/v) por meio da dissolução de 0,01 g do composto. Paralelamente, foi confeccionada uma solução tampão constituída de acetato de sódio e ácido sulfúrico, na proporção molar de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . O acetato de sódio foi completamente dissolvido em água, atingindo um volume de 120 mL, enquanto que o ácido sulfúrico foi agregado em 72 mL, completando o volume total de 200 mL. Em um conjunto de recipientes devidamente calibrados, cada um com capacidade de 20 mL, procedeu-se à adição dos seguintes volumes de solução (a): 0, 0,5, 1,0, ..., 4,5, 5,0 mL. Posteriormente, com o intuito de assegurar um grau de acidez global correspondente a 10 mL de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentração 0,05 M, incorporou-se 0,05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em quantidade adequada. Para completar o procedimento, foram adicionados 2 mL da solução (b) e 5 mL da solução (c), efetuando-se uma homogeneização apropriada após cada adição. O volume de cada recipiente foi ajustado até a marcação indicada, procedendo-se a uma mistura final e posterior repouso por um período mínimo de 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram submetidas à análise empregando um espectrofotômetro de absorção UV-Visível no comprimento de onda de 510 nm. Com base nos dados adquiridos, foi possível desenvolver uma curva de calibração que desempenha um papel fundamental na determinação da

concentração de íons ferro gerados durante a reação da solução actinométrica com a exposição à radiação luminosa em diferentes intervalos de tempo. Isso foi alcançado por meio da aplicação da técnica de regressão linear [214,215].

### 4.3 FOTORREATOR DE MULTICANAIS PARA PROCESSOS EM MICROESCALA: TESTES E VALIDAÇÃO

#### 4.3.1 Eficiência Fotônica

Após a elaboração da curva de calibração, procedeu-se com as medições destinadas à determinação da intensidade luminosa e potência do Fotorreator para Processos em Microescala (FMPM). No FMPM, foram adicionados 2,5 mL da solução de ferrioxalato de potássio, em cada cubeta de plástico (36 cubetas de 2,5 mL), onde uma fração de 2,5 mL foi separada. Os LEDs foram ativados (ajuste da intensidade em 100% e agitação em 30%) por um período de 10 minutos, com coleta subsequente de alíquotas de 2 mL da solução de cada cubeta irradiada após 10 minutos. Esse procedimento foi realizado sequencialmente, começando pela cubeta de plástico na posição 01 e seguindo até a posição 36, resultando em uma série de 37 frascos, sendo 36 contendo soluções irradiadas e 1 contendo a solução não irradiada como controle. Para cada alíquota, em seu respectivo béquer, 1 mL da solução de 1,10-fenantrolina (0,1%) e 2,5 mL da solução tampão foram adicionados, completando o volume final de 10 mL com água MilliQ. Um período de espera mínima de 30 minutos foi observado para cada alíquota.

Em seguida, as leituras das amostras foram realizadas no espectrofotômetro de absorção UV-Vis, especificamente a 510 nm. O branco foi estabelecido por meio do frasco contendo a solução não irradiada. Recomenda-se preparar a amostra no momento imediatamente anterior à leitura da primeira amostra. Isso é feito para evitar a formação de complexos entre os íons de ferro presentes na solução e a 1,10-fenantrolina. Tal complexação poderia resultar em leituras incorretas do branco.

#### 4.3.2 Síntese Fotoquímica de Nanopartículas de Prata (AgNPs)

Na Tabela 7 é apresentado a lista detalhada dos reagentes utilizados na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs) realizada no FMPM. Em todos os experimentos, foi utilizada água deionizada (MilliQ®).

Tabela 7 - Produtos utilizados na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs)

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Fornecedor
Polivinilpirrolidona (PVP)	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	--	40.000	Sigma-Aldrich
Acetato de Sódio	CH <sub>3</sub> COONa	≥ 98	136,08	Proquimios
Nitrato de Prata	AgNO <sub>3</sub>	≥ 99	169,87	Sigma-Aldrich
Citrato Trissódico Di-hidratado	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	≥ 98	258,11	Proquimios
Triton X-114	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	--	537	Sigma-Aldrich

Fonte: Do autor.

Para a síntese de 100 mL de AgNPs, foram preparadas duas soluções distintas. A primeira solução consistiu em uma solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) com uma concentração de 0,029 mol·L<sup>-1</sup>. Para isso, dissolvemos 0,0493 g de nitrato de prata em 50 mL de água MilliQ até que o sólido estivesse completamente dissolvido. A segunda solução foi uma solução de citrato trissódico di-hidratado (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) com uma concentração de 0,038 mol·L<sup>-1</sup>. Para sua preparação, dissolvemos 1,1006 g de citrato trissódico di-hidratado em 50 mL de água MilliQ até obtermos uma solução homogênea. Em seguida, misturamos as duas soluções preparadas, utilizando um agitador magnético por 10 minutos, assegurando que a concentração molar de ambos os reagentes fosse mantida [124]. A solução resultante foi então transferida para o fotorreator, projetado especificamente para a síntese de NPs. Para determinar o tempo necessário de irradiação das amostras, realizamos um primeiro teste com o fotorreator. Configuramos o tempo de irradiação para 5 minutos, a intensidade dos LEDs UVA de 395 nm em 100% e a intensidade do sistema de agitação mecânica em 30%. A cada intervalo de 5 minutos, conduzimos espectroscopia no UV-VIS para acompanhar a progressão da síntese das AgNPs através do aparecimento da banda plasmônica das AgNPs, que tipicamente ocorrem na faixa de 400 a 430 nm. Além das análises espectroscópicas, monitoramos visualmente qualquer mudança na coloração da solução durante o processo de irradiação. Após completar o período de irradiação de 15 minutos, coletamos dados suficientes para a análise espectroscópica e encerramos o processo. No segundo e terceiro testes as mesmas configurações foram mantidas exceto pelo tempo de irradiação, que foi reduzido para 1 minuto. Da mesma forma, leituras espectroscópicas foram realizadas de 1 em 1 minuto de modo a avaliar o avanço da síntese. Contudo, no terceiro teste uma pequena quantidade de PVP<sub>10.000</sub> (ponta de espátula) foi adicionada à solução preparada. Por fim, no quarto e último teste o processo foi repetido usando HSPEG-OCH<sub>3</sub> (6000 g·mol<sup>-1</sup>) como agente estabilizador.

### 4.3.3 Fotodegradação do Corante Azul de Metileno (MB)

Na Tabela 8 segue uma lista detalhada dos reagentes utilizados na fotodegradação do corante azul de metileno realizada no fotorreator construído é apresentado. Água deionizada (MilliQ®) foi usada em todos os experimentos.

Tabela 8 - Produtos utilizados na fotodegradação do corante azul de metileno (MB)

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Fornecedor
Azul de Metileno	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S. H <sub>2</sub> O		319,86	Vetec
Dióxido de Titânio (Anatase)	TiO <sub>2</sub>		79,87	Sigma-Aldrich

Fonte: Do autor.

Para avaliar a taxa de fotodegradação do corante azul de metileno (MB), foram preparadas soluções de 14 mL em água deionizada, com concentrações de: 5; 7,5; 10; 12,5; e 15 ppm. Cada solução foi dividida em sete cubetas de 2 mL, totalizando 14 mL, para coletas realizadas nos tempos de: 0; 5; 10; 15; 20; 25; e 30 minutos. Três condições experimentais foram testadas. Na primeira avaliação, o MB foi mantido sem a presença do fotocatalisador e sem exposição à radiação. Na segunda avaliação, o corante esteve em contato com o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, mas sem exposição à radiação. Na terceira e última avaliação, o MB foi submetido tanto ao fotocatalisador quanto à radiação de 395 nm. Nos experimentos que empregaram o fotocatalisador, utilizou-se o TiO<sub>2</sub> na fase anatase, em uma concentração de 2 g.L<sup>-1</sup> [154]. Em cada condição experimental, as amostras foram analisadas conforme descrito a seguir.

Na primeira avaliação, as amostras foram analisadas por espectroscopia UV-VIS na faixa de 350 a 800 nm, sem a presença de fotocatalisador ou exposição à radiação, com leituras realizadas a cada 5 minutos. Na segunda avaliação, as amostras foram mantidas na presença de TiO<sub>2</sub>, mas sem exposição à radiação; a cada 5 minutos, uma alíquota foi retirada, centrifugada a 3000 rpm por 15 minutos e, em seguida, analisada por espectroscopia UV-VIS na mesma faixa. Na terceira avaliação, as amostras foram expostas ao fotocatalisador TiO<sub>2</sub> e à radiação UVA de 395 nm, com intensidade ajustada para 100% e tempo de irradiação configurado em intervalos de 5 minutos. A cada intervalo, uma cubeta era retirada, totalizando seis alíquotas irradiadas, além de uma cubeta inicial que não foi irradiada. Após a irradiação, as alíquotas foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos e submetidas à espectroscopia UV-VIS na faixa de 350 a 800 nm.

As eficiências de degradação do corante azul de metileno (MB), assim como os demais corantes, foram determinadas com base na variação da absorbância da solução ao longo do tempo de reação, conforme descrito pela Equação (20).

$$Eficiência (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (20)$$

onde,  $A_0$  e  $A_t$  representam, respectivamente, a absorbância inicial e a absorbância medida no tempo  $t$ . A Equação (21) apresenta em termos da concentração do corante.

$$Eficiência (\%) = \frac{[MB]_0 - [MB]_t}{[MB]_0} \cdot 100 \quad (21)$$

onde,  $[MB]_0$  e  $[MB]_t$  representam, respectivamente, a concentração inicial e a concentração medida no tempo  $t$ .

#### 4.3.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

O espectrofotômetro Biochrom, modelo Libra S22, foi empregado para monitorar todos os processos realizados nos diferentes fotorreatores. Os espectros de absorbância para a curva de calibração foram registrados a um comprimento de onda de 510 nm. Na análise da síntese fotoquímica das AgNPs, utilizou-se o modo de varredura na faixa de 200 a 800 nm, com intervalos de 2 nm. Já para a análise da fotodegradação dos corantes, a varredura foi ajustada para a faixa de 350 a 800 nm, também com intervalos de 2 nm.

### 4.4 FOTORREATOR PARA TUBO DE ENSAIO: TESTES E VALIDAÇÃO

#### 4.4.1 Eficiência Fotônica

Assim como se procedeu na eficiência fotônica do Fotorreator de Multicanais para Processos Microescala (FMPM), após a elaboração da curva de calibração, procedeu-se com as medições destinadas à determinação da intensidade luminosa e potência do fotorreator. No Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE), utilizando um tubo de ensaio de 15 mL, foram adicionados 10 mL da solução de ferrioxalato de potássio, e 10 mL foram separados (solução não irradiada). Os LEDs de 395 nm foram ativados (intensidade ajustada para 100% e

velocidade do agitador magnético externo ajustada para 30%) por um período de 10 minutos. Após esse tempo, foi coletada uma alíquota de 2 mL da solução. Esta alíquota foi transferida para um béquer apropriado, onde foram adicionados 1 mL da solução de 1,10-fenantrolina (0,1%) e 2,5 mL da solução tampão, completando o volume final de 10 mL com água MilliQ. Um período de espera mínima de 30 minutos foi observado para cada alíquota.

Em seguida, as leituras das amostras foram realizadas no espectrofotômetro de absorção UV-Vis, especificamente a 510 nm. O branco foi estabelecido por meio do frasco contendo a solução não irradiada. Recomenda-se preparar a amostra no momento imediatamente anterior à leitura da primeira amostra. Isso é feito para evitar a formação de complexos entre os íons de ferro presentes na solução e a 1,10-fenantrolina. Tal complexação poderia resultar em leituras incorretas do branco.

#### 4.4.2 Fotodegradação de Corantes: Azul de Metileno, Rodamina B e Safranina T

Na Tabela 9 segue uma lista detalhada dos reagentes utilizados na fotodegradação do corante azul de metileno (MB), rodamina B (RhB) e safranina T (ST), realizada no Fotoreator para Tubo de Ensaio (FTE) construído. Em todos os experimentos, foi utilizada água deionizada (MilliQ®).

Tabela 9 - Produtos utilizados na fotodegradação dos corantes

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Fornecedor
Azul de Metileno	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S·H <sub>2</sub> O		319,86	Vetec
Rodamina B	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P.A.	479,02	Vetec
Safranina T	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub>	P.A.	350,85	Proquímios
Dióxido de Titânio (Anatase)	TiO <sub>2</sub>		79,87	Sigma-Aldrich

Fonte: Do autor.

Para avaliar a taxa de fotodegradação do corante MB, foram preparadas soluções de 15 mL com a concentração de 15 ppm em água. O TiO<sub>2</sub>, na fase anatase, foi então adicionado à solução a uma concentração de 2 g·L<sup>-1</sup> [154]. A solução resultante foi então transferida para o FTE que foi colocado sobre um agitador magnético. Inicialmente foi retirado uma alíquota de 2 mL para o tempo 0 minutos e inseriu-se um peixinho no tubo de ensaio para a realização da agitação mecânica pelo agitador magnético. Em seguida configurou-se o tempo de irradiação para 5 minutos e a intensidade dos LEDs UVA de 395 nm em 100%. A cada intervalo de 5 minutos, uma alíquota de 2 mL foi retirada, totalizando 6 alíquotas irradiadas e uma alíquota

inicial não irradiada, somando 7 alíquotas. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos e, em seguida, submetidas a espectroscopia no UV-VIS na faixa de 350 a 800 nm.

Para avaliar a taxa de fotodegradação do corante rodamina B (RhB), foi preparada uma solução de 15 mL com a concentração de 20 ppm em água, à qual também foram adicionados 30 mg de TiO<sub>2</sub> anatase. A solução foi transferida para o fotorreator de tubo de ensaio, colocado sobre um agitador magnético, e a mesma abordagem foi seguida: retirada de uma alíquota de 2 mL para o tempo zero, inserção do peixinho, configuração do tempo de irradiação para 5 minutos e intensidade dos LEDs UVA de 395 nm em 100%. Novamente, foram retiradas alíquotas a cada 5 minutos, totalizando 7 amostras, que foram centrifugadas e submetidas à espectroscopia no UV-VIS na faixa de 350 a 800 nm.

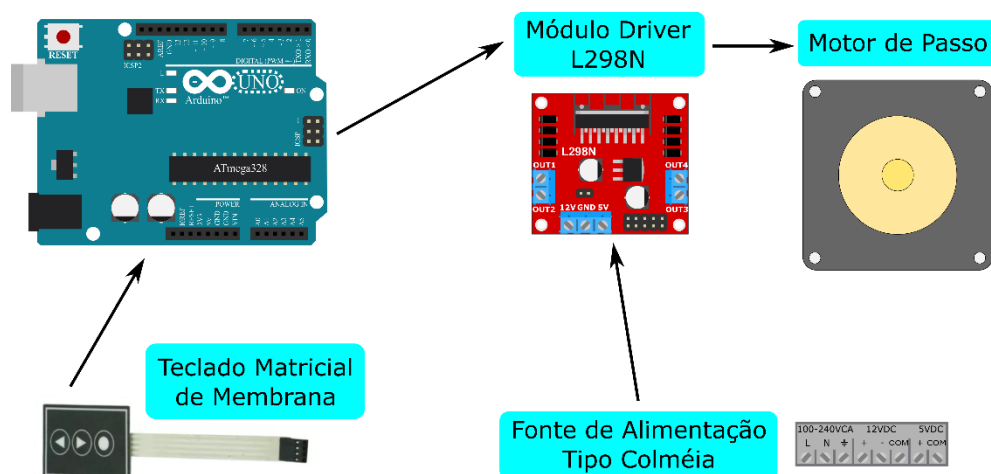
Para avaliar a taxa de fotodegradação do corante safranina T (ST), foi preparada uma solução de 15 mL com a concentração de 20 ppm em água, com a adição de 30 mg de TiO<sub>2</sub> anatase. A solução foi transferida para o FTE, e o procedimento foi o mesmo: retirada de uma alíquota de 2 mL para o tempo zero, inserção do peixinho, configuração do tempo de irradiação para 5 minutos e intensidade dos LEDs UVA de 395 nm em 100%. Após os intervalos de 5 minutos, as alíquotas foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos e submetidas a espectroscopia no UV-VIS na faixa de 350 a 800 nm.

#### 4.5 MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO: DESENVOLVIMENTO DA BOMBA PERISTÁLTICA, TESTES E VALIDAÇÃO

##### 4.5.1 Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo

Para implementar o controle de fluxo na Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM), desenvolvemos uma bomba peristáltica com controle preciso de vazão. Esse sistema utiliza um motor de passo gerenciado por um Arduino UNO, que, em conjunto com o módulo driver L298N, amplifica o sinal e controla o motor, com 200 passos por rotação (1,8° por passo). O sistema foi equipado com uma chave liga/desliga e uma fonte de alimentação chaveada tipo colmeia com saída de 12 V e 3 A (Figura 25).

Figura 25 - Visão geral dos componentes utilizados para o desenvolvimento da BPCF



Fonte: Do autor.

#### 4.5.2 Síntese de Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

Nanopartículas de ouro foram empregadas em estudos interacionais NPs-membrana artificial usando a técnica da QCM. Para o preparo das nanopartículas de ouro (AuNPs) nessa etapa foi adotada a clássica metodologia de Turkevich [216,217].

Tabela 10 - Lista de reagentes utilizados para a síntese de AuNPs

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Fornecedor
Ácido tetraclore áurico	HAuCl <sub>4</sub>	≥		Sigma-Aldrich
Citrato trissódico di-hidratado	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	≥ 98	258,11	Sigma-Aldrich
Poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (800 g·mol <sup>-1</sup> )	HSPEG <sub>800</sub> -OCH <sub>3</sub>		800	Sigma-Aldrich
Poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (2000 g·mol <sup>-1</sup> )	HSPEG <sub>2000</sub> -OCH <sub>3</sub>		2000	Sigma-Aldrich
Poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (6000 g·mol <sup>-1</sup> )	HSPEG <sub>6000</sub> -OCH <sub>3</sub>		6000	Sigma-Aldrich

Fonte: Do autor.

Inicialmente uma solução foi preparada dissolvendo 0,180g de citrato trissódico di-hidratado (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) em 12,5 mL de água MilliQ em um béquer de 50 mL. Esta solução foi posteriormente colocada em uma placa de aquecimento. Uma solução estoque de 0,1642 mol·L<sup>-1</sup> de tetracloreto de ouro (HAuCl<sub>4</sub>) também foi preparada previamente. Foram transferidos 0,967 mL dessa solução para um erlenmeyer de 500 mL, e o volume foi ajustado com água MilliQ para obter 250 mL de solução. Essa solução foi aquecida sob agitação em uma placa de aquecimento até entrar em ebulição. Com o início da ebulição, a agitação foi



intensificada e a solução de citrato preparada anteriormente foi adicionada à solução de  $\text{HAuCl}_4$ , mantendo a síntese sob agitação vigorosa por cerca de 15 minutos até o aparecimento de uma forte coloração vermelho rubro. Após esse período, a solução foi retirada do aquecimento e resfriada à temperatura ambiente. O volume total obtido no final da síntese foi medido com o auxílio de uma proveta e a dispersão de AuNPs foi armazenada em geladeira em um frasco de poliestileno revestido com papel alumínio e devidamente rotulado. Em outra etapa, 125 mL da solução foram separados, e uma pequena quantidade (ponta de espátula) de  $\text{HSPEG}_{800}\text{-OCH}_3$  foi adicionada de forma a realizar a peguilação da AuNPs preparadas. O material foi agitado constantemente por 18 horas. O mesmo procedimento foi repetido para os  $\text{HSPEG}_{2000}\text{-OCH}_3$  e  $\text{HSPEG}_{6000}\text{-OCH}_3$ , em que 125 mL de solução foram separados e preparados da mesma forma.

#### 4.5.3 Estudos interacionais usando QCM

Para investigar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos que governam as interações entre nanopartículas de ouro funcionalizadas com diferentes agentes de superfície e uma membrana artificial construída sobre o cristal de quartzo da microbalança, foi elaborado um protocolo experimental detalhado. Foram utilizadas nanopartículas de ouro (AuNPs) funcionalizadas com citrato ( $\text{AuNP@Citrato}$ ) ou polímero  $\text{HSPEG-OCH}_3$  com massas moleculares de 800, 2.000 e 6.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. O protocolo consistiu na injeção de uma dispersão aquosa de nanopartículas ( $\sim 3$  nM) na QCM com a membrana artificialmente construída sobre o eletrodo de ouro. Essa configuração possibilitou o monitoramento em tempo real das interações e das alterações de massa.

Tabela 11 - Lista de reagentes utilizados para o estudo de AuNP-membrana suportada

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Fornecedor
Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	$\geq 98,5$	288,38	Sigma-Aldrich
Álcool Etílico Absoluto (PA)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\geq 99,5$	46,07	Cinética
Cloreto de Potássio (PA)	KCl	$\geq 99$	74,55	Dinâmica
L- $\alpha$ -fosfatidilcolina (PC)	L- $\alpha$ -Lecitina	17*	768	Sigma-Aldrich
Colesterol (CH)	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$	$\geq 98$	386,65	Sigma-Aldrich
Clorofórmio (PA)	$\text{CHCl}_3$	$\geq 99,8$	119,38	Vetec
Surfactina de Bacillus Subtilis	$\text{C}_{53}\text{H}_{93}\text{N}_7\text{O}_{13}$	$\geq 98$	1036,34	Sigma-Aldrich

Fonte: Do autor.

Nota: \*Com base na determinação de colina.

Antes de iniciar a coleta de dados foi estabelecido um período de estabilização para a QCM até a linha base ficar horizontal. Aplicando a Equação (19) de Kanazawa-Gordon e utilizando água deionizada como fluido para um teste inicial foi possível relacionar o deslocamento da frequência de ressonância  $\Delta f$  em função do fluido adicionado a câmara da QCM.

#### 4.5.3.1 Preparo da membrana lipídica

Para a incorporação de uma membrana artificialmente suportada sobre o cristal de quartzo da microbalança realizou-se o processo de dissolução de uma quantidade previamente medida de 1- $\alpha$ -fosfatidilcolina (FC) e colesterol (CL) em clorofórmio com auxílio de um agitador vórtex resultando em uma solução de 20 mg·ml<sup>-1</sup> de FC e 7 mg·ml<sup>-1</sup> de CL. A solução da membrana foi armazenada em um freezer até o momento de ser usada nas etapas seguintes.

#### 4.5.3.2 Limpeza do Cristal de Quartzo

A limpeza do cristal de quartzo foi realizada imediatamente antes do uso do equipamento. Para tal, o cristal de quartzo foi mergulhado em uma solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) 2% (m/v) e mantido em banho de ultrassom por 20 minutos para possibilitar a remoção de quaisquer partículas de impureza sobre a superfície do cristal de quartzo. Em seguida, o cristal de quartzo foi enxaguado de ambos os lados com grandes quantidades de água deionizada. O cristal de quartzo foi então mergulhado em etanol absoluto por 10 minutos e em seguida, novamente enxaguado com água deionizada. Por fim, o cristal de quartzo foi secado sob fluxo de nitrogênio tomando-se o cuidado para que o líquido sobre a superfície fosse expulso do cristal ao invés de evaporado.

#### 4.5.3.3 Incorporação da membrana na superfície do eletrodo

Com o cuidado de que nada tocasse a superfície do eletrodo durante e após o procedimento, 20  $\mu$ L da solução de s-BLM foi adicionada sobre uma das superfícies do eletrodo do cristal de quartzo com auxílio de uma micropipeta. Houve o cuidado de deixar os pontos de contatos do eletrodo livres, ou seja, sem adição de solução de s-BLM. O cristal de quartzo contendo a membrana suportada sob o eletrodo de ouro foi então colocado na microbalança

com o cuidado de que a superfície contendo a membrana estivesse voltada para o lado do fluxo. Em seguida, 50  $\mu\text{L}$  de solução de cloreto de potássio (KCl) 0,1 molar foi adicionada na mesma superfície, utilizando a micropipeta. A evaporação do KCl foi aguardada ocorrer por cerca de 40 minutos.

#### 4.5.3.4 Medição da interação nanopartícula-membrana

Primeiramente, o cristal de quartzo fixado no instrumento foi equilibrado com a água deionizada. Em seguida, a dispersão de AuNPs@Citrato foi injetada no cristal de quartzo contendo a membrana de bicamada lipídica suportada. A mudança na frequência do sensor QCM foi monitorada conforme o fluxo de AuNPs avançava e as NPs interagiram com a membrana imobilizada. O tempo e a concentração da dispersão de nanopartículas também foram otimizados com base na cinética do processo de interação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FOTORREATOR DE MULTICANAIS PARA PROCESSOS EM MICROESCALA

O Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) foi desenvolvido para ser usado com placas reacionais modulares, permitindo o desenvolvimento de novas placas para diferentes volumes. O FMPM contém um módulo de placa de reação com 36 poços para acomodar cubetas de 2,5 e/ou 4,5 mL, além de três conjuntos de módulos intercambiáveis de LEDs, cada um adaptado para diferentes necessidades experimentais.

Cada conjunto de módulo intercambiável inclui um módulo intercambiável de LEDs laterais com 120 LEDs e um módulo intercambiável de LEDs superiores com 36 LEDs. Esses conjuntos de módulos intercambiáveis são classificados da seguinte forma: o conjunto de módulo intercambiável 1 possui LEDs UVA com pico de emissão em 365 nm, o conjunto de módulo intercambiável 2 utiliza LEDs UVA com pico de emissão em 395 nm, e o conjunto de módulo intercambiável 3 dispõe de LEDs RGB endereçáveis com picos de emissão em 458 nm, 512 nm e 631 nm. Essa modularidade amplia a capacidade de customização do equipamento e oferece uma flexibilidade operacional sem precedentes, permitindo ao usuário configurar o fotorreator de acordo com as necessidades específicas de cada experimento. Além disso, ela garante a possibilidade de criação de novos módulos intercambiáveis com LEDs de outros comprimentos de onda, expandindo o uso de novos comprimentos de onda sem a necessidade de adquirir um novo equipamento.

Todos os módulos intercambiáveis de LEDs laterais possuem uma forma geométrica interna cilíndrica com um diâmetro de 127 mm e uma altura de 55 mm, além de uma geometria externa de base quadrada com 131 mm de largura e dois chanfros diagonais de 30 mm de comprimento. Os módulos intercambiáveis de LEDs superiores possuem uma forma geométrica retangular com dimensões de 148 mm de largura, 165 mm de comprimento e 20 mm de altura, apresentando ressaltos laterais com rebaixamentos distintos para garantir que o módulo encaixe em uma única direção. O rebaixamento direito possui 6 mm de altura e 2,5 mm de largura, enquanto o rebaixamento esquerdo tem 11 mm de altura e 2,5 mm de largura.

O FMPM foi equipado com um sistema de agitação mecânica utilizando um motor de ventoinha de dissipador de processador de computador. As pás da hélice foram removidas, e um peso de metal foi adicionado ao rotor, criando um desequilíbrio intencional para gerar vibração no sistema. O sistema de agitação mecânica foi isolado das demais peças, garantindo que somente as amostras fossem agitadas.

Adicionalmente, foi incorporado um sistema de arrefecimento com monitoramento da temperatura, controle de tempo e ajuste da intensidade dos LEDs. Para alimentar todos esses componentes, utilizou-se uma fonte chaveada tipo colmeia com saída de 12 VDC e 2,5 A. O Arduino foi alimentado separadamente por uma fonte chaveada com saída de 12 V e 1 A, assegurando o isolamento entre o sistema de controle e o sistema de potência. Todos esses parâmetros de controle foram integrados com sucesso por meio de um Arduino Mega 2560.

### **5.1.1 Modelo 3D do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala**

No desenvolvimento do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) um conjunto de peças cruciais para seu funcionamento eficaz foi inicialmente racionalizado conforme apresentado na Figura 26.

A fim de acomodar os componentes do FMPM, foi planejado (Figura 26-a) uma base de metal com formato geométrico retangular com 260 mm de largura, 320 mm de comprimento e 25 mm de altura. Foi integrado um sistema de arrefecimento com indicação de temperatura, essencial para controlar reações fotoquímicas sensíveis à variação térmica (Figura 26-b).

Uma das principais contribuições foi a criação de uma peça projetada para acomodar os LEDs laterais (Figura 26-d). Esta peça é facilmente removível, permitindo a implementação de 120 LEDs, em 5 fileiras em paralelo contendo 24 LEDs em cada fileira. Como se trata de uma peça modular, é possível criar vários módulos com diferentes comprimentos de onda. Os módulos intercambiáveis de LEDs laterais se encaixam perfeitamente em uma base de suporte (Figura 26-c).

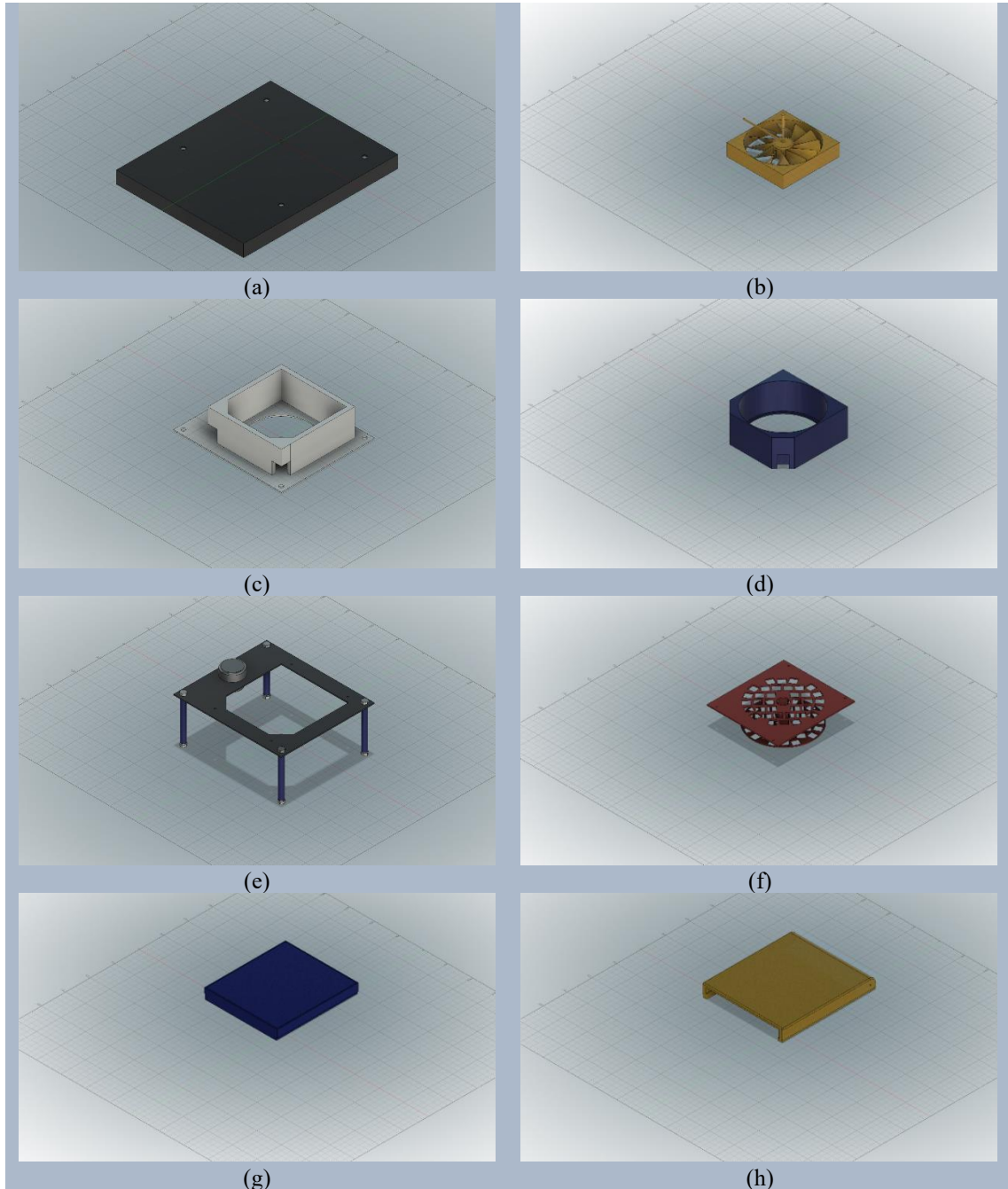
Além disso, foi desenvolvido um sistema de agitação mecânica que é completamente independente dos LEDs (Figura 26-e). Essa abordagem assegura que apenas a base reacional esteja em sob agitação durante o processo de reação.

Foi desenvolvido uma base modular reacional (Figura 26-f), a fim de ser compatível com cubetas de 2,5 e/ou 4,5 mL, contendo 36 canais - 36 poços de reação fotoquímica. Cada poço possui um encaixe com uma área de base de 1 cm<sup>2</sup>. Essa configuração permite a realização de várias reações simultaneamente, melhorando a eficiência do sistema, além de permitir a confecção de novas bases modulares reacionais para diferentes volumes.

Por fim, foi desenvolvido uma base para acomodar os LEDs superiores (Figura 26-h), que, assim como a base dos LEDs laterais, também é removível, permitindo a implementação de LEDs com diferentes comprimentos de onda, formando assim um conjunto modular com a

base de LEDs laterais, e se encaixa na base para os módulos intercambiáveis de LEDs superiores (Figura 26-g).

Figura 26 - Desenvolvimento 3D das peças do FMPM



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Base retangular para acomodar todos os componentes do FMPM;

b) Sistema de arrefecimento com monitoramento da temperatura;

c) Base do módulo intercambiável dos LEDs laterais;

d) Módulo intercambiável dos LEDs laterais;

e) Base do sistema de agitação;

f) Base modular para acomodar até 36 cubetas de 10 mm de diâmetro com volume de 2,5 e/ou 4,5 mL;

g) Módulo intercambiável dos LEDs superiores;

h) Base do módulo intercambiável dos LEDs superiores.

Essas soluções de projeto e funcionalidade foram cuidadosamente desenvolvidas para atender às necessidades específicas do FMPM, com o objetivo de garantir eficácia e flexibilidade em seu uso. Na Figura 27, são apresentadas as peças dos modelos 3D que compõem o FMPM. Ao unir essas peças conforme ilustrado, é possível visualizar o planejamento e a montagem do FMPM, evidenciando o encaixe preciso das partes. Essa precisão no design garante a montagem correta do equipamento, assegurando seu desempenho eficiente durante os experimentos.

A Figura 27-a ilustra o sistema de arrefecimento com monitoramento da temperatura montado sobre a base de metal, essencial para manter a temperatura controlada durante os experimentos. Na Figura 27-b apresenta a base para os módulos intercambiáveis de LEDs laterais, posicionada sobre o sistema de arrefecimento e a base de metal, garantindo uma estrutura robusta e estável. Já a Figura 27-c mostra o módulo intercambiável de LEDs laterais devidamente inserido na base, destacando a facilidade de troca dos módulos e a flexibilidade do equipamento para diferentes condições experimentais.

Em seguida, a Figura 27-d ilustra a base do sistema de agitação mecânica montada sobre a base para os módulos intercambiáveis de LEDs laterais, com as mangueiras de PVC fixadas sobre a base de metal e a base de agitação mecânica. A Figura 27-e apresenta a base reacional modular para 36 cubetas de 2,5 e/ou 4,5 mL montada sobre a base do sistema de agitação mecânica, inserida no módulo intercambiável de LEDs laterais.

Na Figura 27-f ilustra a base destinada aos módulos intercambiáveis de LEDs superiores, montada sobre a placa de reação que acomoda até 36 cubetas de 2,5 e/ou 4,0 mL. Essa base foi projetada para permitir a troca rápida e segura dos diferentes módulos de iluminação, garantindo flexibilidade nos experimentos.

A Figura 27-g observa-se o módulo intercambiável de LEDs superiores já instalado na base, evidenciando o encaixe preciso e a integração do sistema de iluminação ao conjunto experimental. Esse design modular facilita a personalização das condições de irradiação, adaptando o equipamento às necessidades específicas de cada experimento.

Por fim, a Figura 27-h apresenta o FMPM com sua carcaça montada sobre a base de metal, com todas as partes devidamente instaladas. O resultado é um equipamento de bancada compacto e versátil, ideal para laboratórios de pesquisa em química, nanotecnologia e áreas afins.

Todos os modelos 3D utilizados para a construção e montagem do fotorreator foram desenvolvidos utilizando a licença educacional gratuita do software Fusion 360, da Autodesk.

Figura 27 - Disposição da montagem das peças 3D do FMPM



Fonte: Do autor.

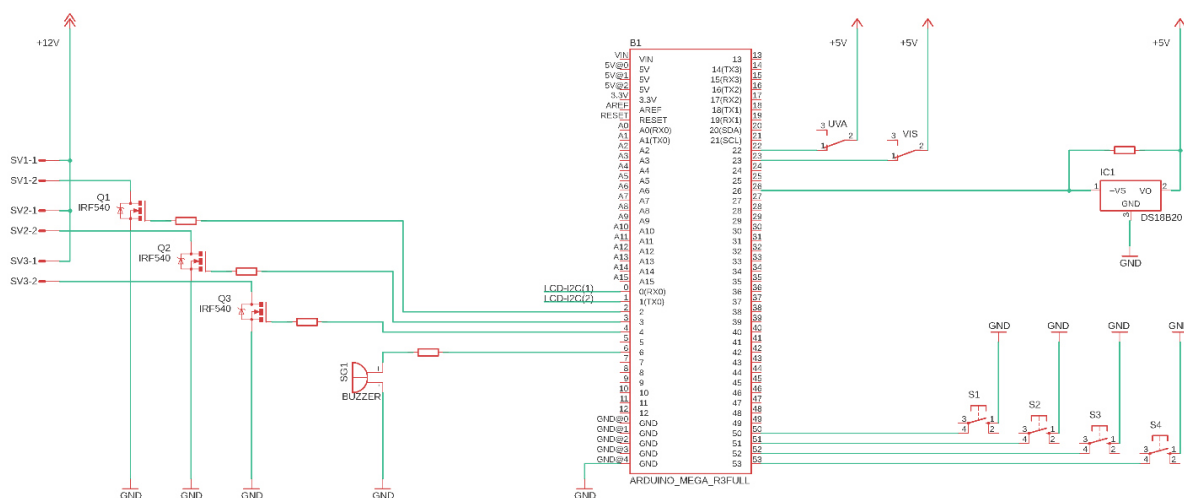
Legenda: a) Sistema de arrefecimento com monitoramento da temperatura;  
 b) Base para os módulos intercambiáveis de LEDs laterais;  
 c) Módulo intercambiável de LEDs laterais;  
 d) Base do sistema de agitação mecânica;  
 e) Base reacional modular para 36 cubetas;  
 f) Base para os módulos intercambiáveis de LEDs superiores;  
 g) Módulo intercambiável de LEDs superiores;  
 h) Carcaça do FMPM.

### 5.1.2 Eletrônica Embarcada do FMPM

O diagrama eletrônico do FMPM com os seus componentes e funcionalidades é apresentado na Figura 28.



Figura 28 - Esquema eletrônico do Fotorreator implementado pelo Arduino Mega 2560



Fonte: Do autor.

O controle de intensidade dos LEDs é um dos destaques do sistema, permitindo ajustar a intensidade luminosa utilizada no processo fotoquímico. Esse ajuste é essencial para otimizar a eficiência das reações, já que possibilita o controle preciso da cinética das reações. Além disso, foi implementada a identificação do modelo dos módulos de LEDs e o controle da intensidade da agitação do sistema, possibilitando a regulação da velocidade do motor de agitação durante o funcionamento do fotorreator, o que contribui para a eficiência do processo.

A utilização de LEDs como fonte de excitação luminosa no fotorreator possibilitou a implementação do controle de intensidade luminosa por meio da modulação por largura de pulso (PWM, Pulse-Width Modulation). Esse recurso é essencial em reações fotoquímicas, pois permite ajustar a intensidade da luz de acordo com a necessidade do experimento.

O Arduino Mega 2560, utilizado no controle do fotorreator, possui 15 pinos de saída PWM (pinos 2 a 13 e 44 a 46) com frequência de 490 Hz, exceto os pinos 4 e 13, que operam a 980 Hz. Devido à baixa corrente disponível nos pinos do Arduino, foi necessário utilizar um MOSFET para controlar a corrente dos LEDs, garantindo um ajuste eficiente da intensidade luminosa. Para maior segurança dos circuitos de controle e potência, foi utilizado um módulo MOSFET IRF540 de 4 canais (Figura 21), com controle individual para cada MOSFET, sendo um dos canais dedicado exclusivamente à regulação da intensidade dos LEDs, proporcionando uma operação segura e precisa.

O sistema também inclui controle da agitação, um aspecto fundamental para assegurar uma distribuição homogênea dos reagentes, melhorando a eficácia das reações. Este controle foi implementado utilizando um dos canais do módulo MOSFET IRF540. Além disso, foi

integrado um sistema de arrefecimento com monitoramento da temperatura, essencial para reações fotoquímicas sensíveis a variações de temperatura, permitindo a realização de estudos fototérmicos combinados e ampliando as possibilidades de uso do fotorreator. Esse sistema de arrefecimento também foi controlado por um dos canais do módulo MOSFET IRF540.

Para facilitar o uso do fotorreator, foi desenvolvido um sistema de entrada de dados, permitindo ao usuário ajustar parâmetros como tempo de reação, intensidade da radiação, intensidade da agitação e a escolha do comprimento de onda para os LEDs RGB. Por fim, um alerta sonoro foi integrado ao sistema para notificar o usuário ao final do processo, tornando o monitoramento das reações mais prático e eficiente.

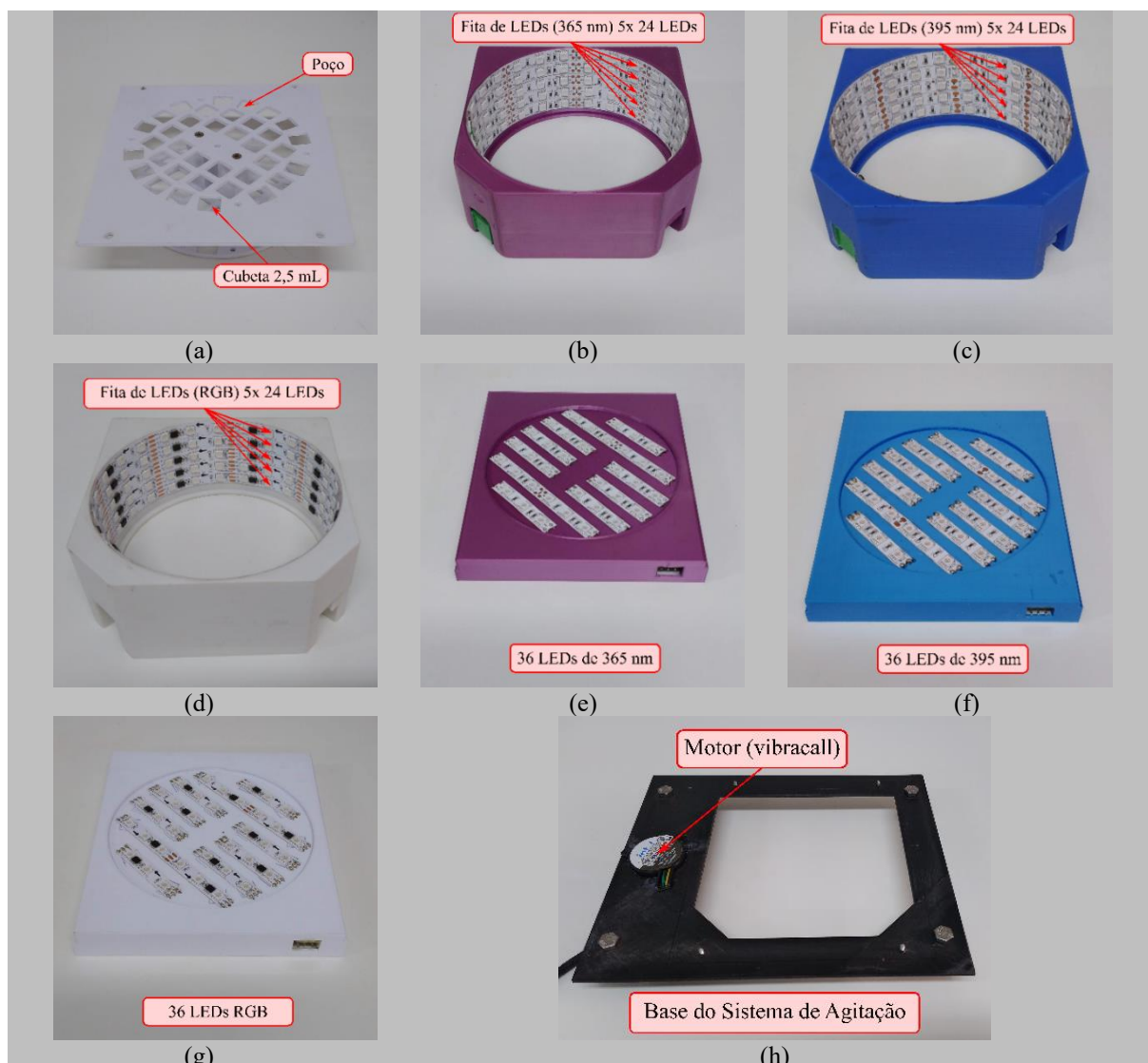
### **5.1.3 Montagem do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala**

Como resultado deste trabalho foi concebido e construído um fotorreator em escala de bancada, meticulosamente projetado para operar em conjunto com placas de reação compatíveis com cubetas de 2,5 e/ou 4,5 mL, contendo 36 poços (Figura 29-a). Este fotorreator foi elaborado a partir da criação de três módulos intercambiáveis (bases removíveis), com uma geometria interna cilíndrica que apresenta um diâmetro de 125 mm e uma altura de 55 mm.

Uma das principais características deste fotorreator é sua capacidade de fornecer radiação luminosa controlada, ajustável conforme as necessidades experimentais. Para isso, foram desenvolvidos três conjuntos de módulos intercambiáveis de LEDs, sendo que cada conjunto é composto por um módulo de LEDs laterais e um módulo de LEDs superiores, denominados Conjunto Módulo 1 (Figura 29-b e Figura 29-e), Conjunto Módulo 2 (Figura 29-c e Figura 29-f) e Conjunto Módulo 3 (Figura 29-d e Figura 29-g). No Conjunto Módulo 1, foram instalados LEDs de 365 nm; no Conjunto Módulo 2, LEDs de 395 nm; e no Conjunto Módulo 3, LEDs RGB, ampliando a versatilidade do sistema para diferentes aplicações fotoquímicas.

Os módulos intercambiáveis de LEDs laterais possuem 5 fileiras, cada uma com 24 LEDs, totalizando 120 LEDs por módulo (Figura 29-b, c e d). Além disso, cada um dos três módulos intercambiáveis de LEDs superiores conta com 36 LEDs dispostos em série e distribuídos de forma circular para serem posicionados sobre os poços de reação (Figura 29-e, f e g). Essa configuração garante radiação luminosa incidente tanto nas laterais das cubetas quanto em seu interior, criando condições ideais para a realização de reações fotoquímicas eficientes.

Figura 29 - Conjunto das peças impressas



Fonte: Do autor.

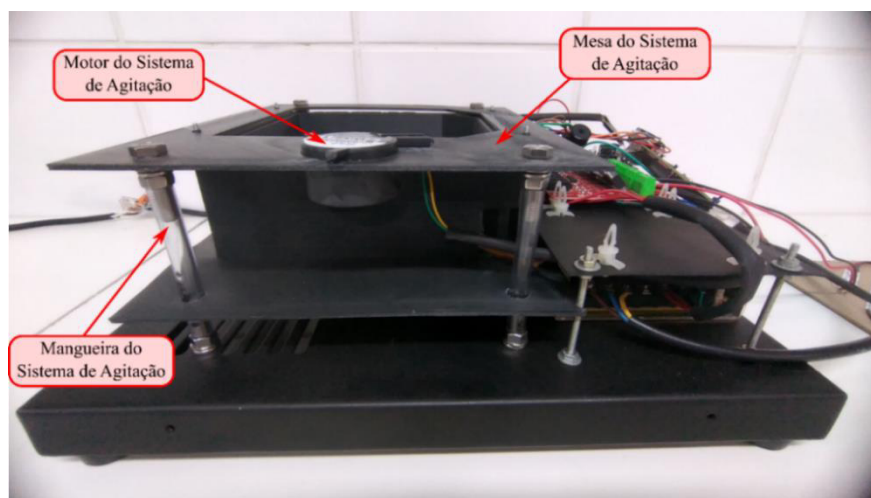
- Legenda: a) Placa de reação compatível com 36 cubetas de 2,5 e/ou 4,0 mL;  
 b) Módulo intercambiável com 120 LEDs laterais de 365 nm;  
 c) Módulo intercambiável com 120 LEDs laterais de 395 nm;  
 d) Módulo intercambiável com 120 LEDs laterais RGB;  
 e) Módulo intercambiável com 36 LEDs superiores de 365 nm;  
 f) Módulo intercambiável com 36 LEDs superiores de 395 nm;  
 g) Módulo intercambiável com 36 LEDs superiores RGB;  
 h) Base do sistema de agitação mecânica.

No que diz respeito à agitação das amostras, um sistema de agitação mecânica foi incorporado com sucesso, garantindo que somente as amostras sejam agitadas, sem afetar a disposição das fitas de LEDs. Para este sistema, desenvolveu-se uma base (mesa) que é isolada do restante do equipamento, assegurando que somente as cubetas sejam agitadas, conforme representado na Figura 29-h e Figura 30.

Na Figura 30 apresenta, em detalhes, o sistema de agitação mecânica. Esta base é fixada à estrutura metálica do equipamento por meio de quatro mangueiras de PVC com diâmetro

interno de 1/4". Para garantir a fixação das mangueiras de PVC, foram utilizados quatro parafusos sextavados de 8 mm, acompanhados de porcas, arruelas e arruelas de pressão nas extremidades da base do sistema de agitação. Da mesma forma, quatro parafusos sextavados de 8 mm com porcas, arruelas e arruelas de pressão foram instalados na base de metal do equipamento, mantendo as mangueiras alinhadas perpendicularmente em relação à base do sistema de agitação e à base de metal.

Figura 30 - Vista lateral: Descrição da estrutura interna do FMPM



Fonte: Do autor.

Para gerar a agitação, foi utilizado um motor de ventoinha, do qual foram removidas as pás da hélice e adicionado um peso extra para criar um desequilíbrio no sistema, resultando em vibrações. Além disso, implementamos um controle de intensidade para a vibração mecânica, permitindo ajustes conforme necessário.

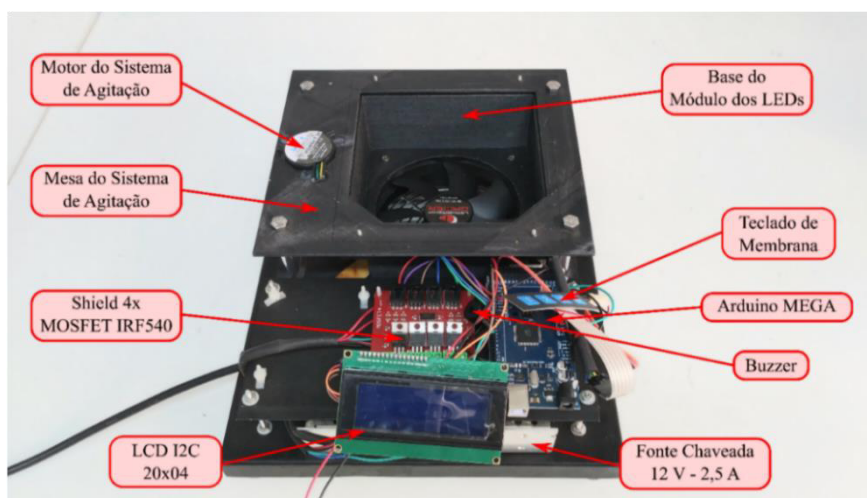
Adicionalmente, foi integrado um sistema de arrefecimento com monitoramento da temperatura, essencial para o controle de reações fotoquímicas sensíveis a variações térmicas. O controle preciso do tempo e a capacidade de ajustar a intensidade dos LEDs são características notáveis deste fotorreator, que visam otimizar a eficiência dos experimentos realizados.

Para a integração eficaz de todos esses parâmetros de controle, foi utilizado um Arduino Mega 2560 devido a quantidade de entradas e saídas necessárias. Com esses recursos, o fotorreator oferece um ambiente altamente controlado e personalizável para conduzir experimentos fotoquímicos de maneira eficiente e eficaz.

Para fixar a base dos módulos de LEDs, o sistema de agitação mecânica e toda a eletrônica (incluindo uma fonte chaveada do tipo colmeia de 12 VDC - 2,5 A, um Shield

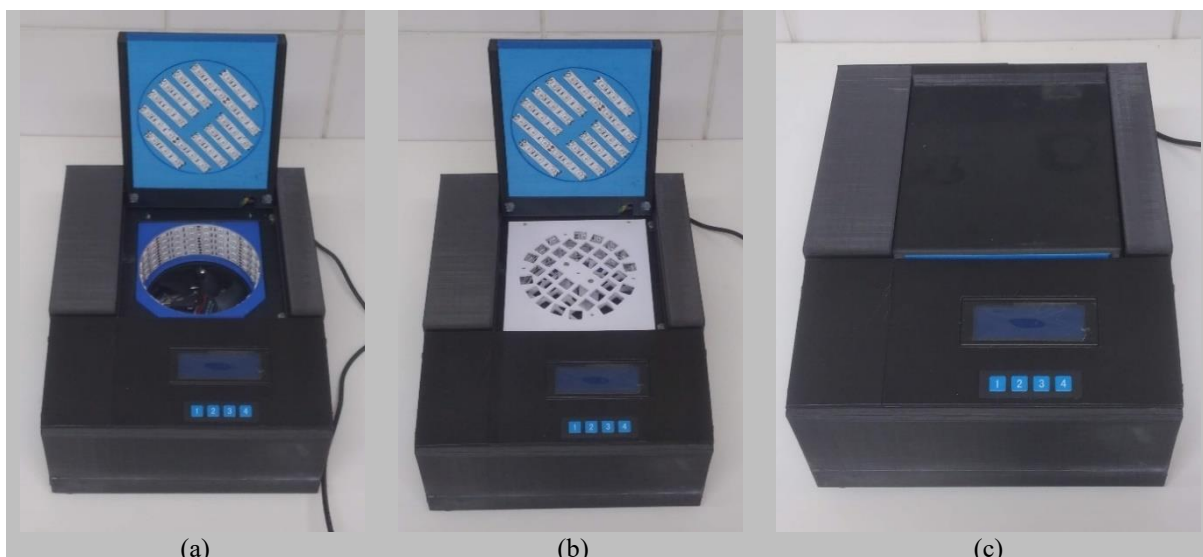
MOSFET IRF540 de 4 canais e um Arduino MEGA), foi utilizada uma base de metal que foi adaptada a partir de sucata para o nosso FMPM. A Figura 31 apresenta a vista frontal do fotorreator sem a carcaça, destacando a organização dos componentes, enquanto a Figura 30 mostra a vista lateral do equipamento também sem a carcaça. Já a Figura 32 ilustra o fotorreator completamente montado com seus periféricos, e a Figura 33 mostra o FMPM em processo de preparação para uso.

Figura 31 - Vista frontal: Descrição da estrutura interna do FMPM



Fonte: Do autor.

Figura 32 – FMPM montado

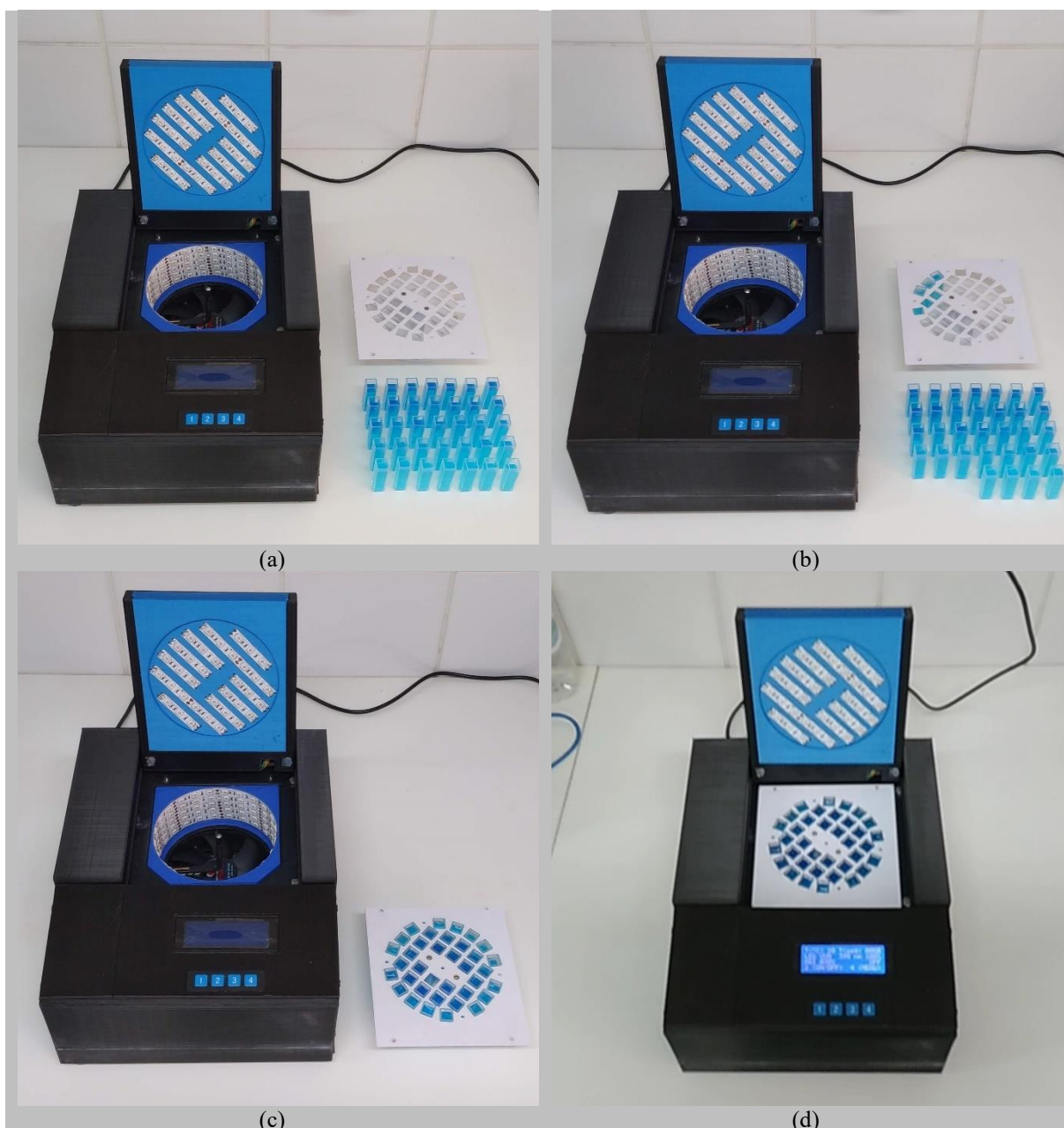


Fonte: Do autor.

Legenda: a) Visualização do conjunto de módulos intercambiáveis de LEDs UVA (395 nm) inserido;  
 b) Placa de reação posicionada, contendo 36 poços para cubetas de 2,5 e/ou 4,5 mL;  
 c) Fotorreator com a tampa fechada, configurado para iniciar o processo experimental.



Figura 33 - Disposição das cubetas do FMPM



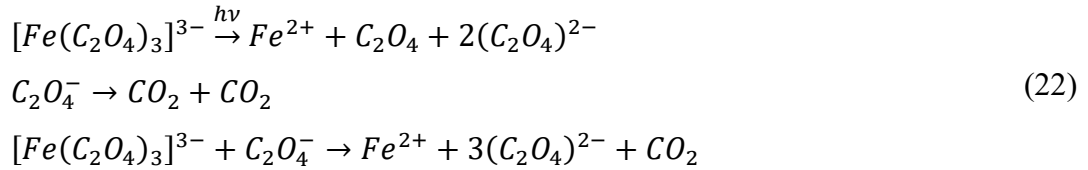
Fonte: Do autor.

Legenda: a) Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) com a base reacional e cubetas contendo corantes AM;  
 b) Base reacional sendo carregada com as cubetas;  
 c) Cubetas posicionadas na base reacional;  
 d) Base reacional completamente inserida no FMPM.

#### 5.1.4 Caracterização Actinométrica do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala

O processo de caracterização actinométrica do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) envolveu a avaliação de dois parâmetros essenciais: o fluxo de fótons ( $I_f$ ) e a potência do reator ( $I_w$ ). Para realizar essa caracterização de maneira precisa e

eficaz, foi adotado o uso do sal actinométrico  $K_3[Fe(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$ , uma escolha respaldada por sua confiabilidade e conveniência comprovadas ao longo do tempo [214]. A base desse método reside na sua capacidade de gerar íons  $Fe^{2+}$  quando expostos diretamente à radiação luminosa, conforme ilustrado na Equação (22). Esses íons são subsequentemente empregados para a determinação dos parâmetros  $I_f$  e  $I_w$ , fornecendo resultados altamente confiáveis e representativos das condições do fotorreator.



Os resultados detalhados dessa caracterização são apresentados de forma concisa e informativa na Tabela 12, fornecendo insights valiosos sobre o desempenho do fotorreator e sua eficiência em gerar íons  $Fe^{2+}$  por meio da exposição à radiação luminosa. Essa caracterização é fundamental para garantir a precisão e a consistência das operações do fotorreator em experimentos posteriores.

Tabela 12 - Resultado da caracterização actinométrica do FMPM

Poço	$I_f$ fótons·s <sup>-1</sup>	$I_w$ mW·cm <sup>-2</sup>	Poço	$I_f$ fótons·s <sup>-1</sup>	$I_w$ mW·cm <sup>-2</sup>	Poço	$I_f$ fótons·s <sup>-1</sup>	$I_w$ mW·cm <sup>-2</sup>
01	$1,05 \cdot 10^{17}$	49,92	13	$1,04 \cdot 10^{17}$	49,13	25	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,35
02	$1,08 \cdot 10^{17}$	51,05	14	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,87	26	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,87
03	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,18	15	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,09	27	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,53
04	$1,05 \cdot 10^{17}$	49,66	16	$1,05 \cdot 10^{17}$	49,57	28	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,61
05	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,09	17	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,53	29	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,79
06	$1,05 \cdot 10^{17}$	49,57	18	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,79	30	$1,08 \cdot 10^{17}$	51,40
07	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,35	19	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,53	31	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,79
08	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,44	20	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,18	32	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,70
09	$1,04 \cdot 10^{17}$	49,48	21	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,61	33	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,79
10	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,00	22	$1,08 \cdot 10^{17}$	50,96	34	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,27
11	$1,05 \cdot 10^{17}$	49,57	23	$1,08 \cdot 10^{17}$	51,22	35	$1,08 \cdot 10^{17}$	50,96
12	$1,06 \cdot 10^{17}$	50,35	24	$1,08 \cdot 10^{17}$	51,05	36	$1,07 \cdot 10^{17}$	50,61

Fonte: Do autor.

Legenda:  $I_f$ ) Valores de fluxo de fótons;

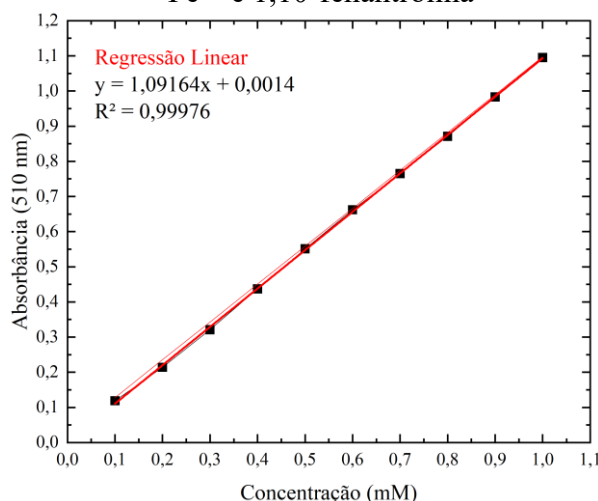
$I_w$ ) Potência do Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala;

Nota: Foram determinados com base nos dados actinométricos para os LEDs UVA (395 nm).

Na Figura 34, é apresentado a curva de calibração resultante da metodologia da seção 4.2.3, a qual gerou uma equação linear,  $y = 1,09164x + 0,0014$ , com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,99976. É importante destacar que todos os experimentos conduzidos nesta etapa foram meticulosamente realizados sob condições de mínimo impacto da luz natural,

sendo cuidadosamente controlados pelo desligamento das lâmpadas de iluminação no laboratório, além do fechamento das portas e janelas. A razão subjacente a essa precaução meticulosa está na sensibilidade do sal actinométrico, da solução actinométrica e da solução padrão à radiação luminosa. A ausência completa da luz ambiente durante os experimentos revelou-se fundamental para preservar a integridade e a precisão dos resultados alcançados. Um indicador notável dessa importância reside na leitura do espectrofotômetro para a solução de controle. Sob condições de completa ausência de luz ambiente (sem exposição à radiação luminosa), essa solução registrou um valor mínimo de 0,025. Esse dado mínimo reflete a insignificante formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , demonstrando a ausência de influência da luz ambiente no laboratório durante o experimento. Essas medidas rigorosas de controle desempenharam um papel crucial em assegurar a confiabilidade dos dados coletados.

Figura 34 - Curva de calibração do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  e 1,10-fenantrolina



Fonte: Do autor.

Nota: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,99976, variando a concentração de 0 até 1 mM. As amostras preparadas para esta análise foram submetidas à leitura em um comprimento de onda de 510 nm.

Os valores de intensidade luminosa ( $I_f$ ) e intensidade da radiação branca ( $I_w$ ) de cada poço do fotorreator foram determinados de acordo com o Apêndice A e estão registrados na Tabela 12. Calculando a média, obtém-se  $50,41 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  por poço. A pouca variação da potência em cada posição (poço) observado na Tabela 12 pode ser explicado pelo fato dos LEDs que se encontram na posição superior (sobre cada cubeta) estarem realizando toda a irradiação necessária para a redução do  $\text{Fe}^{3+}$ . Esse resultado demonstra que o fotorreator possui uma eficiência que se enquadra na faixa de valores observada em outros estudos, como o realizado



por Guimarães [218], que utilizou um fotorreator com  $0,462 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  para a degradação de resíduos sintéticos compostos pelos agrotóxicos bentazona e piraclostrobina. Além disso, Pinheiro [215] utilizou um fotorreator com  $8,7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  para degradar o corante remazol amarelo ouro. Essas comparações indicam que o desempenho do fotorreator é consistente com sistemas similares estudados na literatura. Em outro estudo conduzido por Alizadeh Fard et al. [219], a degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foi investigada empregando um reator fotoquímico com uma intensidade de  $291 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Essas comparações indicam que o fotorreator em questão apresenta desempenho competitivo em relação a outros sistemas estudados na literatura.

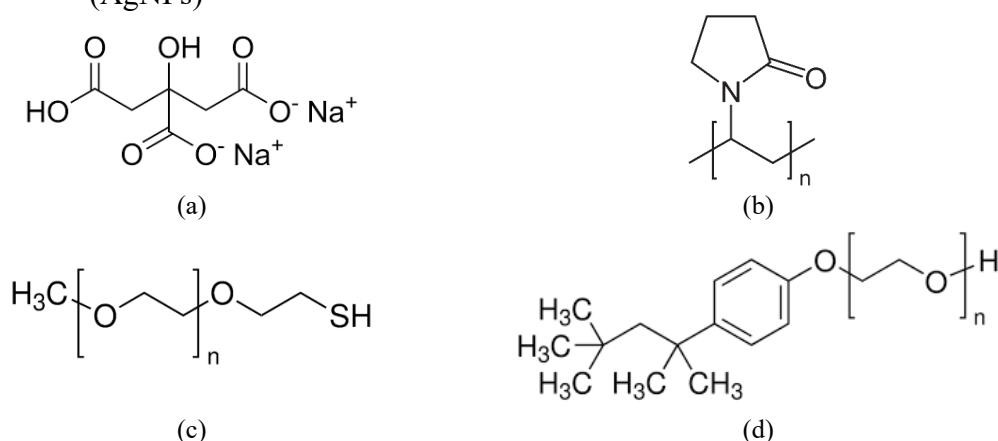
De forma geral, é crucial notar que o fotorreator apresentou um rendimento quântico de cerca de 80%, o que aponta para uma utilização eficaz da grande maioria dos fótons fornecidos ao sistema. Esse resultado realça a eficiência do fotorreator na conversão de energia luminosa em reações químicas desejadas. Embora o rendimento quântico seja uma informação crucial que permite a comparação de desempenho, a reprodutibilidade experimental e a compreensão de aspectos relevantes dos processos fotoquímicos, é importante observar que muitos estudos publicados sobre a construção de reatores fotoquímicos e suas aplicações negligenciam a análise actinométrica, o que torna difícil a comparação de performance entre diferentes designs de fotorreatores. Essa abordagem é necessária para garantir resultados confiáveis e compreender plenamente o funcionamento desses sistemas fotoquímicos [107].

### **5.1.5 Síntese Fotoquímica das Nanopartículas de Prata (AgNPs)**

A incorporação de um agente estabilizante desempenha um papel crucial na síntese de nanopartículas, pois não apenas auxilia na obtenção de partículas com tamanho e formato desejados, mas também evita a aglomeração e possível precipitação destas. Uma variedade de reagentes demonstrou ser eficaz como estabilizadores, incluindo o citrato trissódico di-hidratado (TSC) (Figura 35-a) [124], polivinilpirrolidona (PVP) (Figura 35-b) [124,130], poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (HSPEG-OCH<sub>3</sub>) (Figura 35-c) [124,142], e o Triton X-114 (Figura 35-d) . O TSC é largamente usado em sínteses por via coloidal de diferentes tipos de nanopartículas metálicas. Ele atua como um funcionalizante de superfície que confere cargas negativas e gera um potencial de superfície capaz de repelir eletrostaticamente outras nanopartículas controlando assim processos de agregação e crescimento de partículas. Em algumas situações de síntese em temperaturas mais elevadas (cerca de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ele também atua como um agente redutor. No caso da síntese fotoquímica de nanopartículas, o TSC não tem se

mostrado eficiente em garantir a obtenção de nanopartículas de tamanho uniforme. Contudo, é relevante mencionar que a síntese fotoquímica de nanopartículas que utiliza o TSC como agente de proteção continua a ser amplamente empregada, principalmente devido à formação de complexos relativamente estáveis que resultam em soluções finais de partículas igualmente estáveis [124].

Figura 35 - Estruturas químicas dos diferentes funcionalizantes/estabilizadores de superfície usados na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (AgNPs)



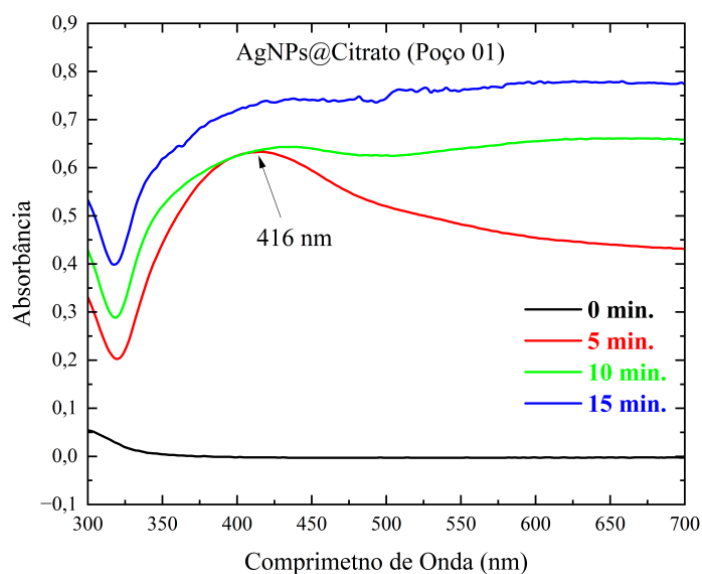
Fonte: Do autor.

Legenda: a) Citrato trissódico (TSC);  
 b) Povinilpirrolidona (PVP);  
 c) Poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (HSPEG-OCH<sub>3</sub>);  
 d) Triton X 114.

Para validar a formação de nanopartículas de prata (AgNPs) utilizando o Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM), foi realizado o monitoramento das amostras por espectroscopia na faixa de 200 a 800 nm. A reação foi conduzida com concentrações conforme definidas na metodologia 4.3.2. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL da solução a uma cubeta posicionada no poço 01 do fotorreator. No primeiro teste, selecionamos LEDs com comprimento de onda de 395 nm e ajustamos a intensidade para 100%, o tempo para 5 minutos e a intensidade do sistema de agitação mecânica para 30%. Embora as mudanças na coloração das soluções devido à formação das nanopartículas de prata fossem claramente visíveis a olho nu, os resultados foram analisados com maior precisão através da espectroscopia UV-VIS. As AgNPs apresentam uma banda característica correspondente à ressonância plasmônica de superfície localizada na faixa de 400 a 430 nm. Na Figura 36, pode-se observar a formação de uma banda plasmônica com um pico centralizado em aproximadamente 416 nm após uma exposição de 5 minutos à radiação dos LEDs de 395 nm, o que claramente indica a formação das AgNPs. No entanto, é importante notar que à medida

que o tempo de exposição aumenta, ocorre uma diminuição na intensidade desse pico distintivo em torno de 416 nm. Esse fenômeno pode ser atribuído à possível aglomeração ou união das AgNPs em clusters maiores durante o processo de síntese. Vale ressaltar que essa aglomeração pode causar alterações nas propriedades ópticas das partículas, incluindo a posição do pico de absorção. Após o máximo de absorção, que no caso desse experimento ocorreu em 416 nm, era esperado uma queda mais abrupta da banda para comprimentos de onda  $> 416$  nm, indicando uma distribuição homogênea de tamanhos de partículas. Portanto, esse aumento na absorbância para valores mais elevados de comprimento de onda é um forte indicio da aglomeração e da polidispersidade das AgNPs formadas. Esse processo ainda será melhor explorado em etapas futuras. Basicamente diferentes condições de síntese podem ser estudadas de forma a otimizar o processo. Além disso, uma ampla caracterização morfológica e óptica das AgNPs formadas no processo será conduzida por técnicas de microscopia eletrônica, DLS entre outras.

Figura 36 - Teste para a determinação do tempo de irradiação para a formação de AgNPs



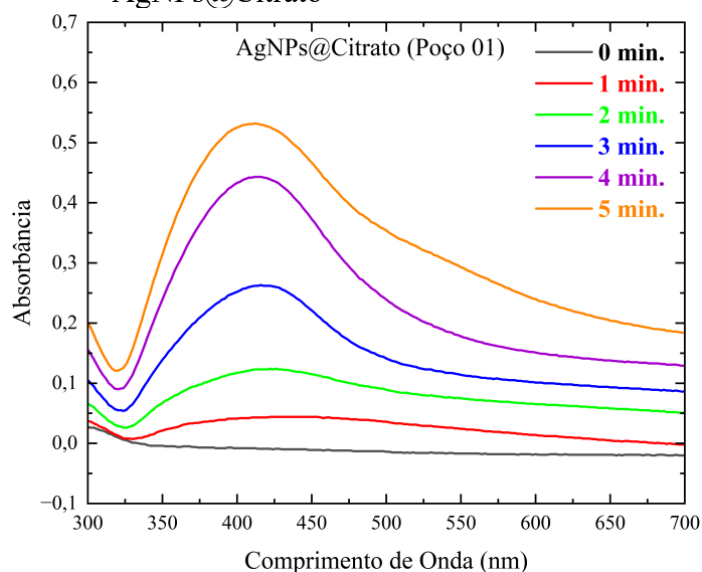
Fonte: Do autor.

Nota: Ajuste da intensidade dos LEDS em 100%.

Foi realizado um segundo teste de validação para avaliar a formação de AgNPs com maior precisão, considerando o tempo necessário para a obtenção delas com os LEDS operando a 100% de intensidade, realizamos um teste com intervalos de tempo mais curtos. Optamos por um intervalo de 1 minuto, totalizando 5 minutos de irradiação. Os resultados dos espectros de absorção no UV-VIS da formação de AgNPs ao longo desses intervalos podem ser observados na Figura 37. É notável a formação de uma banda plasmônica localizada em aproximadamente

415 nm, o que indica claramente a formação das AgNPs. A análise se inicia no tempo 0, representando a amostra sem irradiação, e segue até 5 minutos de exposição à radiação dos LEDs com comprimento de onda de 395 nm. À medida que o tempo de irradiação aumenta, também aumenta a intensidade do pico na região da banda plasmônica, indicando um aumento na concentração das AgNPs formadas.

Figura 37 - Espectros de absorção no UV-VIS da formação de AgNPs@Citrato

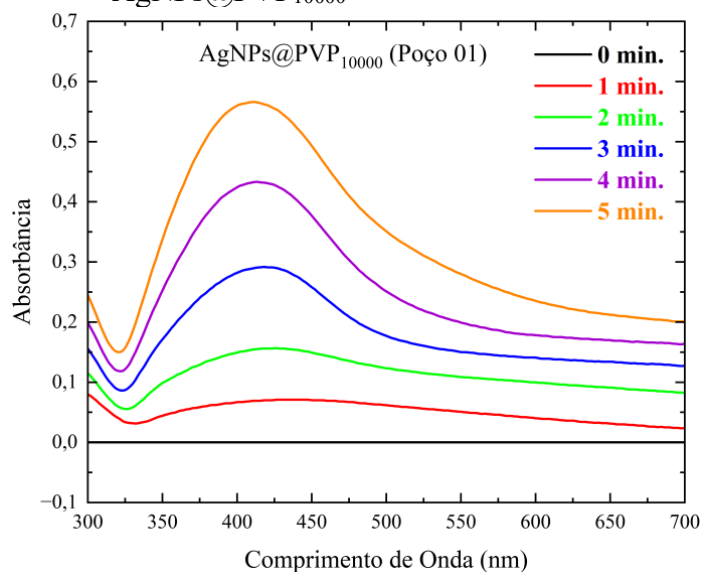


Fonte: Do autor.

Nota: Diferentes tempos de exposição radiação em 395 nm no poço 01.

Além disso, em um terceiro teste de validação, foi conduzido uma análise comparativa da síntese de AgNPs funcionalizadas com o polímero PVP, com massa molar de  $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\text{PVP}_{10000}$ ). Essa funcionalização tem o propósito de estabilizar as moléculas das nanopartículas. A inclusão de moléculas estabilizadoras na superfície das nanopartículas auxilia na prevenção da agregação ou aglomeração dessas partículas, garantindo sua dispersão estável em soluções. Os resultados dessas análises estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Espectros a absorção no UV-VIS da formação de AgNPs@PVP<sub>10000</sub>



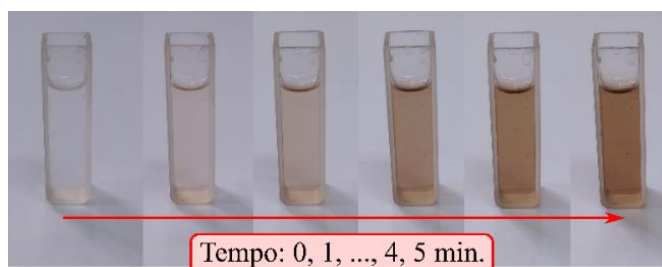
Fonte: Do autor.

Nota: Diferentes tempos de exposição radiação em 395 nm no poço 01.

É importante notar que houve um leve aumento no pico de absorção ao adicionar o agente estabilizador.

Foi conduzido uma quarta análise comparativa, na qual substituímos o PVP pelo poli(etilenoglicol) éter metílico tiol com massa molar de  $6.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub>). Os resultados de absorbância estão na Figura 40, onde é possível notar um aumento ainda maior no pico na região da banda plasmônica, indicando um aumento na estabilidade da síntese. Na Figura 39 mostramos imagens que ilustram a evolução da síntese das AgNPs em termos de coloração, indo desde o tempo 0 (solução transparente à esquerda) até o tempo 5 minutos (solução de cor alaranjada à direita).

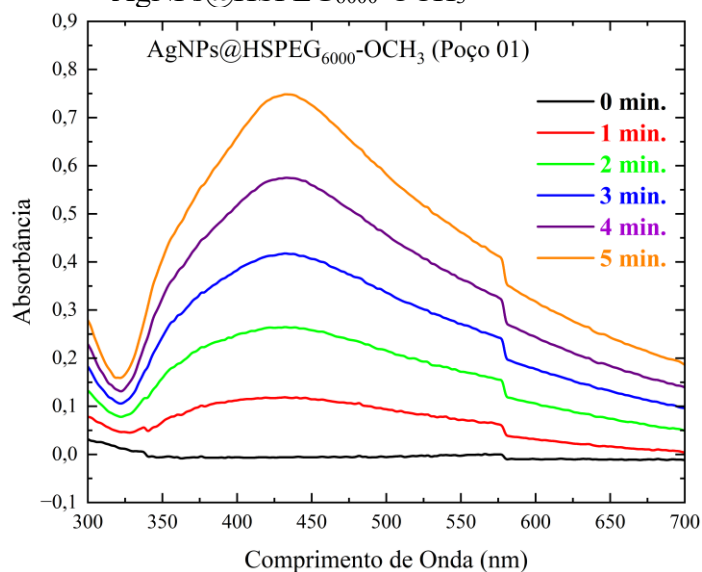
Figura 39 - Progressão visual da síntese das AgNPs@HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub>



Fonte: Do autor.

Nota: Diferentes tempos de exposição radiação em 395 nm no poço 01.

Figura 40 - Espectros a absorção no UV-VIS da formação de AgNPs@HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub>

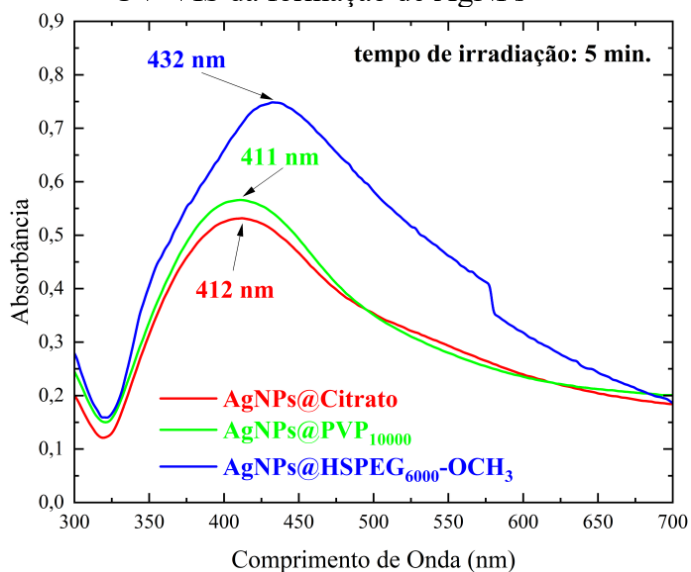


Fonte: Do autor.

Nota: Diferentes tempos de exposição radiação em 395 nm no poço 01.

Na Figura 41 é apresentada uma comparação dos espectros de absorção das bandas plasmônicas relacionadas à formação das AgNPs em três diferentes cenários: na presença do citrato trissódico di-hidratado (AgNPs@Citrato), na presença do PVP (AgNPs@PVP<sub>10000</sub>) e na presença do poli(etilenoglicol) éter metílico tiol (AgNPs@HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub>). Fica evidente que cada um desses agentes redutores/estabilizadores contribuiu para uma intensidade distinta na banda plasmônica, sugerindo um aumento na estabilidade da formação das AgNPs.

Figura 41 - Comparativo entre os espectros de absorção no UV-VIS da formação de AgNPs



Fonte: Do autor.

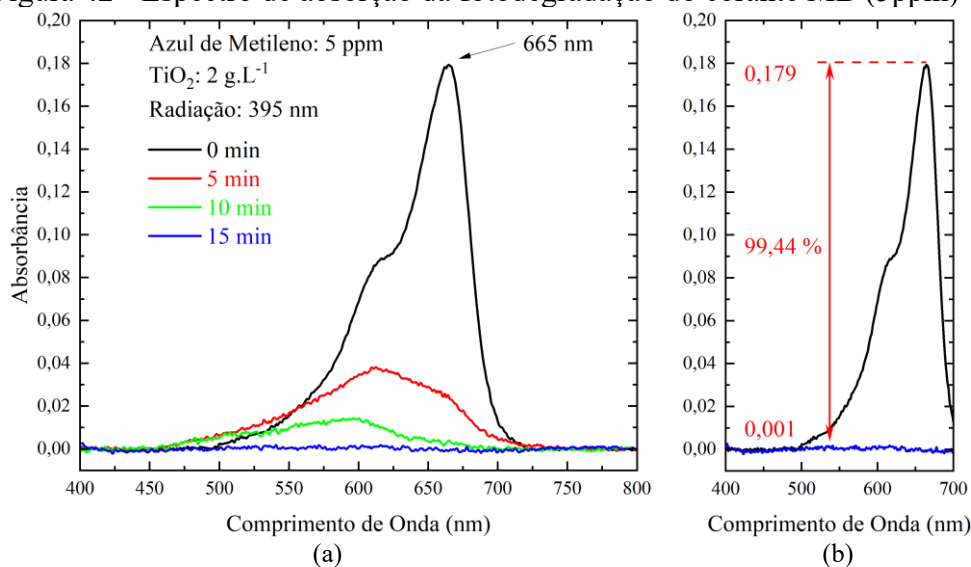
Nota: Radiação de 395 nm.

### 5.1.6 Fotodegradação do Corante Azul de Metileno (MB)

Para avaliar a fotodegradação no FMPM, foi utilizado o corante azul de metileno (MB) em conjunto com  $\text{TiO}_2$  anatase na concentração de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  como fotocatalisador. As reações foram conduzidas com concentrações conforme definidas na metodologia 4.3.3. Foram utilizadas cubetas de 2,5 mL, nas quais foram adicionados 2 mL da solução em cada cubeta. Sete cubetas de cada concentração (5, 7,5, 10, 12,5 e 15 ppm) foram distribuídas nos poços de 01 a 36 do FMPM, reservando-se uma cubeta de cada concentração para o tempo inicial (tempo zero). Os conjuntos de módulos de LEDs de comprimento de onda de 395 nm foram inseridos no FMPM e configurados com intensidade de 100%. O tempo de exposição foi ajustado para 5 minutos e a intensidade da agitação mecânica para 40%. A cada intervalo de 5 minutos, durante um total de 30 minutos, cinco cubetas (uma de cada concentração) eram retiradas, e suas soluções submetidas a centrifugação a 3000 rpm por 15 minutos para posterior análise. Embora as mudanças na coloração das soluções devido à fotodegradação do corante fossem claramente visíveis a olho nu, os resultados foram analisados com maior precisão através da espectroscopia UV-VIS na região entre 350 a 800 nm.

Para a concentração de 5 ppm, após 15 minutos de exposição à radiação, o espectro de absorção do corante MB decaiu de 0,179 a 0,001, indicando uma eficiência de fotodegradação de 99,44%, conforme apresentado pela Figura 42.

Figura 42 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (5ppm)

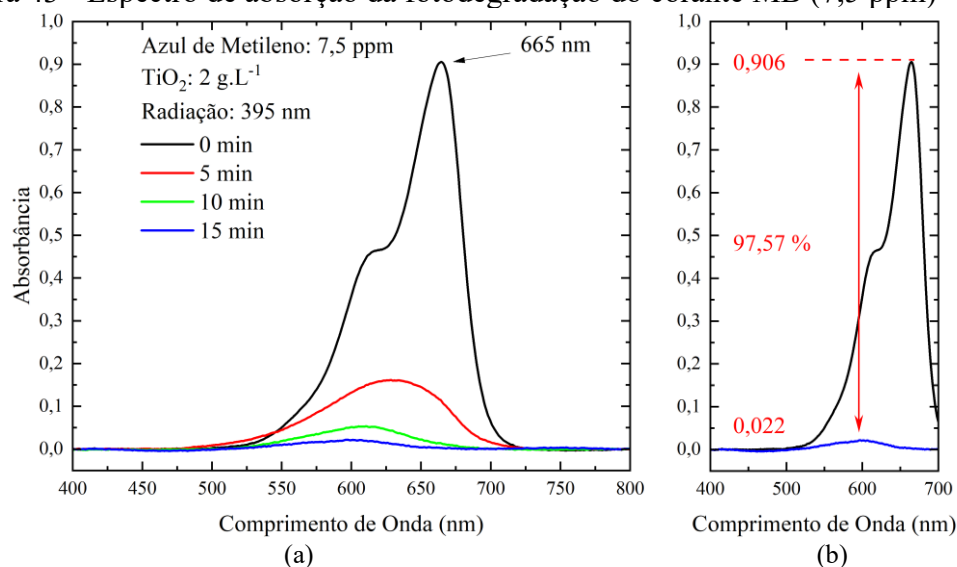


Fonte: Do autor.

Legenda: a) Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do FMPM;

b) Eficiência do processo de fotodegradação.

Figura 43 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (7,5 ppm)



Fonte: Do autor.

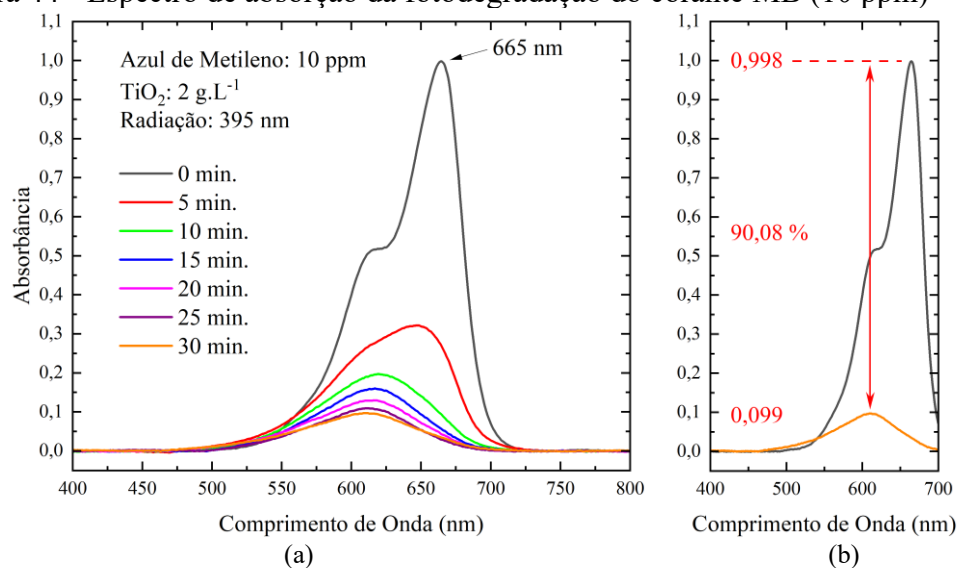
Legenda: a) Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do FMPM;

b) Eficiência do processo de fotodegradação.

Para a concentração de 7,5 ppm, assim como para a concentração de 5 ppm, após 15 minutos de exposição à radiação, o espectro de absorção do corante MB decaiu de 0,909 a 0,022, indicando uma eficiência de fotodegradação de 97,57%, conforme apresentado na Figura 43.

Para uma concentração de 10 ppm, após 30 minutos de exposição à radiação, o espectro de absorção do corante MB decaiu de 0,998 a 0,099, indicando uma eficiência de fotodegradação de 90,08%, conforme apresentado na Figura 44.

Figura 44 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (10 ppm)



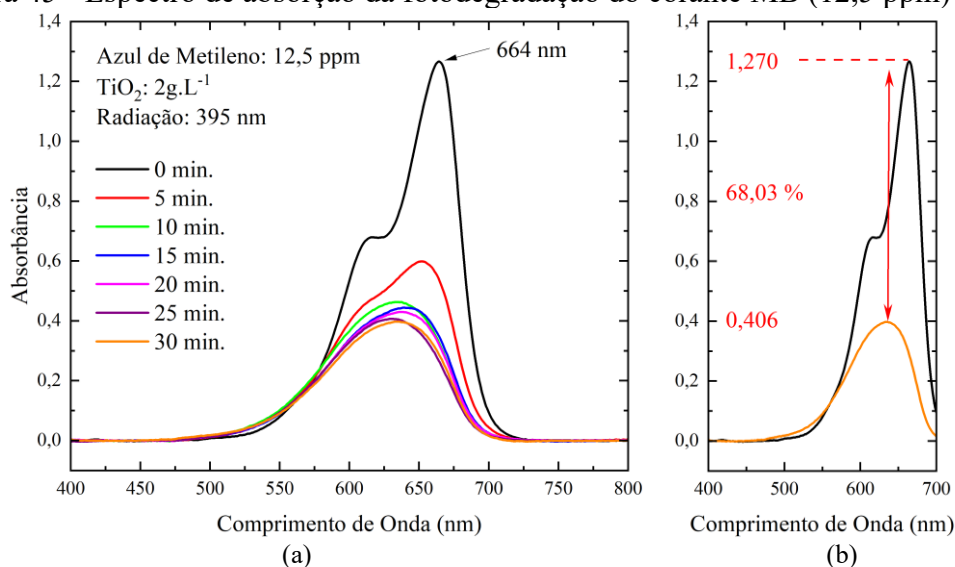
Fonte: Do autor.

Legenda: a) Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do FMPM;

b) Eficiência do processo de fotodegradação



Figura 45 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (12,5 ppm)



Fonte: Do autor.

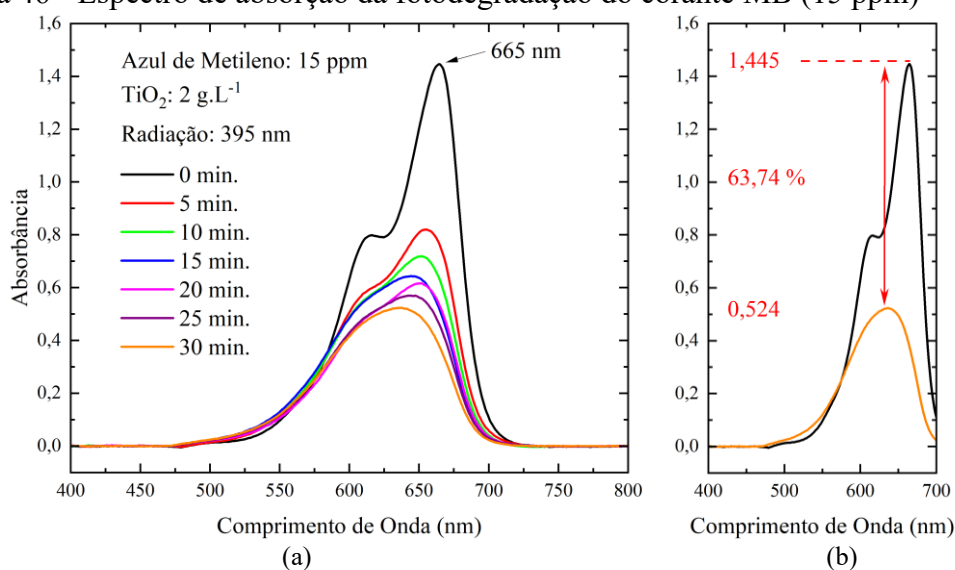
Legenda: a) Na presença do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> anatase (2 g.L<sup>-1</sup>), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do FMPM;

b) Eficiência do processo de fotodegradação.

Para uma concentração de 12,5 ppm, assim como para a concentração de 7,5 e 10 ppm, após 30 minutos de exposição à radiação, o espectro de absorção do corante MB decai de 1,270 a 0,406, indicando uma eficiência de fotodegradação de 68,03% (Figura 45).

Para uma concentração de 15 ppm, assim como para a concentração de 7,5, 10 e 12,5 ppm, após 30 minutos de exposição à radiação, o espectro de absorção do corante decai de 1,445 a 0,524, indicando uma eficiência de fotodegradação de 63,74% (Figura 46).

Figura 46 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (15 ppm)



Fonte: Do Autor.

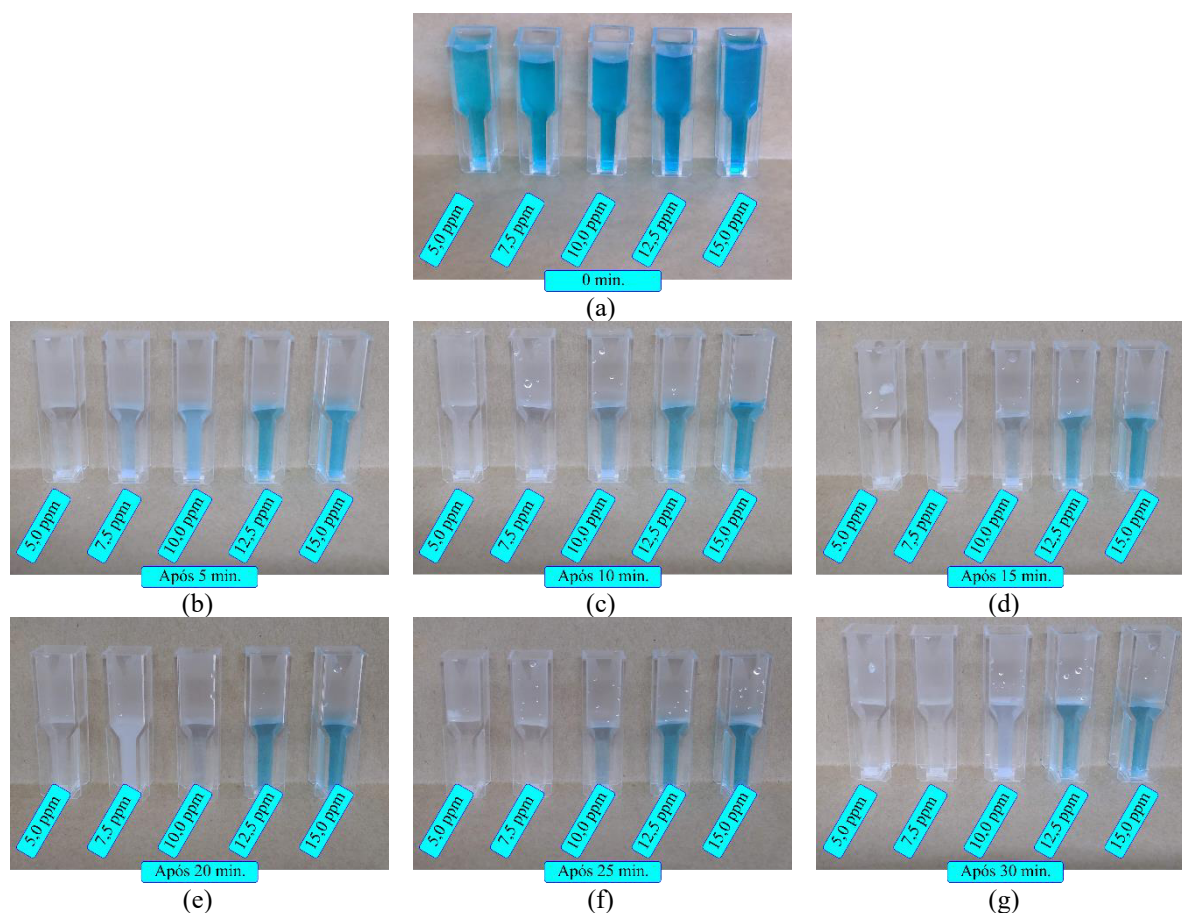
Legenda: a) Na presença do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> anatase (2 g.L<sup>-1</sup>), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do FMPM;

b) Eficiência do processo de fotodegradação.

Para as concentrações entre 10 e 15 ppm, observa-se que, após 15 minutos, o espectro de absorção do corante MB apresenta uma redução mínima na absorvância. Durante a lavagem das cubetas, verificou-se a presença de resíduos de  $\text{TiO}_2$  no fundo, indicando que o fotocatalisador não permaneceu em suspensão durante todo o período de irradiação. Esse comportamento sugere que a agitação mecânica não foi suficiente para manter as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em suspensão, comprometendo a eficiência fotocatalítica.

O progresso visual da fotodegradação é ilustrado na Figura 47, que apresenta imagens das cubetas ao longo do processo. Esses registros, realizados a cada 5 minutos de exposição à radiação de 395 nm, até um total de 30 minutos, demonstram a degradação gradual do corante azul de metileno (MB). Em concentrações menores, a degradação ocorre completamente na presença da radiação e do  $\text{TiO}_2$ . As imagens destacam a evolução da fotodegradação nos seguintes intervalos: (a) 0 minutos, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 15 minutos, (e) 20 minutos, (f) 25 minutos e (g) 30 minutos.

Figura 47 - Evolução visual da fotodegradação do corante MB



Fonte: Do autor.

Nota: Na presença da radiação de 395 nm e do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ .

## 5.2 FOTORREATOR PARA TUBO DE ENSAIO (FTE)

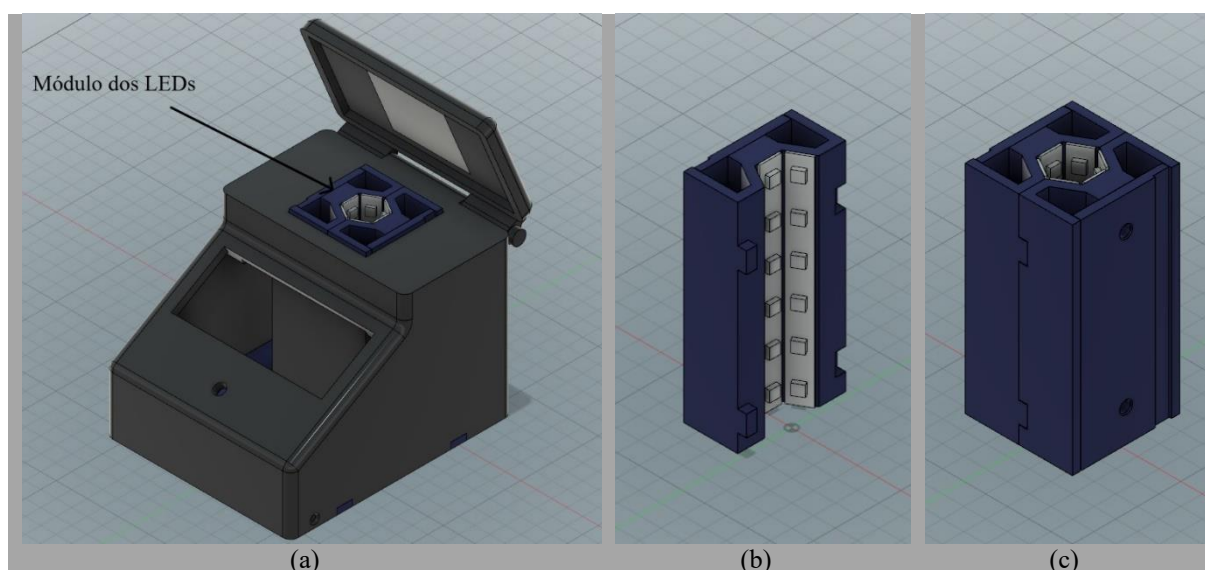
O Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE) foi desenvolvido para ser usado com um tubo de ensaio de 100 mm de altura e 15 mm de largura com volume de até 15 mL. O FTE é composto por um módulo de LEDs de 395 nm. O módulo tem uma geometria interna hexagonal regular inscrito com um diâmetro de 25 mm e uma altura de 10 mm, e sua geometria externa com base quadrada de 49 mm. Na parede interna do módulo (arestas do hexágono), foram fixadas seis fileiras consecutivas de fitas de LEDs de 395 nm, com 6 LEDs em cada fileira, totalizando 36 LEDs. É importante ressaltar que essas fitas de LEDs cobrem completamente a parede interna dos módulos. O fotorreator foi desenvolvido com o auxílio de uma impressora 3D.

Para alimentar todos esses componentes, utilizou-se uma fonte chaveada comum com saída de 12 VDC e 1,0 A. A integração dos parâmetros de controle de intensidade dos LEDs foi realizada com sucesso utilizando um Arduino UNO.

### 5.2.1 Modelo 3D do Fotorreator para Tubo de Ensaio

A Figura 48 ilustra o modelo 3D do FTE em conjunto com o módulo de LEDs, destacando os detalhes de sua configuração.

Figura 48 - Desenvolvimento 3D das peças do Fotorreator para Tubos de Ensaio



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Visão da carcaça do FTE com o módulo de LEDs acoplado, mostrando a estrutura completa;  
b) Configuração interna das fitas de LEDs dispostas uniformemente ao longo do módulo de LEDs, assegurando a radiação homogênea no tubo de ensaio;  
c) Módulo de LEDs isolado, detalhando sua forma hexagonal interna e disposição das fitas.

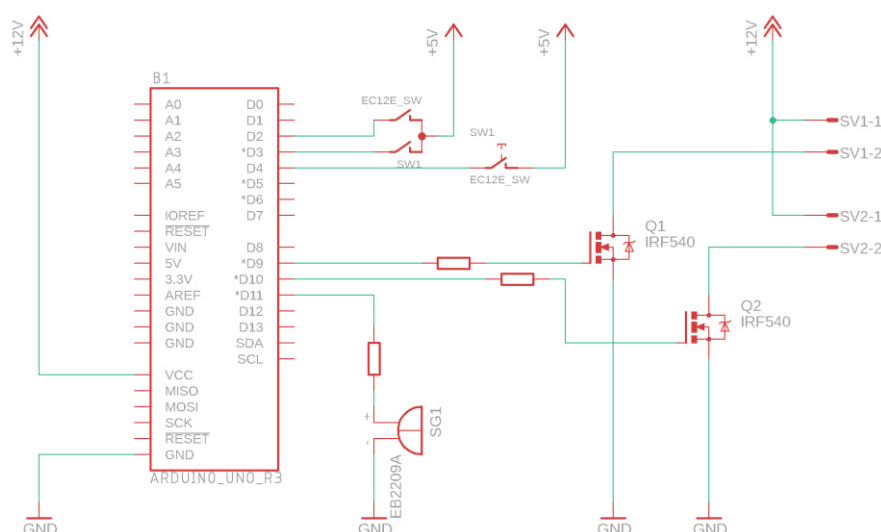
O Fotorreator para Tubos de Ensaio (FTE) foi projetado para irradiar tubos de ensaio de 15 mL de todos os ângulos laterais, utilizando um arranjo de LEDs. Para isso, foi desenvolvido um módulo com geometria hexagonal, permitindo o posicionamento de seis fitas de LEDs que garantem a incidência uniforme da radiação em toda a lateral do tubo de ensaio, otimizando a eficiência dos processos fotoquímicos. O FTE também foi projetado para operar sobre um agitador magnético, proporcionando agitação constante durante os experimentos.

## 5.2.2 Eletrônica Embarcada do Fotorreator para Tubo de Ensaio

O diagrama eletrônico do Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE) com os seus componentes e funcionalidades é apresentado na Figura 49. O controle de intensidade dos LEDs é um dos destaques do sistema, permitindo ajustar a intensidade luminosa utilizada no processo fotoquímico. Esse ajuste é essencial para otimizar a eficiência das reações, já que possibilita o controle preciso da cinética das reações.

A utilização de LEDs como fonte de excitação luminosa no fotorreator possibilitou a implementação do controle de intensidade luminosa por meio da modulação por largura de pulso (PWM, Modulação por Largura de Pulso). Esse recurso é essencial em reações fotoquímicas, pois permite ajustar a intensidade da luz de acordo com a necessidade do experimento.

Figura 49 - Esquema eletrônico do Fotorreator para Tubo de Ensaio



Fonte: Do autor.

O Arduino Uno, utilizado para o controle do FTE, possui seis pinos de saída PWM (pinos 3, 5, 6, 9, 10 e 11), com os pinos 3, 9, 10 e 11 operando a uma frequência de 490 Hz, enquanto os pinos 5 e 6 operam a 980 Hz. Devido à baixa corrente disponível nesses pinos, foi necessário utilizar um MOSFET para controlar a corrente dos LEDs, garantindo um ajuste eficiente da intensidade luminosa. Para maior segurança dos circuitos de controle e potência, foi empregado um módulo MOSFET IRF540 (Figura 21).

Além disso, para simplificar o uso do FTE, foi desenvolvido um sistema intuitivo de entrada de dados, permitindo ao usuário ajustar a intensidade de radiação e o tempo de exposição de forma prática. O sistema utiliza um encoder rotativo com função de botão de pressionar e uma tela LCD 20x4 (LCD 2004), proporcionando controle preciso e feedback visual das configurações.

### 5.2.3 Montagem do Fotorreator para Tubo de Ensaio

Este trabalho resultou na concepção e construção de um segundo fotorreator em escala de bancada, denominado de Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE), projetado para operar com um tubo de ensaio de 100 mm de altura, 15 mm de diâmetro e capacidade para 15 mL (Figura 50). O FTE é composto por um módulo com geometria interna hexagonal regular de 25 mm de diâmetro e 100 mm de altura e geometria externa quadrada com base de 49 mm.

Figura 50 - Fotorreator para Tubo de Ensaio



Fonte: Do autor.

Nas paredes internas do módulo, ao longo das arestas do hexágono, foram fixadas seis fileiras consecutivas de fitas de LEDs, cada uma contendo seis LEDs, totalizando 36 LEDs.

Essa configuração assegura a incidência uniforme de radiação luminosa nas laterais do tubo de ensaio, proporcionando condições ideais para reações fotoquímicas. As fitas de LEDs cobrem completamente a parede interna do módulo.

A escolha dos LEDs como fonte de excitação luminosa permitiu a implementação do controle de intensidade da luz, essencial para ajustar a cinética das reações fotoquímicas. Esse controle foi realizado utilizando a tecnologia de modulação por largura de pulso (PWM).

Um dos diferenciais deste fotorreator é sua capacidade de fornecer radiação luminosa de maneira controlada. O fotorreator foi fabricado com o auxílio de uma impressora 3D, permitindo precisão e personalização na fabricação dos componentes.

#### 5.2.4 Caracterização Actinométrica do Fotorreator para Tubo de Ensaio

Assim como para o Fotorreator de Multicanais, realizou-se a caracterização actinométrica do Fotorreator para Tubo de Ensaio, envolvendo dois parâmetros essenciais: o fluxo de fótons ( $I_f$ ) e a potência do reator ( $I_w$ ). Para realizar essa caracterização de maneira precisa e eficaz, foi adotado o uso do sal actinométrico  $K_3[Fe(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$ , uma escolha respaldada por sua confiabilidade e conveniência comprovadas ao longo do tempo [214]. A base desse método reside na sua capacidade de gerar íons  $Fe^{2+}$  quando expostos diretamente à radiação luminosa, conforme ilustrado na Equação (22). Esses íons são subsequentemente empregados para a determinação dos parâmetros  $I_f$  e  $I_w$ , fornecendo resultados altamente confiáveis e representativos das condições do fotorreator.

Os resultados detalhados dessa caracterização são apresentados de forma concisa e informativa na Tabela 13, fornecendo insights valiosos sobre o desempenho do FTE e sua eficiência em gerar íons  $Fe^{2+}$  por meio da exposição à radiação luminosa. Essa caracterização é fundamental para garantir a precisão e a consistência das operações do fotorreator em experimentos posteriores.

Tabela 13 - Resultado da caracterização actinométrica do FTE

$I_f$ (fótons·s <sup>-1</sup> )	$I_w$ (mW·cm <sup>-2</sup> )
$1,06 \cdot 10^{17}$	34,00

Fonte: Do autor.

Legenda:  $I_f$ ) Valor de fluxo de fótons;

$I_w$ ) Potência do Fotorreator de Tubo de Ensaio

Nota: Foram determinados com base nos dados actinométricos para os LEDs UVA (395 nm).



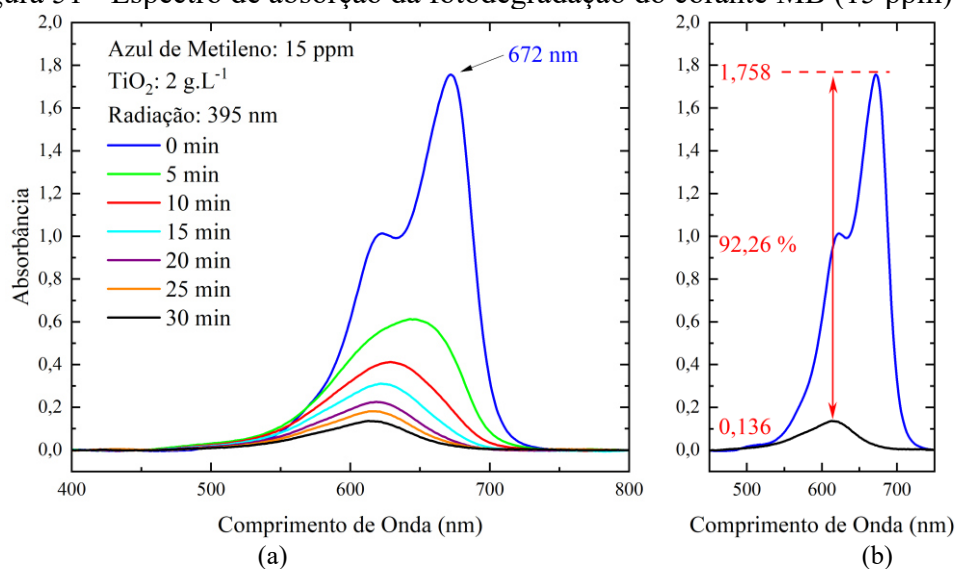
### 5.2.5 Fotodegradação do Corante Azul de Metileno (MB)

Para a primeira avaliação da fotodegradação no Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE), foi utilizado o corante azul de metileno (MB) adicionando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. As reações foram conduzidas com concentrações conforme definidas na metodologia 4.4.2. Em seguida, foram adicionados 15 mL da solução no tubo de ensaio e retirado 2 mL para a leitura inicial. Foi selecionamos LEDs com comprimento de onda de 395 nm e ajustamos a intensidade para 100%, o tempo para 30 minutos. Utilizou-se um agitador magnético onde a reação manteve-se constantemente sob agitação. A cada 5 minutos, eram retiradas alíquotas de 2 mL e em seguida e eram centrifugadas a uma rotação de 3000 rpm por 15 minutos.

Embora as mudanças na coloração das soluções devido à fotodegradação do corante fossem claramente visíveis a olho nu (Figura 52), os resultados foram analisados com maior precisão através da espectroscopia UV-VIS na região entre 350 a 800 nm.

Na Figura 51, é possível observar a fotodegradação do corante com um pico centralizado em aproximadamente 672 nm após uma exposição de 30 minutos à radiação, o espectro de absorção do corante decaiu de 1,758 a 0,136, indicando uma eficiência de fotodegradação de 92,26%.

Figura 51 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante MB (15 ppm)

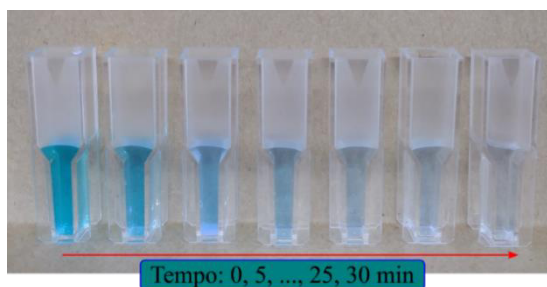


Fonte: Do autor.

Legenda: a) Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase (2 g.L<sup>-1</sup>), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do fotorreator de tubo de ensaio;

b) Eficiência do processo de fotodegradação.

Figura 52 - Progressão visual da fotodegradação do corante MB (15 ppm)



Fonte: Do autor.

Nota: Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do fotorreator de tubo de ensaio.

Entretanto, o processo de fotocatalise pode ser visto com tempos menores, como no caso da curva destacada em verde que representa o tempo de 5 minutos de exposição à radiação (Figura 51), onde é possível observar uma redução de aproximadamente 65% na absorvância total da amostra devido a N-desmetilação do corante MB, indicando a clivagem do seu grupo cromóforo.

### 5.2.6 Fotodegradação do Corante Rodamina B (RhB)

Para a segunda avaliação da fotodegradação no FTE, foi utilizado o corante rodamina b adicionando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. As reações foram conduzidas com concentrações conforme definidas na metodologia 4.4.2. Em seguida, foram adicionados 15 mL da solução no tubo de ensaio e retirado 2 mL para a leitura inicial. Foi selecionamos LEDs com comprimento de onda de 395 nm e ajustamos a intensidade para 100%, o tempo para 20 minutos. Utilizou-se um agitador magnético onde a reação manteve-se constantemente sob agitação. A cada 10 minutos, eram retiradas alíquotas de 2 mL e em seguida e eram centrifugadas a uma rotação de 3000 rpm por 15 minutos.

Embora as mudanças na coloração das soluções devido à fotodegradação do corante fossem claramente visíveis a olho nu (Figura 53), os resultados foram analisados com maior precisão através da espectroscopia UV-VIS na região entre 350 a 800 nm.

Na Figura 54, podemos observar a fotodegradação do corante RhB com um pico centralizado em aproximadamente 553 nm após uma exposição de 20 minutos à radiação, o espectro de absorção do corante decaiu de 1,977 a 0,016, indicando uma eficiência de fotodegradação de 99,19%.



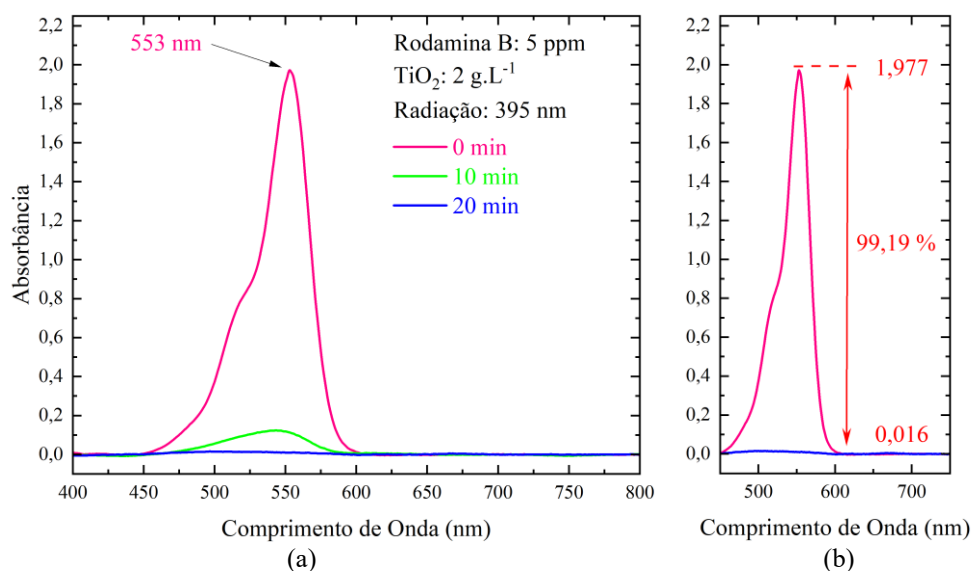
Figura 53 - Progressão visual da fotodegradação do corante RhB (5 ppm)



Fonte: Do autor.

Nota: Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do fotorreator de tubo de ensaio.

Figura 54 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante RhB (5 ppm)



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do fotorreator de tubo de ensaio;  
b) Eficiência do processo de fotodegradação.

### 5.2.7 Fotodegradação do Corante Safranina T (ST)

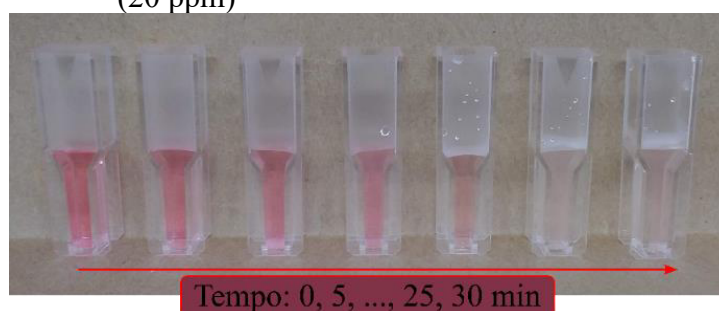
Para uma terceira avaliação da fotodegradação no FTE, foi utilizado o corante safranina t (ST) adicionando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. As reações foram conduzidas com concentrações conforme definidas na metodologia 4.4.2. Em seguida, foram adicionados 15 mL da solução no tubo de ensaio e retirado 2 mL para a leitura inicial. Foi selecionamos LEDs com comprimento de onda de 395 nm e ajustamos a intensidade para 100%, o tempo para 30 minutos. Utilizou-se um agitador magnético onde a reação manteve-se constantemente sob

agitação. A cada 5 minutos, eram retiradas alíquotas de 2 mL e em seguida e eram centrifugadas a uma rotação de 3000 rpm por 15 minutos.

Embora as mudanças na coloração das soluções devido à fotodegradação do corante fossem claramente visíveis a olho nu (Figura 55), os resultados foram analisados com maior precisão através da espectroscopia UV-VIS na região entre 350 a 800 nm.

Na Figura 56, pode-se observar a fotodegradação do corante ST com um pico centralizado em aproximadamente 519 nm após uma exposição de 25 minutos à radiação, o espectro de absorção do corante decaiu de 0,656 a 0,049, indicando uma eficiência de fotodegradação de 92,53%.

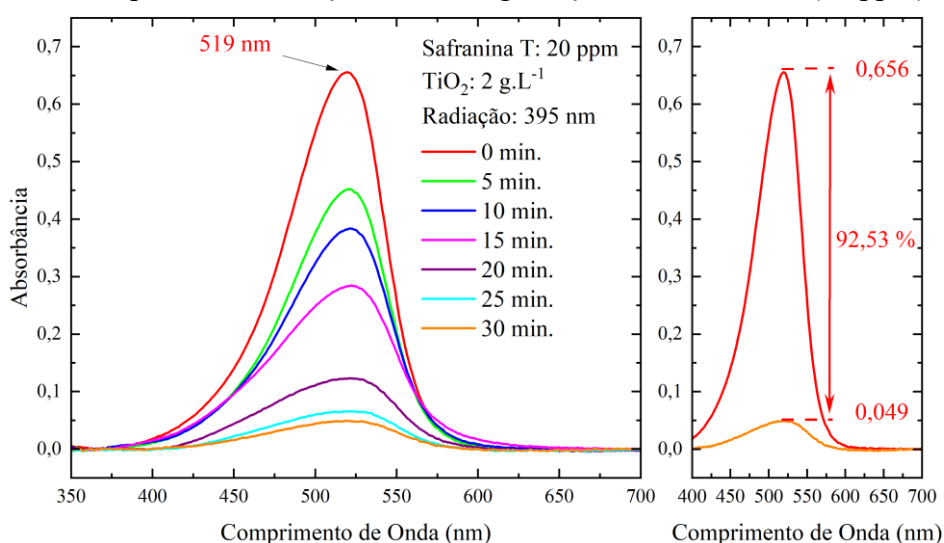
Figura 55 - Progressão visual da fotodegradação do corante ST (20 ppm)



Fonte: Do autor.

Nota: Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do fotorreator de tubo de ensaio.

Figura 56 - Espectro de absorção da fotodegradação do corante ST (20 ppm)



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  anatase ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ), em resposta a diferentes tempos de exposição à radiação de 395 nm do fotorreator de tubo de ensaio;  
 b) Eficiência do processo de fotodegradação.

### 5.3 COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NOS FOTORREADORES

A fotodegradação do corante azul de metileno (15 ppm) foi realizada utilizando dois sistemas distintos de fotorreatores: o Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) e o Fotorreator para Tubo de Ensaio (FTE). Em ambos os sistemas, o  $\text{TiO}_2$  foi empregado como fotocatalisador na concentração de  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , e a radiação utilizada foi de 395 nm durante 30 minutos. A eficiência de fotodegradação foi avaliada com base na diminuição do espectro de absorção do corante, permitindo uma análise comparativa da performance de cada sistema.

No FMPM, o espectro de absorção do corante azul de metileno reduziu-se de 1,445 para 0,524, correspondendo a uma eficiência de fotodegradação de 63,74%. Em contrapartida, no FTE, o espectro inicial de 1,758 caiu para 0,136, indicando uma eficiência significativamente maior de 92,26%. Esses resultados evidenciam uma diferença marcante na capacidade de degradação entre os dois fotorreatores.

Tabela 14 - Comparação da eficiência da fotodegradação do corante MB

<b>Fotorreator</b>	<b>Absorbância Inicial</b>	<b>Absorbância Final</b>	<b>Eficiência (%)</b>
FMPM	1,445	0,524	63,74
FTE	1,758	0,136	92,26

Fonte: Do autor.

Nota: Fotodegradação realizada pelos fotorreatores FMPM e FTE.

A distinção na eficiência dos fotorreatores pode ser atribuída às diferenças em seus designs e operações:

- 1) Sistema de Agitação:
  - a) O FMPM conta com um sistema de agitação mecânica por vibração embutido, que favorece a homogeneidade da mistura dentro das cubetas; e
  - b) O FTE utiliza um agitador magnético externo, posicionado abaixo do tubo de ensaio, promovendo agitação por rotação do ímã interno.
  
- 2) Posição e Configuração dos LEDs:
  - a) No FMPM, os LEDs estão estrategicamente posicionados em configurações laterais (em apenas um dos lados das cubetas) e superiores (sobre cada cubeta), o que

proporciona uma iluminação mais direcionada, mas menos uniforme em todo o volume de reação;

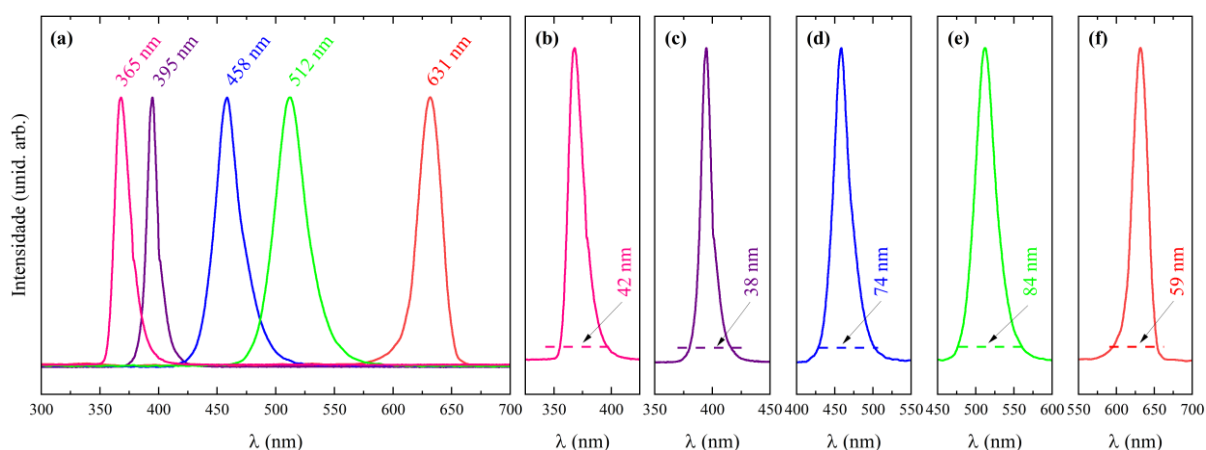
- b) O FTE possui 6 fileiras de LEDs distribuídas uniformemente ao redor do tubo de ensaio, garantindo uma exposição mais homogênea do corante à radiação.

Embora o FMPM demonstre eficiência razoável na fotodegradação do corante, sua performance é inferior à do FTE. Essa diferença pode ser atribuída principalmente à maior uniformidade de irradiação proporcionada pelo arranjo dos LEDs no FTE, além da possível superioridade do sistema de agitação magnética em promover a suspensão das partículas de  $\text{TiO}_2$  por mais tempo, aumentando contato eficiente entre o corante e o  $\text{TiO}_2$ . O FTE também apresenta maior área de iluminação relativa, maximizando a ativação fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.4 ANÁLISE DA FAIXA ESPECTRAL DOS LEDs

Foram realizadas medidas espectrométricas das fitas de LEDs UVA 365 nm, 395 nm e VIS-RGB endereçável e os resultados são apresentados na Figura 57.

Figura 57 - Espectros de emissão das fitas de LEDs UVA e RGB



Fonte: Do autor.

Legenda: a) LEDs UVA de 365 nm e 395 nm e LEDs RGB endereçável (azul - 458 nm, verde - 512 nm, vermelho - 631 nm);

b) Largura espectral UVA-365 (42 nm);

c) Largura espectral UVA-395 (38 nm);

d) Largura espectral RGB-458 (74 nm);

e) Largura espectral RGB-512 (84 nm);

f) Largura espectral RGB-631 (59 nm)

Essas medidas são cruciais para determinar qual fonte de radiação utilizar em cada tipo de síntese. Os LEDs da fita de LEDs UVA 365 possuem um pico de emissão em 365 nm, com

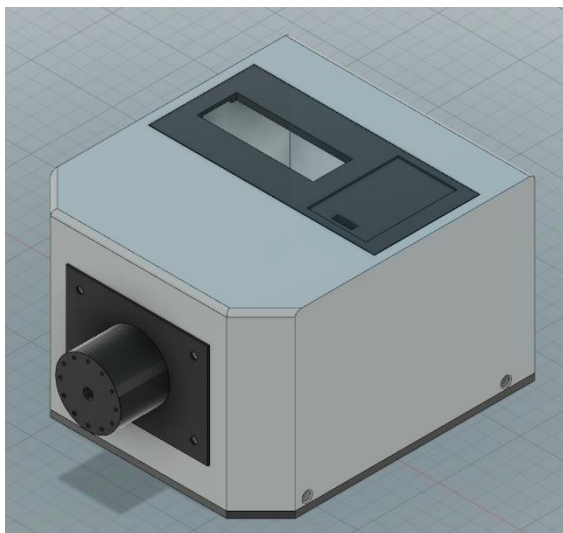
largura de banda de 42 nm, enquanto os LEDs da fita de LED UVA 395 possuem um pico de emissão em 395 nm, com uma largura de banda de 38 nm. Enquanto isso, os LEDs RGB endereçáveis da fita de LEDs, na cor vermelha apresentam um pico de emissão em 631 nm, com uma largura de banda de 59 nm. Enquanto na cor verde têm um pico de emissão em 512 nm, com uma largura de banda de 84 nm. Por fim, na cor azul exibem um pico de emissão em 458 nm, com uma largura de banda de 74 nm.

## 5.5 MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (QCM)

### 5.5.1 Modelo 3D da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo

A Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo (BPCF) foi projetada para integração com uma Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM), visando aprimorar o controle de fluxo em experimentos de monitoramento interacional em tempo real. A Figura 58 apresenta o modelo 3D da BPCF, destacando a disposição de componentes que garantem precisão e estabilidade no fluxo ajustado para aplicações em nanociência e biotecnologia.

Figura 58 - Desenvolvimento 3D da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo

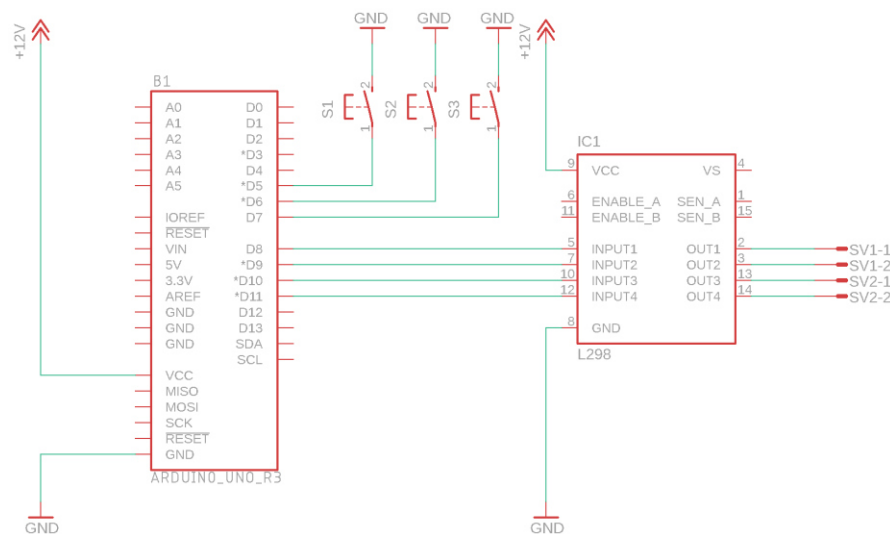


Fonte: Do autor.

### 5.5.2 Eletrônica Embarcada da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo

O diagrama eletrônico da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo (BPCF) é apresentado na Figura 59, onde o Arduino está conectado a um módulo L298N, responsável pelo controle do motor de passo, que regula o fluxo da bomba peristáltica.

Figura 59 - Esquema eletrônico da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo



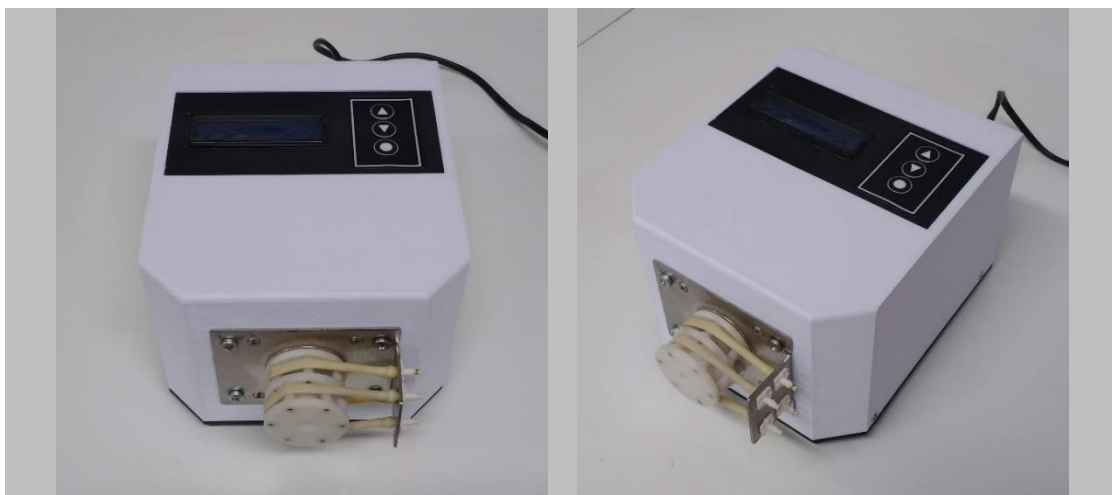
Do autor.

A velocidade do fluxo é ajustada por meio de um teclado matricial de membrana, com três botões: um para ligar/desligar a bomba, um para aumentar e outro para diminuir a taxa de fluxo. O ajuste do fluxo pode ser visualizado em tempo real por meio de uma tela LCD 16x2 (LCD 1602).

### 5.5.3 Montagem da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo

A Figura 60 apresenta a Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo (BPCF) com os componentes montados, pronta para ser integrada à Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM).

Figura 60 - Imagem da Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo



Fonte: Do autor.

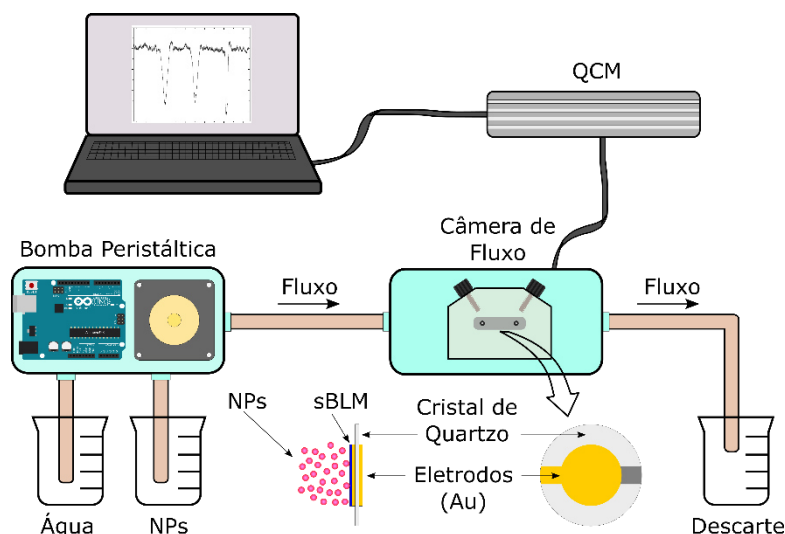
O sistema utiliza um Arduino UNO em conjunto com um módulo L298N para controlar a velocidade do motor de passo. Os ajustes de velocidade são realizados por meio de um teclado matricial de membrana com três teclas, e o ajuste da velocidade é visualizado em tempo real em uma tela LCD 16x2.

#### **5.5.4 Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo Incorporada à QCM**

O diagrama esquemático da BPCF incorporada à QCM é apresentado na Figura 61, ilustrando a disposição dos componentes. Já na Figura 62, é apresentada uma imagem do sistema integrado, permitindo sua aplicação em estudos de interação complexos e em tempo real entre nanomateriais e biomoléculas. Essa configuração oferece controle das taxas de fluxo, otimizando as condições para investigações detalhadas das interações moleculares.

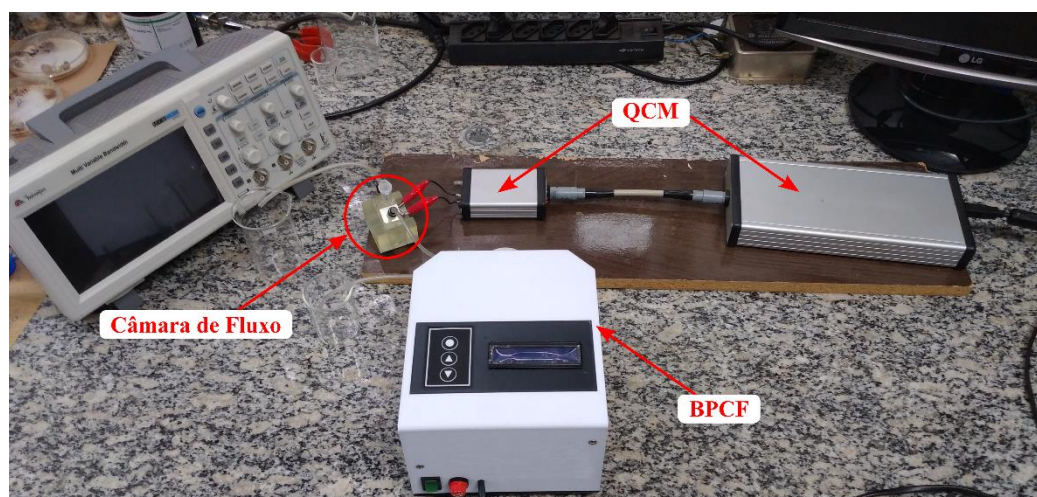


Figura 61 - Diagrama esquemático da QCM



Fonte: Autor.

Figura 62 - Bomba Peristáltica com Controle de Fluxo integrada a QCM



Fonte: Do autor.

### 5.5.5 Avaliação da Capacidade de Análise Gravimétrica em Meio Líquido

Foram preparadas quatro soluções com diferentes concentrações de AuNPs. Uma dessas soluções foi funcionalizada com citrato, enquanto as outras três foram funcionalizadas com o polímero HSPEG-OCH<sub>3</sub> com diferentes massas molares (de 800, 2000 e 6000 g·mol<sup>-1</sup>, respectivamente). Os experimentos foram conduzidos utilizando a BPCF, desenvolvida neste trabalho, mantendo um fluxo constante de 1 mL·min<sup>-1</sup> na QCM.

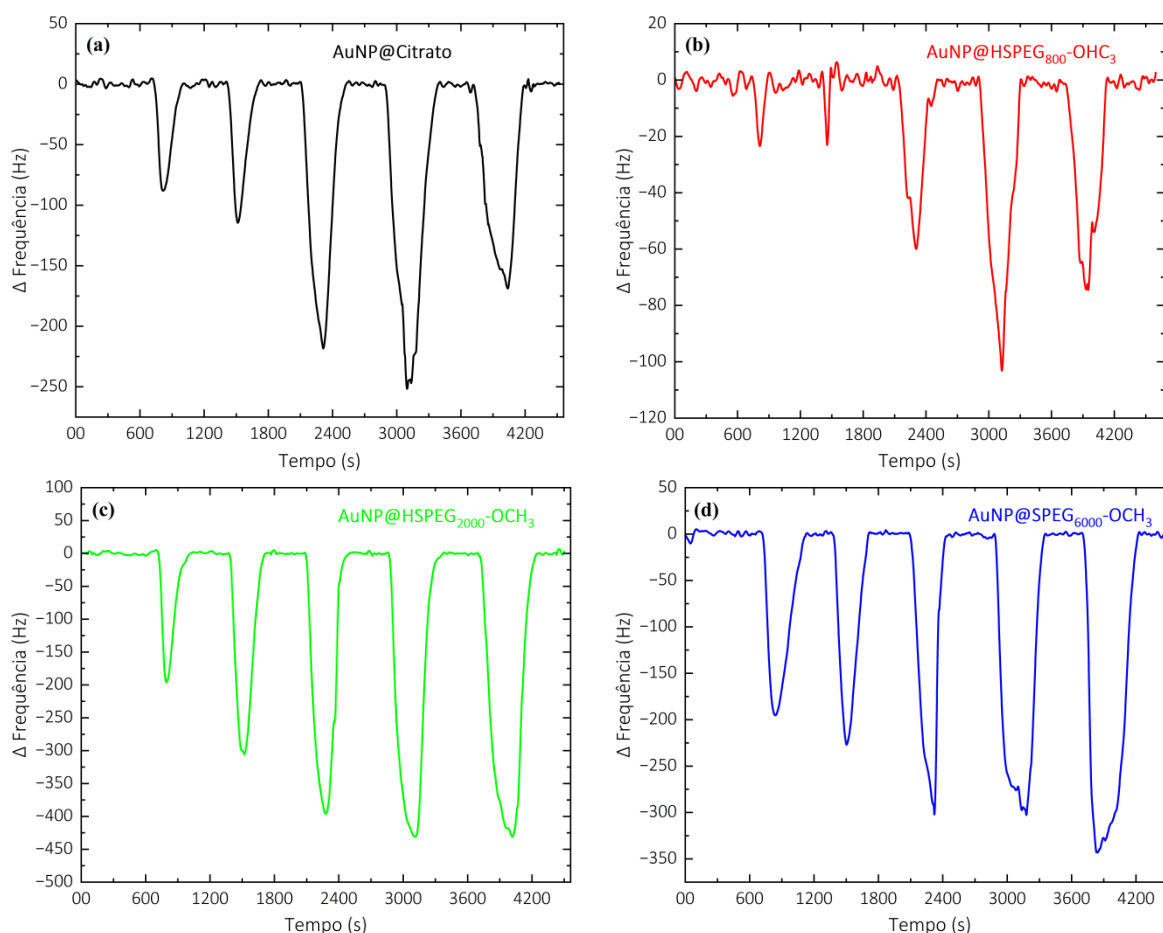
O aspecto notável destes experimentos reside na variação do volume total de AuNP@HSPEG-OCH<sub>3</sub> introduzido na QCM em cada ciclo experimental. Os volumes



empregados variaram de 1 mL a 5 mL, permitindo a investigação das respostas da QCM em diferentes cenários.

A Figura 63 ilustra as curvas correspondentes às AuNPs funcionalizadas, incluindo aquelas com citrato (a) AuNP@Citrato, e polímeros PEG de diferentes pesos moleculares, nomeadamente 800, 2.000 e 6.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (b) AuNP@HSPEG<sub>800</sub>-OCH<sub>3</sub>, (c) AuNP@HSPEG<sub>2000</sub>-OCH<sub>3</sub> e (d) AuNP@HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub>, respectivamente.

Figura 63 - Variação da frequência em função da variação dos volumes



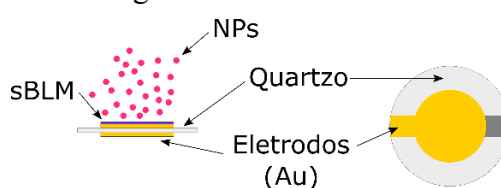
Fonte: Autor.

Legenda: a) AuNP@Citrato;  
 b) AuNP@HSPEG<sub>800</sub>-OCH<sub>3</sub>;  
 c) AuNP@HSPEG<sub>2000</sub>-OCH<sub>3</sub>;  
 d) AuNP@HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub>.

Os experimentos foram conduzidos com um fluxo constante de  $1\text{ mL}\cdot\text{minuto}^{-1}$  na QCM, com intervalos de coleta de dados a cada 10 minutos. O que torna esses experimentos particularmente interessantes é a variação do volume total de AuNPs@HSPEG-OCH<sub>3</sub> introduzido na QCM durante cada ciclo experimental. Os volumes variaram de 1 mL a 5 mL, permitindo a investigação das respostas da QCM em diferentes condições.

É importante destacar que, neste estudo, a superfície do Cristal de Quartzo foi previamente preparada com a incorporação de uma membrana lipídica (Figura 64). Essa membrana é composta por 1- $\alpha$ -fosfatidilcolina (FC) e colesterol (CL) em clorofórmio. Essa incorporação foi crucial, pois replicou uma condição mais próxima da realidade biológica, onde muitas interações nanomateriais-membrana ocorrem.

Figura 64 - Representação de um Cristal de Quartzo com a membrana incorporada à superfície de Au na qual as NPs irão interagir



Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos nas análises QCM revelaram padrões complexos de variação da frequência em função do tempo e do volume das AuNPs@PEG. Inicialmente, observamos que, com o aumento da concentração molar das nanopartículas, a magnitude da variação da frequência aumentou, sugerindo uma maior adsorção das AuNPs@PEG na superfície do Cristal de Quartzo.

### 5.5.6 Modelo Matemático: Estudo de Adsorção e Dessorção de Moléculas

A QCM é uma técnica amplamente empregada na Química. Ela é crucial para estudar interações moleculares com superfícies, desempenhando um papel fundamental em aplicações como sensores de gás, umidade e detecção molecular. A QCM permite o acompanhamento das variações de massa na superfície de um cristal de quartzo à medida que reações químicas ocorrem. Isso torna possível investigar a cinética das reações, a estabilidade de revestimentos e o desempenho de catalisadores, entre outras aplicações relevantes.

No estudo da adsorção e dessorção de moléculas, consideramos a interação entre moléculas  $A_s$  e  $B$  em uma superfície sólida. Isso resulta na formação de complexos  $AB$ , onde  $A_s$  é o adsorvente e  $B$  é o adsorvente. O processo é reversível e pode ser descrito por meio da lei de taxas. Para entender o processo cinético, é essencial considerar o transporte de massa, onde moléculas  $A_0$  são introduzidas em um sistema de fluxo controlado. A equação geral

(Equação (23) que descreve esse processo de reação-difusão em uma dimensão espacial é dada por:

$$\partial_t[A_s](x, t) = D\partial_{xx}[A_s(x, t)] + F([A_s], [B])[AB] \quad (23)$$

onde  $\partial_t$  é a derivada primeira de  $[A_s(x, t)]$  em relação a  $t$ ,  $\partial_{xx}$  representa a derivada segunda de  $[A_s(x, t)]$  em relação a  $x$  e  $D$  uma constante (independente de  $x$  e  $t$ ). Na equação acima, o problema é abordado em uma dimensão espacial. Não temos registros na literatura de o processo ser abordado de maneira tão abrangente. Por outro lado, esse processo foi introduzido de forma simplificada na referência [220].

O processo completo envolve dois estágios reversíveis. No primeiro estágio, moléculas  $A_0$  são transportadas para a superfície por convecção e difusão, onde  $A_s$  representa as moléculas na camada próxima aos sítios ativos. As constantes de taxa cinética,  $k_m$  e  $k_{-m}$ , descrevem o fluxo de moléculas para e a partir da superfície do sensor, respectivamente.

No segundo estágio, ocorre a adsorção das moléculas  $A_s$  na superfície sólida, formando o complexo  $AB$ . Aqui, as constantes de taxa cinética  $k_a$  e  $k_d$  estão envolvidas na adsorção e dessorção, respectivamente. A taxa de reação, que depende da concentração de  $AB$  ao longo do tempo, pode ser descrita pela Equação (24):

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_f[A_0]([AB]_{max} - [AB]) - k_r[AB] \quad (24)$$

Essa equação é sujeita a condições iniciais, onde  $[AB] = 0$ . As constantes de taxa  $k_f$  e  $k_r$  são definidas em termos de  $k_a$  e  $k_d$ , e a equação é normalizada usando dados específicos. Para controlar as concentrações de  $A_0$ , usamos uma função matemática que regula o fluxo de  $A_0$  na célula, conforme a Equação (25):

$$[A_0] = \frac{C}{2} \left[ \tanh\left(\frac{t - t_{on}}{\alpha}\right) + \tanh\left(-\frac{t - t_{off}}{\alpha}\right) \right] \quad (25)$$

onde  $t_{on}$  é o tempo ligado,  $t_{off}$  é o tempo desligado, e  $\alpha$  é uma constante. O objetivo principal deste estudo é determinar os parâmetros cinéticos ( $k_a$  e  $k_d$ ) a partir de dados de concentrações  $[AB]$  ao longo do tempo, que podem ser monitorados pela técnica QCM. Considerando que a frequência ressonante,  $F_f$ , foi medida e a mudança de frequência,  $\Delta F = F_f - F_0$ , foi calculada, podemos relacioná-la à massa depositada por unidade de área, usando a equação de Sauerbrey.

Para lidar com o ruído nos dados experimentais, empregamos filtros matemáticos, como o filtro Savitzky-Golay, para suavizar as flutuações de frequência sem perder informações importantes.

O método Runge-Kutta de quarta ordem foi utilizado para a integração do sistema de equações diferenciais ordinárias (Equações (24 e (25)). Com valores calculados ( $[AB]_{cal}$ ) e dados experimentais ( $[AB]_{exp}$ ), é possível calcular a função de erro  $E(k_a, k_d)$  pela Equação (26):

$$E(k_a, k_d) = \sum_{t_i} ([AB]_{cal}(t_i, k_a, k_d) - [AB]_{exp}(t_i))^2 \quad (26)$$

Em seguida, o algoritmo Simplex foi usado para minimizar a função de erro,  $E$ , e encontrar os parâmetros cinéticos ideais,  $k_a^*$  e  $k_d^*$  (Equação (27):

$$\{k_a^*, k_d^*\} = \min_{\{k_a^*, k_d^*\}} E(k_a, k_d) \quad (27)$$

No geral, nosso estudo usa a variação da frequência do QCM para determinar as constantes de velocidade das reações de adsorção-dessorção e nos ajuda a compreender esses processos em profundidade. A próxima etapa envolve ajustar os dados experimentais ao modelo proposto.

## 6 CONCLUSÃO

Foram desenvolvidos e construídos dois fotorreatores de bancada: o Fotorreator de Multicanais para Processos em Microescala (FMPM) e o Fotorreator para Tubos de Ensaio (FTE), ambos caracterizados e validados por meio de actinometria e testes específicos.

O FMPM, projetado com 36 poços para cubetas de 2,5 mL e/ou 4,5 mL com área de 1 cm<sup>2</sup>, foi validado inicialmente pela actinometria química com ferrioxalato de potássio, demonstrando uma potência fotônica média de 50,41 mW.cm<sup>-2</sup>. Esse valor é comparável ao de estudos anteriores, indicando seu potencial para reações de fotodegradação de compostos orgânicos. Na segunda validação, o FMPM foi utilizado para a produção de nanopartículas de prata (AgNPs) via método fotoquímico, empregando citrato trissódico di-hidratado, PVP<sub>10000</sub> e HSPEG<sub>6000</sub>-OCH<sub>3</sub> como agentes estabilizantes. Os espectros de absorção confirmaram a eficiência do fotorreator na síntese de nanomateriais. Por fim, a terceira validação envolveu a fotodegradação do corante azul de metileno (MB) nas concentrações de 5, 7,5, 10, 12,5 e 15 ppm, na presença de TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. Observou-se que, após 15 minutos de irradiação, as concentrações de 5 e 7,5 ppm foram completamente degradadas, enquanto as concentrações de 10, 12,5 e 15 ppm apresentaram fotodegradação parcial em 30 minutos. Esse resultado sugere que a agitação mecânica não foi suficiente para manter as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em suspensão nas concentrações mais altas, o que limitou a máxima eficiência do fotocatalisador.

O FTE foi inicialmente validado por actinometria química com ferrioxalato de potássio, revelando uma potência fotônica de 34 mW.cm<sup>-2</sup>, valor significativo e comparável ao de outros estudos. Em uma segunda etapa de validação, o FTE foi utilizado para a fotodegradação de corantes - azul de metileno (MB), rodamina B (RhB) e safranina T (ST) - também na presença de TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. O equipamento demonstrou boa performance, degradando o MB em 30 minutos, a RhB em 20 minutos e a ST em 30 minutos.

A escolha do fotorreator ideal dependerá do contexto específico da aplicação. O FMPM é particularmente vantajoso em estudos que demandam o uso mínimo de reagentes e onde a eficiência de degradação não é um fator crítico. Em contrapartida, o FTE é mais indicado para aplicações que exigem alta eficiência e uniformidade no processo de fotodegradação, ainda que implique um maior consumo de reagentes.

Para aprimorar a aplicação da Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM) em estudos interacionais complexos, foi desenvolvida uma bomba peristáltica com controle de fluxo, adaptada ao sistema QCM, permitindo estudos em tempo real de interações entre nanomateriais

e biomoléculas. Este sistema foi testado na análise de interações entre nanopartículas de ouro e uma membrana artificial construída sobre o cristal de quartzo, destacando-se pela capacidade de investigar detalhadamente as interações moleculares. Um protocolo para uso do QCM foi desenvolvido e demonstrou resultados promissores.

Esses esforços resultaram não apenas em uma conclusão bem-sucedida do trabalho atual, mas também indicam um compromisso contínuo com melhorias e inovações. Acreditamos que esses avanços trarão contribuições significativas para a área da química e terão aplicações valiosas em diversos setores científicos e tecnológicos.

## REFERÊNCIAS

- [1] OLORUNYOMI JF, GEH ST, CARUSO RA, DOHERTY CM. Metal–organic frameworks for chemical sensing devices. **Materials Horizons**, [s.l.], v. 8, p. 2387–419, 2021.
- [2] COLIN J, JAMNIG A, FURGEAUD C, MICHEL A, PLIATSIKAS N, SARAOKINOS K, et al. In situ and real-time nanoscale monitoring of ultra-thin metal film growth using optical and electrical diagnostic tools. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 10, p. 2225, 2020.
- [3] SCHIEL F, PEINSIPP C, KORNIGG S, BÖSE D. A 3D-Printed Open Access Photoreactor Designed for Versatile Applications in Photoredox-and Photoelectrochemical Synthesis. **ChemPhotoChem**, [s.l.], v. 5, p. 431–7, 2021.
- [4] ARCE-SALDAÑA L, SOTO G, HERRERA JR, SIMAKOV A, FLORES UC. Compact device for in situ ultraviolet–visible spectrophotometric measurement of photocatalytic kinetics. **Review of Scientific Instruments**, [s.l.], v. 94, n. 8, 2023.
- [5] KARAPINAR M, GÜRKAN S, ÖNER PA, DOĞAN S. Design of a multi-channel quartz crystal microbalance data acquisition system. **Meas Sci Technol**, [S.l.], v. 29, p. 075009, 2018.
- [6] MICHELIN C, HOFFMANN N. Photocatalysis applied to organic synthesis—A green chemistry approach. **Curr Opin Green Sustain Chem**, [S.l.], v. 10, p 40–5, 2018.
- [7] LIU ML, CHEN B Bin, LI CM, HUANG CZ. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 21, p. 449–71, 2019.
- [8] KIKUCHI K, ADAIR LD, LIN J, NEW EJ, KAUR A. Photochemical mechanisms of fluorophores employed in single-molecule localization microscopy. **Angewandte Chemie**, [S.l.], v. 135, p. e202204745, 2023.
- [9] KOPATSCH A. *et al.* Reproducing solar spectral irradiance by LEDs. **Research Square**, Durham, p. 20, 2020.
- [10] PETROVIĆ V, DELIBAŠIĆ H. Improved treatment of the photoionization process in the laser induced optical breakdown in the laser tissue. **UPB Sci**, [S.l.], p. 287–300, 2019.
- [11] TRAN V-D. *et al.* Transfer-free graphene electrodes for super-flexible and semi-transparent perovskite solar cells fabricated under ambient air. **Nano Energy**, [S.l.], v. 65, p. 104018, 2019.
- [12] WANG H. Analysis of the Current Uses and Future Possibilities of Flow Chemistry in Organic synthesis. **Highlights in Science, Engineering and Technology**, [S.l.], v. 20, p. 39–53, 2022.

- [13] RAUDONYTE-SVIRBUTAVICIENE E. *et al.* Two-step photochemical inorganic approach to the synthesis of Ag-CeO<sub>2</sub> nanoheterostructures and their photocatalytic activity on tributyltin degradation. **J Photochem Photobiol A Chem**, [S.l.], v. 351, p. 29–41, 2018.
- [14] DOLGOPOLOVA EA, RICE AM, MARTIN CR, SHUSTOVA NB. Photochemistry and photophysics of MOFs: steps towards MOF-based sensing enhancements. **Chem Soc Rev**, [S.l.], v. 47, p. 4710–28, 2018.
- [15] MIODUSKA J. *et al.* New LED photoreactor with modulated UV–vis light source for efficient degradation of toluene over WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 193, p. 145–57, 2023.
- [16] WILLS AG. *et al.* High-throughput electrochemistry: state of the art, challenges, and perspective. **Org Process Res Dev**, [S.l.], v. 25, p. 2587–600, 2021.
- [17] HU J, HUANG X, XUE S, YESIBAS G, KNOLL A, SCHNEIDER O. Measurement of the mass sensitivity of QCM with ring electrodes using electrodeposition. **Electrochem Commun**, [S.l.], v. 116, p. 106744, 2020.
- [18] LIU Z. *et al.* Reducing anionic surfactant adsorption using polyacrylate as sacrificial agent investigated by QCM-D. **J Colloid Interface Sci**, [S.l.], v. 585, p. 1–11, 2021.
- [19] LIM JY, LEE SS. Sensitive detection of microRNA using QCM biosensors: sandwich hybridization and signal amplification by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Analytical Methods**, [S.l.], v. 12, p. 5103–9, 2020.
- [20] SONG S. *et al.* Optimization of 3D surfaces of dextran with different molecule weights for real-time detection of biomolecular interactions by a QCM biosensor. **Polymers**, Basel, v. 9, p. 409, 2017.
- [21] LEE Y. *et al.* ProteoChip: A highly sensitive protein microarray prepared by a novel method of protein immobilization for application of protein-protein interaction studies. **Proteomics**, [S.l.], v. 3, p. 2289–304, 2023.
- [22] GUBSKY S. Development of low-cost Arduino-based equipment's for analytical and educational applications. **Engineering Proceedings**, [S.l.], p. 6, 2023.
- [23] BÓRQUEZ LÓPEZ RA. *et al.* Implementation and evaluation of open-source hardware to monitor water quality in precision aquaculture. **Sensors**, [S.l.], v. 20, p. 6112, 2020.
- [24] CHA E, LEE H. Developing an Automated Spectrophotometer with RGB LED and Light Sensor Using Arduino Microcontroller. **Journal of International Research in Medical and Pharmaceutical Sciences**, [S.l.], v. 19, p. 24–36, 2024.
- [25] CONTRERAS GFC, DULCÉ-MORENO HJ, MELO RA. Arduino data-logger and artificial neural network to data analysis. **J Phys Conf Ser**, IOP Publishing, [S.l.], v. 1386, p. 012070, 2019.



- [26] BOLZE F. Teaching with Arduino: Porphyrinoids' fluorescence in olive oil. **J Porphy Phthalocyanines**, [S.l.], v. 27, p. 1177-1181, 2023.
- [27] WANG Y. *et al.* Spectral-Loc: Indoor Localization using Light Spectral Information. **Proc ACM Interact Mob Wearable Ubiquitous Technol**, [S.l.], v. 7, p. 1–26, 2023.
- [28] FERREIRA TA, ORDAZ M, RODRIGUEZ JA, PAEZ-HERNANDEZ ME, GUTIERREZ E. Construction of a Miniaturized Detector for Flow Injection Spectrophotometric Analysis. **Chemosensors**, [S.l.], v. 12, p. 216, 2024.
- [29] MABROUKI J. *et al.* IoT-based data logger for weather monitoring using arduino-based wireless sensor networks with remote graphical application and alerts. **Big Data Mining and Analytics**, [S.l.], v. 4, p. 25–32, 2021.
- [30] BONNAUD O. Mandatory Matching Between Microelectronics Industry and Higher Education in Engineering Toward a Digital Society. In: USKOV VL, HOWLETT RJ, JAIN LC, editors. **Smart Education and e-Learning 2019**, Springer, Singapore, p. 255–66, 2019.
- [31] CAPUANO FG, IDOETA IV. **Elementos de Eletrônica Digital**. 42. ed. São Paulo: Érica, 2023.
- [32] LOURENÇO AC de, CRUZ ECA, FERREIRA SR, JÚNIOR SC. **Circuitos Digitais - Estude e Use**. 9. ed. São Paulo: Saraiva, 2009.
- [33] OLIVEIRA CLV, ZANETTI HAP. **Arduino Descomplicado-Como Elaborar Projetos de Eletrônica**. São Paulo: Erica, 2015.
- [34] GEDDES M. **Arduino Project Handbook 25 Practical Projects To Get You Started**. San Francisco: No Starch Press, 2016.
- [35] MONK S. **Programação com Arduino: começando com Sketches**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2017.
- [36] MONK S. **30 Projetos com Arduino-2**. Porto Alegre: Bookman, 2014.
- [37] MAXIM INTEGRATED PRODUCTS. Datasheet: DS18B20 - Programmable Resolution 1-Wire Digital Thermometer, 2008.
- [38] ZANCO W da S. **Microcontroladores PIC18 com Linguagem C-Uma Abordagem Prática e Objetiva**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2010.
- [39] TOCCI RJ. **Sistemas Digitais: Princípios e Aplicações**. 11. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- [40] BOYLESTAD RL, NASHELSKI L. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria dos Circuitos**. 8. ed. São Paulo: Prentice-Hall do Brasil, 2004.
- [41] FLOYD TL. **Dispositivos Electrónicos**. 8. ed. México: Pearson Educación, 2008.

- [42] COWLEY PREJ, MELVILLE HW. The photo-degradation of polymethylmethacrylate I. The mechanism of degradation. **Proc R Soc Lond A Math Phys Sci**, [S.l.], v. 210, p. 461–81, 1952.
- [43] DAVID C, DEMARTEAU W, GEUSKENS G. Photodegradation of polyphenylvinylketone. **Polymer**, Guildf, v. 8, p. 497–502, 1967.
- [44] TORIKAI A, TAKEUCHI A, FUEKI K. The effect of temperature on the photo-degradation of polystyrene. **Polym Degrad Stab**, [S.l.], v. 14, p. 367–75, 1986.
- [45] INCE NH, TEZCANH G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 40, p. 183–90, 1999.
- [46] NIKOKAVOURA A, TRAPALIS C. Alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Appl Surf Sci**, [S.l.], v. 391, p. 149–74, 2017.
- [47] TANG C, CHEN V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor. **Water Res**, [S.l.], v. 38, p. 2775–81, 2024.
- [48] MOHAMMADI M, SABBAGHI S. Photo-catalytic degradation of 2, 4-DCP wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nano-composite activated by UV and solar light. **Environ Nanotechnol Monit Manag**, [S.l.], v. 1, p. 24–9, 2014.
- [49] ESPANA. **Plataforma Solar de Almeira**. Disponível em: <<http://WwwPsaEs/>> Acesso em: 24 ago. 2021.
- [50] BUSTILLO-LECOMPTE CF, KNIGHT M, MEHRVAR M. Assessing the performance of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a pretreatment process in TOC removal of an actual petroleum refinery wastewater and its inhibitory effects on activated sludge. **Can J Chem Eng**, [S.l.], v. 93, p. 798–807, 2015.
- [51] LOUREDO GH. **Síntese de ferrita de níquel por coprecipitação com deposição simultânea em vidro e desenvolvimento de reator fotocatalítico**. 2020. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2020.
- [52] POSSATTO JF. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico microcontrolado, utilizando diodos emissores de luz (LEDs) como fonte de excitação luminosa**. 2011. 96 f. 2011. Dissertação (Mestrado Profissional em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.
- [53] CHAUDHURI A. *et al.* Scale-Up of a Heterogeneous Photocatalytic Degradation Using a Photochemical Rotor–Stator Spinning Disk Reactor. **Org Process Res Dev**, [S.l.], v. 26, p. 1279–88, 2022.
- [54] WILLIAMS JD, KAPPE CO. Recent advances toward sustainable flow photochemistry. **Curr Opin Green Sustain Chem**, [S.l.], v. 25, p. 100351, 2020.

- [55] SILVA AM da. *et al.* Low-cost flow photoreactor for degradation of Reactive Black 5 dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton and photo-Fenton processes: a performance comparison. **Revista Ambiente & Água**, São Paulo, v. 16, p. e2687, 2021.
- [56] DI FILIPPO M, BRACKEN C, BAUMANN M. Continuous flow photochemistry for the preparation of bioactive molecules. **Molecules**, [S.l.], v. 25, p. 356, 2020.
- [57] ZONDAG SDA, MASSON TM, DEBIJE MG, MOËL T. The development of luminescent solar concentrator-based photomicroreactors: a cheap reactor enabling efficient solar-powered photochemistry. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S.l.], v. 21, p. 705–17, 2022.
- [58] ZHANG J, MO Y. A scalable light-diffusing photochemical reactor for continuous processing of photoredox reactions. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 435, p. 134889, 2022.
- [59] FAURNIER K. *et al.* Scale-up of a photochemical flow reactor for the production of lignin-coated titanium dioxide as a sunscreen ingredient. **J Photochem Photobiol**, [S.l.], v. 7, p. 100040, 2021.
- [60] BONFIELD HE. *et al.* The right light: de novo design of a robust modular photochemical reactor for optimum batch and flow chemistry. **ChemPhotoChem**, Weinheim, v. 4, p. 45–51, 2020.
- [61] DE HERT SC. *et al.* Development and Simulation of Annular Flow Photoreactors: Integration of Light-Diffusing Fibers as optical diffusers with Laser Diodes. **React Chem Eng**, [S.l.], v. 10, p. 251-266, 2024.
- [62] HAMAD D, MEHRVAR M, DHIB R. Photochemical Kinetic Modeling of Degradation of Aqueous Polyvinyl Alcohol in a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photoreactor. **J Polym Environ**, [S.l.], v. 26, p. 3283–93, 2018.
- [63] PARISIEN-COLLETTE S. *et al.* Photochemical intramolecular amination for the synthesis of heterocycles. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 19, p. 4798–803, 2017.
- [64] KRIBÉCHE MEA. *et al.* Insight into photochemical oxidation of Fenuron in water using iron oxide and oxalate: the roles of the dissolved oxygen. **J Photochem Photobiol A Chem**, [S.l.], v. 3, p. 120–9, 2016.
- [65] BAUMANN M, BAXENDALE IR. Continuous photochemistry: the flow synthesis of ibuprofen via a photo-Favorskii rearrangement. **React Chem Eng**, [S.l.], v. 1, p. 147–50, 2016.
- [66] ZIEGENBALG D. *et al.* OLEDs as prospective light sources for microstructured photoreactors. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S.l.], v. 13, p. 1005–15, 2014.
- [67] KREIS LM. *et al.* Photocatalytic synthesis of allylic trifluoromethyl substituted styrene derivatives in batch and flow. **Org Lett**, [S.l.], v. 15, p. 1634–7, 2013.

- [68] GOMBÁR M. *et al.* Construction of a photochemical reactor combining a CCD spectrophotometer and a LED radiation source. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S.l.], v. 11, p. 1592–5, 2012.
- [69] YOU S-J, DAMODAR RA, HOU S-C. Degradation of Reactive Black 5 dye using anaerobic/aerobic membrane bioreactor (MBR) and photochemical membrane reactor. **J Hazard Mater**, [S.l.], v. 117, p. 1112–8, 2010.
- [70] NEUMANN MG, QUINA FH. A fotoquímica no Brasil. **Quim Nova**, São Paulo, v. 25, p. 32–8, 2020.
- [71] WAYNE RP. Photochemistry. **J Mol Struct**, [S.l.], v. 11, p. 321, 1972.
- [72] ROHATGI-MUKHERJEE KK. **Fundamentals of photochemistry**. Jadavpur University. Calcutta: Wiley Eastern Limited, 1978.
- [73] CAO D, PAN P, LI C-J, ZENG H. Photo-induced transition-metal and photosensitizer free cross-coupling of aryl halides with disulfides. **Green Synthesis and Catalysis**, [S.l.], v. 2, p. 303–6, 2021.
- [74] FERREIRA JZ. **Estudo comparativo entre lâmpadas fluorescentes tubulares T8 e tubulares de LED**. 2014, 59 f. Monografia (Especialização em Construções Sustentáveis) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.
- [75] ŠIMA J. Photochemistry-development and achievements. **Acta Chimica Slovaca**, [S.l.], v. 10, p. 84, 2017.
- [76] SOUSA PVF de. **Degradação de poluentes orgânicos por nanopartículas de cobre de valência zero**. 2019, 124 f. Tese (Doutorado em Agroquímica), Viçosa, MG, 2019.
- [77] MAUAD FF, FERREIRA L da C, TRINDADE TCG. **Energia renovável no Brasil: análise das principais fontes energéticas renováveis brasileiras**. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- [78] ALBINI A, FAGNONI M. Green chemistry and photochemistry were born at the same time. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 6, p. 1–6, 2004.
- [79] LIU W, LI C-J. Recent synthetic applications of catalyst-free photochemistry. **Synlett**, [S.l.], v. 28, p. 2714–54, 2017.
- [80] ALMEIDA MFL de, MORAES CAC de. Indústrias do futuro e tecnologias emergentes: visão de um futuro sustentável. **Parcerias Estratégicas**, Brasília, v. 16, p. 135–62, 2012.
- [81] ALMEIDA MFL de. Química Verde: desafios para o desenvolvimento sustentável. **Parcerias Estratégicas**, Brasília, v. 17, p. 113–66, 2013.
- [82] MOGLIA I. *et al.* Silver nanoparticle synthesis in human ferritin by photochemical reduction. **J Inorg Biochem**, [S.l.], v. 206, p. 111016, 2020.

- [83] KLÁN P, WIRZ J. **Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice**. John Wiley & Sons, 2009.
- [84] CUGNASCA B dos S, SANTOS AA dos. Fluorescência: princípios e algumas aplicações. **2º Anais do Programa de Mestrado Profissional do Instituto de Química da USP: 9º Workshop do Programa**, [S.l.], 2021.
- [85] DANTAS JA. **Acilação e alquilação fotoquímica de heteroarenos utilizando diacetil**. 2018, 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2018.
- [86] MORTIMER RG. **Physical chemistry**. 3. ed. Elsevier Academic Press, 2008.
- [87] ATKINS P, DE PAULA J. **Physical chemistry**. 9. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- [88] HORIKOSHI S. *et al.* The electromagnetic wave energy effect (s) in microwave–assisted organic syntheses (MAOS). **Sci Rep**, [S.l.], v. 8, p. 1–10, 2018.
- [89] KOIKE T, AKITA M. Photochemical Paired Transformations. **Organic Redox Chemistry: Chemical, Photochemical and Electrochemical Syntheses**, [S.l.], p. 187–207, 2021.
- [90] FUKSHANSKY L, SCHAFER E. Models in photomorphogenesis. **Photomorphogenesis**, Springer, [S.l.], p. 69–95, 1983.
- [91] BRUAN AM, OLIVEROS E. **Photochemical technology**. John Wiley & Son Limited, 1991.
- [92] MUROV SL, CARMICHAEL I, HUG GL. **Handbook of photochemistry**. CRC Press, 1993.
- [93] LOPES JQ. **Produção Fotocatalítica de Hidrogênio Utilizando Diferentes Catalisadores a Base de Titânio**. 2021. 64 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú, Ceará, 2021.
- [94] SILVARES AF de M. **Desenvolvimento experimental e simulação matemática do processo de pré-polimerização foto iniciada do metacrilato de metila (MMA)**. 2006. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.
- [95] MATSUMOTO D. **Modelagem e simulação de reator solar usando fluidodinâmica computacional**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013.
- [96] HARTLEY TW. Public perception and participation in water reuse. **Desalination**, [S.l.], v. 187, p. 115–26, 2006.

- [97] DA SILVA LC. **Estudo da remoção e degradação dos corantes Remazol Black B e Remazol Red RB 133%, e do Fármaco Ganciclovir, com aplicação de Processos Oxidativos Avançados**. 2009. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2009.
- [98] DOS SANTOS PL. *et al.* Photochemical one-pot synthesis of reduced graphene oxide/Prussian blue nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **Sens Actuators B Chem**, [S.l.], v. 288, p. 2437–47, 2018.
- [99] CONTE LO. *et al.* LED visible light assisted photochemical oxidation of HCHs in aqueous phases polluted with DNAPL. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.l.], v. 168, p. 434–42, 2022.
- [100] NAVROTSKY A. Thermochemistry of nanomaterials. **Rev Mineral Geochem**, [S.l.], v. 44, p. 73–103, 2001.
- [101] AHMED M. Nanomaterial synthesis. Polymer Science and Nanotechnology, **Elsevier**, [S.l.], p. 361–99, 2020.
- [102] LOPES JR. **Síntese de nanopartículas de prata (NPsAg) em soluções aquosas de fibroína de seda e gelatina**. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2017.
- [103] KHAN I, SAEED K, KHAN I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 19, p. 908–31, 2019.
- [104] JARA N. *et al.* Photochemical synthesis of gold and silver nanoparticles—A review. **Molecules**, [S.l.], v. 26, p. 4585, 2021.
- [105] VASEGHI Z, NEMATOLLAHZADEH A. Nanomaterials: types, synthesis, and characterization. **Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications**, [S.l.], p. 23–82, 2020.
- [106] SAKAMOTO M, FUJISTUKA M, MAJIMA T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S.l.], v. 10, p. 33–56, 2009.
- [107] KATIC V. *et al.* Assembly of low-cost lab-made photoreactor for preparation of nanomaterials. **Quim Nova**, São Paulo, v. 41, p. 105-9, 2018.
- [108] JOSHI R. Facile photochemical synthesis of ZnO nanoparticles in aqueous solution without capping agents. **Materialia**, Oxford, v. 2, p. 104-10, 2018.
- [109] FAN J, CHENG Y, SUN M. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, properties and biomedical applications. **The Chemical Record**, [S.l.], v. 20, p. 1474–504, 2020.
- [110] DUMUR F, DUMAS E, MAYER CR. Functionalization of gold nanoparticles by inorganic entities. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, p. 458, 2020.

- [111] SZTANDERA K, GORZKIEWICZ M, KLAJNERT-MACULEWICZ B. Gold nanoparticles in cancer treatment. **Mol Pharm**, [S.l.], v. 16, p. 1-23, 2018.
- [112] ELAHI N, KAMALI M, BAGHERSAD MH. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. **Talantav**, [S.l.], v. 184, p. 537–56, 2018.
- [113] MISHRA NK. **Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts**. BoD–Books on Demand, 2016.
- [114] JIANG P. *et al.* Applications of gold nanoparticles in non-optical biosensors. **Nanomaterials**, Basel, v. 8, p. 977, 2018.
- [115] SUN J. *et al.* Colorimetric sensor array based on gold nanoparticles: Design principles and recent advances. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 122, p. 115754. 2020.
- [116] HUA Z, YU T, LIU D, XIANYU Y. Recent advances in gold nanoparticles-based biosensors for food safety detection. **Biosens Bioelectron**, [S.l.], v. 179, p. 113076, 2021.
- [117] SIDDIQUE S, CHOW JCL. Gold nanoparticles for drug delivery and cancer therapy. **Applied Sciences**, [S.l.], v. 10, p. 3824, 2020.
- [118] BANSTOLA A, EMAMI F, JEONG J-H, YOON S. Current applications of gold nanoparticles for medical imaging and as treatment agents for managing pancreatic cancer. **Macromol Res**, [S.l.], v. 26, p. 955–64, 2018.
- [119] BABU B. *et al.* Bioengineered gold nanoparticles from marine seaweed *Acanthophora spicifera* for pharmaceutical uses: antioxidant, antibacterial, and anticancer activities. **Bioprocess Biosyst Eng**, [S.l.], v. 43, p. 2231–42, 2020.
- [120] AMAN S, KHAN I, ISMAIL Z, SALLEH MZ. Impacts of gold nanoparticles on MHD mixed convection Poiseuille flow of nanofluid passing through a porous medium in the presence of thermal radiation, thermal diffusion and chemical reaction. **Neural Comput Appl**, [S.l.], v. 30, p. 789–97, 2018.
- [121] AGUNLOYE E, GAVRIILIDIS A, MAZZEI L. A mathematical investigation of the Turkevich organizer theory in the citrate method for the synthesis of gold nanoparticles. **Chem Eng Sci**, [S.l.], v. 173, p. 275–86, 2017.
- [122] SHAMELI K, AID SR, JONNY NFA, ASAKO Y. Green Synthesis of Gold Nanoparticles Based on Plant Extract for Nanofluid-based Hybrid Photovoltaic System Application. **Journal of Research in Nanoscience and Nanotechnology**, [S.l.], v. 4, p. 19-34, 2021.
- [123] KAILASA SK, PARK T-J, ROHIT J V, KODURU JR. Antimicrobial activity of silver nanoparticles. Nanoparticles in pharmacotherapy, **Elsevier**, [S.l.], p. 461–84, 2019.
- [124] PASCU B. *et al.* Silver Nanoparticle Synthesis via Photochemical Reduction with Sodium Citrate. **Int J Mol Sci**, [S.l.], v. 24, p. 255, 2022.

- [125] BRUNA T, MALDONADO-BRAVO F, JARA P, CARO N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications. **Int J Mol Sci**, [S.l.], v. 22, p. 7202, 2021.
- [126] PALANI G. *et al.* Silver nanoparticles for waste water management. **Molecules**, [S.l.], v. 28, p. 3520, 2023.
- [127] DAVID L, MOLDOVAN B. Green synthesis of biogenic silver nanoparticles for efficient catalytic removal of harmful organic dyes. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, p. 202, 2020.
- [128] TAN P, LI H, WANG J, GOPINATH SCB. Silver nanoparticle in biosensor and bioimaging: Clinical perspectives. **Biotechnol Appl Biochem**, [S.l.], v. 68, p. 1236–42, 2021.
- [129] MELO JR MA, SANTOS LSS, GONÇALVES M do C, NOGUEIRA AF. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Quim Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1872–8, 2012.
- [130] SLISTAN-GRIJALVA A. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol. **Mater Res Bull**, [S.l.], v. 43, p. 90-6, 2008.
- [131] BEYENE HD, WERKNEH AA, BEZABH HK, AMBAYE TG. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. **Sustainable Materials and Technologies**, [S.l.], v. 13, p. 18-23, 2017.
- [132] TUAN Anh MN. *et al.* Photochemical synthesis of silver nanodecahedrons under blue LED irradiation and their SERS activity. **Processes**, [S.l.], v. 8, p. 292, 2020.
- [133] WASILEWSKA A. *et al.* Physico-chemical properties and antimicrobial activity of silver nanoparticles fabricated by green synthesis. **Food Chem**, [S.l.], v. 400, p. 133960, 2023.
- [134] KIM M. *et al.* Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. **KONA Powder and Particle Journal**, [S.l.], v. 34, p. 80-90, 2017.
- [135] SAKONO N, SHIMIZU M, SAKONO M. Immobilization Method for Silver Nanoparticles Synthesized via Evaporation/Condensation onto a Glass Plate. **Chem Lett**, [S.l.], v. 51, p. 1074-6, 2022.
- [136] IRAVANI S. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Res Pharm Sci**, [S.l.], v. 9, p. 385-406, 2014.
- [137] JARA N. *et al.* Photochemical synthesis of gold and silver nanoparticles—A review. **Molecules**, [S.l.], v. 26, p. 4585, 2021.
- [138] GABRIEL JS. *et al.* Photochemical synthesis of silver nanoparticles on chitosans/montmorillonite nanocomposite films and antibacterial activity. **Carbohydr Polym**, [S.l.], v. 171, p. 202-10, 2017.



- [139] ZEIN R. *et al.* Influence of polyvinylpyrrolidone concentration on properties and antibacterial activity of green synthesized silver nanoparticles. **Micromachines**, Basel, v. 13, p. 777, 2022.
- [140] ABDELHAMIED MM. *et al.* Synthesis and optical properties of PVA/PANI/Ag nanocomposite films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.l.], v. 31, p. 22629–41, 2020.
- [141] RIBEIRO MS. **Síntese de Nanopartículas de Prata por Método Fotoquímico: Efeito da Concentração de Citrato de Sódio e Adição de PVP nas Propriedades Termo-Ópticas**. 2023. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2023.
- [142] LUO C. *et al.* The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. **J Colloid Interface Sci**, [S.l.], v. 288, p.444–8, 2005.
- [143] OLADOYE PO. *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, [S.l.], v. 16, p. 100678, 2022.
- [144] MOORTHY AK. *et al.* Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. **Environ Toxicol Pharmacol**, [S.l.], v. 82, p. 103552, 2021.
- [145] RANA J. *et al.* Synthesis and application of cellulose acetate-acrylic acid-acrylamide composite for removal of toxic methylene blue dye from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, [S.l.], v. 49, p. 103102, 2022.
- [146] RAHMAN KH, KAR AK. Effect of band gap variation and sensitization process of polyaniline (PANI)-TiO<sub>2</sub> p-n heterojunction photocatalysts on the enhancement of photocatalytic degradation of toxic methylene blue with UV irradiation. **J Environ Chem Eng**, [S.l.], v. 8, p. 104181, 2020.
- [147] DIN MI, KHALID R, Najeeb J, Hussain Z. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies-a critical review. **J Clean Prod**, [S.l.], v. 298, p. 126567, 2021.
- [148] BASUMATARY B. *et al.* Evaluation of Ag@TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic activity towards methylene blue degradation. **Chemosphere**, [S.l.], v. 286, p. 131848, 2022.
- [149] POLOM W. *et al.* Usage of invisible near infrared light (NIR) fluorescence with indocyanine green (ICG) and methylene blue (MB) in urological oncology. Part 1. **Cent European J Urol**, [S.l.], v. 67, p. 142, 2014.
- [150] SIGMA-ALDRICH. **Estrutura Molecular do Corante Azul de Metileno**. Disponível em: <<https://WwwSigmaaldrichCom/BR/Pt>> Acesso em 02 de jan. 2024.
- [151] HOU C, HU B, ZHU J. Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO<sub>2</sub> pretreated with varying concentrations of NaOH. **Catalysts**, [S.l.], v. 8, p. 575, 2018.

- [152] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **J Environ Chem Eng**, [S.l.], v. 6, p. 4676–97, 2018.
- [153] FERREIRA MP. **Preparação e caracterização estrutural de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado com lantanídeos (Ti<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) para aplicações fotocatalíticas**. 2020. 97 f. Dissertação Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2020.
- [154] ZULMAJDI SLN. *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous dispersions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV-LED irradiation. **Am J Nanomater**, [S.l.], v. 5, p. 1-6, 2017.
- [155] ACEDO-MENDOZA AG. *et al.* Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature. **Mater Sci Semicond Process**, [S.l.], v. 119, p. 105257, 2020.
- [156] BARKA N. *et al.* Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven paper. **J Photochem Photobiol A Chem**, [S.l.], v. 195, p. 346–51, 2008.
- [157] JAKIMIŃSKA A, PAWLICKI M, MACYK W. Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110 – The mechanism revisited. **J Photochem Photobiol A Chem**, [S.l.], v. 433, p. 114176, 2022.
- [158] NINDYASARI JB, ASYIFRADAYATI R. The Correlation Between The Level of Knowledge of Traders With Rhodamine B Content in Snack Sauce Around Muhammadiyah University of Surakarta. **Contagion: Scientific Periodical Journal of Public Health and Coastal Health**, [S.l.], v. 6, p. 67–77, 2024.
- [159] AGSARI AD, GUNTARTI A. Traditional literature review: investigation of rhodamine b on street foods and sauce products in Indonesia. **Journal of Halal Science and Research**, [S.l.], v. 4, p. 1–12, 2023.
- [160] AL-BURIAHI AK. *et al.* Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**, [S.l.], v. 287, p. 132162, 2022.
- [161] ISLAM MM. *et al.* Optimization of photodegradation conditions of rhodamine B in water with dye-sensitized titanium dioxide. **J CleanWAS**, [S.l.], v. 4, p. 28–31, 2020.
- [162] SIGMA-ALDRICH. **Estrutura Molecular do Corante Rodamina B**. Disponível em: <<https://WwwSigmaaldrichCom/BR/Pt>> Acesso em 02 de jan. 2024.
- [163] WANG Z, HUANG J. Research on removing reservoir core water sensitivity using the method of ultrasound-chemical agent for enhanced oil recovery. **Ultrason Sonochem**, [S.l.], v. 42, p. 754–8, 2018.
- [164] YAO Y. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of N/Ti<sup>3+</sup> co-doping multiphase TiO<sub>2</sub>/BiOBr heterojunctions towards enhanced sonocatalytic performance. **Ultrason Sonochem**, [S.l.], v. 49, p. 69–78, 2018.

- [165] XU D, MA H. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **J Clean Prod**, [S.l.], v. 313, p. 127758, 2021.
- [166] CHOI J. *et al.* Synthesis, characterization and sonocatalytic applications of nanostructured carbon based TiO<sub>2</sub> catalysts. **Ultrason Sonochem**, [S.l.], v. 43, p. 193–200, 2018.
- [167] KHAN AM. *et al.* Influence of acids, bases and surfactants on the photocatalytic degradation of a model dye rhodamine B. **J Mol Liq**, [S.l.], v. 236, p. 395–403, 2017.
- [168] ROKESH K. *et al.* Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials. **J Environ Chem Eng**, [S.l.], v. 6, p. 3610–20, 2018.
- [169] SHAH KM. **Handbook of synthetic dyes and pigments**. Multi-tech Publishing Company; 1998.
- [170] ZHANG L. *et al.* Ionic Liquid-Magnetic Nanoparticle Microextraction of Safranin T in Food Samples. **Food Anal Methods**, [S.l.], v. 8, p. 541–8, 2015.
- [171] PATHANIA D. *et al.* Decolourization of noxious safranin-T from waste water using *Mangifera indica* as precursor. **Environmental Sustainability**, [S.l.], v. 4, p. 355–64, 2021.
- [172] ZAGHBANI N, HAFIANE A, DHAHBI M. Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. **Desalination**, [S.l.], v. 222, p. 348–56, 2008.
- [173] GUPTA VK. *et al.* Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks. **J Colloid Interface Sci**, [S.l.], v. 303, p. 80–6, 2006.
- [174] BAYAZIT ŞS. Investigation of Safranin O adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) and multi-wall carbon nanotube/SPION composites. **Desalination Water Treat**, [S.l.], v. 52, p. 6966–75, 2014.
- [175] UGRASKAN V, ISIK B, YAZICI O, CAKAR F. Removal of Safranin T by a highly efficient adsorbent (*Cotinus Coggygia* leaves): Isotherms, kinetics, thermodynamics, and surface properties. **Surfaces and Interfaces**, [S.l.], v. 28, p. 101615, 2022.
- [176] DIDÁTICA SP. **Estrutura Molecular do Corante Safranina T**. Disponível em: <<https://Www.Didaticasp.Com.Br/Produto/Safranina-t-Pa-100g-Cas-477-73-6HtmL>> Acesso em: 02 de jan. 2024.
- [177] JABEEN S. *et al.* Removal of Safranin-T and Toluidine from Water through Gum Arabic/Acrylamide Hydrogel. **Adsorption Science & Technology**, [S.l.], v. 2022, p. 6100791, 2022.
- [178] SYDORCHUK V. *et al.* Catalytic Degradation of Safranin T in Aqueous Medium Using Non-conventional Processes. **De Gruyter**, [S.l.], v. 20, p. 20160176, 2017.

- [179] XU L. *et al.* Preparation of Cobalt tungstate nanomaterials and study on sonocatalytic degradation of Safranin t. **Sep Purif Technol**, [S.l.], v. 276, p. 119405, 2021.
- [180] ABD EL-AZIZ ARM. *et al.* Silver nanoparticles biosynthesis using Saussurea costus root aqueous extract and catalytic degradation efficacy of safranin dye. **Saudi J Biol Sci**, [S.l.], v. 28, p. 1093–9, 2021.
- [181] GHIME D, GHOSH P. Advanced oxidation processes: a powerful treatment option for the removal of recalcitrant organic compounds. In: **Advanced Oxidation Processes-Applications, Trends, and Prospects**, IntechOpen, 2020.
- [182] WANG J, WANG S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 401, p. 126158, 2020.
- [183] NIKITAS NF. *et al.* Photochemical oxidation of benzylic primary and secondary alcohols utilizing air as the oxidant. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 22, p. 471–7, 2020.
- [184] GAO Z. *et al.* Photochemical reactions of dissolved organic matter and bromide ions facilitate abiotic formation of manganese oxide solids. **Water Res**, [S.l.], v. 222, p. 118831, 2022.
- [185] CHENG S. *et al.* Photochemical oxidation of PPCPs using a combination of solar irradiation and free available chlorine. **Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 682, p. 629–38, 2019.
- [186] DIZMAN HM. *et al.* High sensitivity colorimetric determination of L-cysteine using gold nanoparticles functionalized graphene oxide prepared by photochemical reduction method. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, [S.l.], v. 264, p. 120294, 2022.
- [187] SADHU SP, RUPARELIA JP, PATEL UD. Homogeneous photocatalytic degradation of azo dye Reactive Black 5 using Fe (III) ions under visible light. **Environ Technol**, [S.l.], v. 43, p. 199–206, 2022.
- [188] BENDJAMA M. *et al.* Degradation of Safranin O in water by UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> process: effect of operating conditions and mineralization. **Catalysts**, [S.l.], v. 12, p. 1460, 2022.
- [189] LUCKLUM R, EICHELBAUM F. Interface circuits for QCM sensors. **Piezoelectric Sensors**, [S.l.], p. 3–47, 2007.
- [190] JOHANNSMANN D. **The quartz crystal microbalance in soft matter research**. Springer, 2015.
- [191] 2B ELETTRONICA. **Quartz Crystals Theory**. Disponível em: <[http://Www2belettronicaIt/?Page\\_id=876](http://Www2belettronicaIt/?Page_id=876)> Acesso em: 16 jun. 2023.
- [192] OHNO I. Temperature variation of elastic properties of  $\alpha$ -quartz up to the  $\alpha$ - $\beta$  transition. **Journal of Physics of the Earth**, [S.l.], v. 43, p. 157–69, 1995.

- [193] VARELA H, MALTA M, TORRESI RM. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Quim Nova**, São Paulo, v. 23, p. 664–79, 2000.
- [194] CHEN JY, PENN LS, XI J. Quartz crystal microbalance: Sensing cell-substrate adhesion and beyond. **Biosens Bioelectron**, [S.l.], v. 99, p. 593–602, 2018.
- [195] KANAZAWA KK, GORDON II JG. The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid. **Anal Chim Acta**, [S.l.], v. 175, p. 99–105, 1985.
- [196] NOMURA T, HATTORI O. Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector. **Anal Chim Acta**, [S.l.], v. 115, p. 323–6, 1980.
- [197] ALASSI A, BENAMMAR M, BRETT D. Quartz crystal microbalance electronic interfacing systems: A review. **Sensors**, [S.l.], v. 17, p. 2799, 2017.
- [198] BAKHSHPOUR M, PISKIN AK, YAVUZ H, DENIZLI A. Quartz crystal microbalance biosensor for label-free MDA MB 231 cancer cell detection via notch-4 receptor. **Talanta**, [S.l.], v. 204, p. 840–5, 2019.
- [199] LIM JY, LEE SS. Sensitive detection of microRNA using QCM biosensors: sandwich hybridization and signal amplification by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Analytical Methods**, [S.l.], v. 12, p. 5103–9, 2020.
- [200] SONG W. *et al.* Target-triggering multiple-cycle signal amplification strategy for ultrasensitive detection of DNA based on QCM and SPR. **Anal Biochem**, [S.l.], v. 553, p. 57–61, 2018.
- [201] SHERIDAN AJ, THOMPSON KC, SLATER JM. Interaction of negatively and positively capped gold nanoparticle with different lipid model membranes. **Biophys Chem**, [S.l.], v. 290, p. 106896, 2022.
- [202] LIMA GT de. Desenvolvimento de uma Microbalança de Cristal de Quartzo–MCQ experimental como ferramenta para o ensino de física moderna. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 43, p. e20210153, 2021.
- [203] NA SONGKHLA S, NAKAMOTO T. Overview of quartz crystal microbalance behavior analysis and measurement. **Chemosensors**, [S.l.], v. 9, p. 350, 2021.
- [204] LIM HJ, SAHA T, TEY BT, TAN WS, OOI CW. Quartz crystal microbalance-based biosensors as rapid diagnostic devices for infectious diseases. **Biosens Bioelectron**, [S.l.], v. 168, p. 112513, 2020.
- [205] RUDOLPH-SCHÖPPING G. *et al.* Comparison of membrane fouling during ultrafiltration with adsorption studied by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D). **J Memb Sci**, [S.l.], v. 672, p. 121313, 2023.

- [206] ANASPURE P, SURIYANARAYANAN S, NICHOLLS IA. Palladium nanoparticles immobilized on polyethylenimine-derivatized gold surfaces for catalysis of Suzuki reactions: development and application in a lab-on-a-chip context. **RSC Adv**, [S.l.], v. 11, p. 35161–4, 2021.
- [207] ZHANG Y. *et al.* Insights into the penetration of PhACs in TCM during ultrafiltration: Effects of fouling mechanisms and intermolecular interactions. **Sep Purif Technol**, [S.l.], v. 295, p. 121205, 2022.
- [208] KIM H, HYUN J, MIN Y-S. Mechanistic Study on Molecular Layer Deposition of Titanicene from  $TiCl_4$  and Ethylene Glycol. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 127, p. 2258–65, 2023.
- [209] MELIKISHVILI S, HIANIK T, THOMPSON M. Detection of sub-nanomolar concentration of trypsin by thicken-shear mode (TSM) acoustic wave biosensor. In: **Proceedings**. MDPI, [S.l.], v. 60, p. 6, 2020.
- [210] LI H, WANG T, SU C, WU J, VAN DER MEEREN P. Effect of ionic strength on the sequential adsorption of whey proteins and low methoxy pectin on a hydrophobic surface: A QCM-D study. **Food Hydrocoll**, [S.l.], v. 122, p. 107074, 2022.
- [211] STMICROELECTRONICS. IRF540: N-Channel 100V - 0.50  $\Omega$  - 30A TO-220 Power MOSFET, p. 1-8, 2002.
- [212] ALIEXPRESS.COM. **Fita de LEDs SMD 5050 UVA - 395-405 nm**. Disponível em: <<https://PtAliexpressCom/Item/32805721923Html>> Acesso em 08 de mar. 2023.
- [213] ALIEXPRESS.COM. **Fita de LEDs SMD 5050 RGB Endereçável**. Disponível em: <<https://PtAliexpressCom/Item/1005004718198858Html>> Acesso em 07 de ago. 2023.
- [214] HATCHARD CG, PARKER CA. A new sensitive chemical actinometer-II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proc R Soc Lond A Math Phys Sci**, [S.l.], v. 235, p. 518–36, 1956.
- [215] PINHEIRO N de A. **Niobatos lamelares ( $KNb_3O_8$  e  $K_4Nb_6O_{17}$ ) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e aplicados na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro**. 2020. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2020.
- [216] DONG J. *et al.* Synthesis of precision gold nanoparticles using Turkevich method. **KONA Powder and Particle Journal**, [S.l.], v. 37, p. 224–32, 2020.
- [217] TURKEVICH J, STEVENSON PC, HILLIER J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discuss Faraday Soc**, [S.l.], v. 11, p. 55–75, 1951.
- [218] GUIMARÃES B de S. **Desenvolvimento de um processo oxidativo empregando  $Fe^0$  e radiação UV-C para degradação de compostos orgânicos em meio aquoso**. 2016. 124 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2016.

- [219] ALIZADEH FARD M. *et al.* Fenton and photo-Fenton oxidation of petroleum aromatic hydrocarbons using nanoscale zero-valent iron. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 139, p. 966–74, 2013.
- [220] KARLSSON R, ROOS H, FÄGERSTAM L, PERSSON B. Kinetic and concentration analysis using BIA technology. **Methods**, [S.l.], v. 6, p. 99–110, 1994.
- [221] BRAMMER SP, TONIAZZO C, POERSCH LB. Corantes comumente empregados na citogenética vegetal. **Arq Inst Biol**, Sao Paulo, v. 82, p. 0, 2015.
- [222] YOSHIKAWA-FUJITA M, OHNO H. Applications of Zwitterions and Zwitterionic Polymers for Li-Ion Batteries. **The Chemical Record**, [S.l.], v. 23, p. e202200287, 2023.

## APÊNDICE – DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS

Exemplo do sistema fotoquímico utilizando LEDs UVA (395 nm) para o poço 01.

$$\text{Absorbância } (A) = 2,895$$

$$\text{Absorbância}_{\text{solução de controle}} (A_{SC}) = 0,025$$

$$\Delta A = 2,895 - 0,025 = 2,870$$

$$y = 1,09164x + 0,0014$$

$$2,870 = 1,09164x + 0,0014 = 2,6278 \text{ mM}$$

Como foi retirado uma alíquota de 2 mL do líquido irradiado, deve ser calculado a concentração da solução que reagiu por 10 minutos.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 = \frac{2,6278 \text{ mM} \times 10 \text{ mL}}{2 \text{ mL}}$$

$$C_1 = 0,01314 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Logo:

$$I_f = \frac{C \times V \times N_A}{\phi_{Fe^{2+}} \times t}$$

$$I_{f(\text{poço } 01)} = \frac{0,01314 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,01 \text{ L} \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ espécies} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,25 \times 600 \text{ s}}$$

$$I_{f(\text{poço } 01)} = 1,05 \cdot 10^{17} \text{ fótons} \cdot \text{s}^{-1}$$

Portanto, um intervalo de 10 minutos, observamos a geração de  $6,3 \cdot 10^{19}$  fótons, e aproveitando eficazmente esses fótons, conseguimos a formação de  $7,875 \cdot 10^{19}$  átomos de  $Fe^{2+}$ . Com esses valores em mãos, podemos calcular o rendimento quântico do fotorreator, que atinge a marca de 80%, conforme expresso na seguinte equação:

$$\phi = \frac{6,3 \cdot 10^{19}}{7,875 \cdot 10^{19}} = 0,8$$

$$\phi = 80\%$$



Avaliando, agora, a potência em relação à área do poço 01 do fotorreator com área de 1,0 cm<sup>2</sup>:

$$I_W = \frac{C \times V \times h \times c \times N_A}{\phi_{Fe^{2+}} \times \lambda \times S \times t}$$

$$I_W =$$

$$\frac{0,01314 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,01 L \times 6,23 \cdot 10^{-34} J \cdot s \times 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1} \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ espécies} \cdot mol^{-1}}{1,25 \times 395 \cdot 10^{-9} m \times 1 cm^2 \times 600 s}$$

$$I_W = 4,992 \cdot 10^{-2} W \cdot cm^{-2} = 49,92 mW \cdot cm^{-2}$$