

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC E
INSTITUTO POLITÉCNICO DE VIANA DO CASTELO – IPVC
PROGRAMA DE DUPLA-TITULAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (PPGCEM/UNESC) E ENGENHARIA MECÂNICA, ENERGIA E
MATERIAIS (ESTG/IPVC)**

MARIANA DE SOUZA PEREIRA

**SÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA DEGRADAÇÃO DO
FÁRMACO N-(4-HIDROXIFENIL)ETANAMIDA
(PARACETAMOL)**

CRICIÚMA, 2025

MARIANA DE SOUZA PEREIRA

**SÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA DEGRADAÇÃO DO
FÁRMACO N-(4-HIDROXIFENIL)ETANAMIDA
(PARACETAMOL)**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito final para a obtenção da dupla titulação no Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC e no Mestrado em Engenharia Mecânica, Energia e Materiais do Instituto Politécnico de Viana do Castelo - IPVC.

Orientador (UNESC): Prof. Dr. Adriano Michael Bernadin

Orientador (IPVC): Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

CRICIÚMA, 2025


Mariana de Souza Pereira

Síntese e atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 para degradação do fármaco paracetamol.


Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção da Dupla Diplomação/Titulação do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC e em Engenharia Mecânica, Energia e Materiais – MEMEM do Instituto Politécnico de Viana do Castelo - IPVC.

Criciúma, SC, 19 de setembro de 2025.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ALEXANDRE GONCALVES DAL BO**
Data: 25/09/2025 14:27:09-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente
 **TIAGO BENDER WERMUTH**
Data: 25/09/2025 11:53:20-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Assinado por: **Antônio Álvaro Labrincha Ferreira**
Num. de Identificação: 08417728
Data: 2025.09.25 13:52:49+01'00'

Prof. Dr. Antônio Álvaro Labrincha Ferreira
Instituto Politécnico de Viana do Castelo - IPVC

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P436s Pereira, Mariana de Souza.

Síntese e atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO₂ para degradação do fármaco N-(4-hidroxifenil)etanamida (paracetamol) / Mariana de Souza Pereira. - 2025.

90 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2025.

Orientação: Adriano Michael Bernadin e Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro.

Coorientação: Fabiano Raupp Pereira.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Acetaminofen - Impacto ambiental. 4. Água - Poluição. 5. Água - Purificação. I. Título.

CDD 23. ed. 620.189322

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Dedico este trabalho aos meus pais Marilei e Geraldo,
pela educação, ensinamentos, motivação e amor.

As minhas tias Rita e Catarina
por todo amor, carinho e sabedoria.
Aos meus padrinhos, Magali e Valdir.
Eu amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a força, saúde, por toda benção e coisas boas que me proporciona todos os dias.

Aos meus pais Marilei de Souza Pereira e Geraldo José Pereira pelos princípios por todo apoio e ajuda nessa caminhada. Ambos são meu alicerce e força para continuar sempre evoluindo, é deles que vem a minha inspiração e exemplo diário.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin e coorientadores Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira e Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Ribeiro por todo acompanhamento, tempo disponibilizado, oportunidades, paciência, ensinamentos e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada por acreditar nesta pesquisa.

À minha amiga Eduarda Fraga Olivo por dividir comigo a experiência e conquistas de viver em Portugal durante nossa dupla titulação tornando mais leve, rico e valioso.

A equipe do GMC na qual desenvolvi minha parte prática da dissertação, Gécica Cardoso Bellettini, Renata Benetti e Fábio Elyseu por todas as conversas, companhia e apoio.

Sou grata por todos os meus amigos que estiveram presentes nesses anos não apenas na jornada acadêmica, mas também tantas memórias que levarei para a vida toda.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTG), Instituto Politécnico de Viana do Castelo (IPVC) e todos os colaboradores que permitiram em Portugal realizar uma parte significativa do meu trabalho de dupla titulação, que me receberam tão bem e de forma acolhedora nessa tão importante experiência.

A todos que realizaram as análises estruturais que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho em especial José Balena, Embrapa Instrumentação e o Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, e à Financiadora de Estudos e Projetos, FINEP, pelo apoio financeiro e incentivo ao conhecimento.

“A ciência só é ciência quando compartilhada.”

— César Lattes

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais utilizados em processos de fotocatalise heterogênea, com destaque para sua estabilidade, baixo custo e alta atividade sob radiação UV. Contudo, no Brasil, o TiO_2 comercial é importado, o que limita seu uso. Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma rota de síntese inorgânica direta para obtenção de nanopartículas de TiO_2 , sem necessidade de recorrer a um tratamento térmico prolongado, visando aplicação na degradação fotocatalítica do fármaco Paracetamol sob incidência da radiação UV. A rota foi realizada via precipitação controlada, utilizando como precursores sulfato de titânio (TiOSO_4) e hidróxido de amônio (NH_4OH), com diferentes proporções, ordens de adição, tempos de gotejamento e solventes reacionais. As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), DSC/TG Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (ATD/TG), método de Brunauer–Emmett–Teller e método de Barrett–Joyner–Halenda (BET/BJH), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD), Espectroscopia Raman, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), e espectrometria de massas (EM). Os testes de atividade fotocatalítica foram conduzidos frente à degradação do Paracetamol sob luz UV e luz visível. Os resultados comprovaram a formação de TiO_2 na fase anatásio, eficiente na fotodegradação. A amostra M1C15 determinada como a melhor condição de síntese realizada apresentou elevada eficiência fotocatalítica, com área superficial específica superior à da amostra comercial (P25 Evonik, utilizada como referência), e degradação de 80% do Paracetamol em 180 minutos. A análise térmica indicou perda de massa significativa, sugerindo que o processo de síntese ainda pode ser otimizado. A presença de ligações Ti–O–Ti foi confirmada por FTIR, enquanto a análise EPR demonstrou a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ sob irradiação Ultravioleta (UV). Testes sob luz visível foram realizados, nos quais a amostra M1C15 apresentou atividade fotocatalítica com remoção de 18,2% do Paracetamol, demonstrando potencial de atuação além da faixa UV. Esse resultado indica que o material sintetizado pode ser aplicado em sistemas com iluminação natural ou artificial de menor custo energético. Portanto, a rota proposta mostrou-se viável, de baixo custo e com bom desempenho

fotocatalítico, sendo promissora para tratamento de águas residuárias contaminadas por fármaco, contribuindo para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes.

Palavras-chave: degradação fotocatalítica, nanopartículas de TiO_2 , paracetamol , fase anatásio.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most widely used semiconductors in heterogeneous photocatalysis processes, notably due to its stability, low cost, and high activity under UV radiation. However, in Brazil, commercial TiO_2 is imported, which limits its use. This work aimed to develop a direct inorganic synthetic route to obtain TiO_2 nanoparticles without the need for prolonged heat treatment, aiming at application in the photocatalytic degradation of the drug paracetamol under UV radiation. The synthesis was carried out via controlled precipitation, using titanium sulfate (TiOSO_4) and ammonium hydroxide (NH_4OH) as precursors, with different proportions, addition orders, drop times, and reaction solvents. The obtained nanoparticles were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry (DSC/TG), Brunauer–Emmett–Teller method and Barrett–Joyner–Halenda method (BET/BJH), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Raman Spectroscopy, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), and Mass Spectrometry (MS). Photocatalytic activity tests were conducted against the degradation of Paracetamol under UV and visible light. The results confirmed the formation of TiO_2 in the anatase phase, efficient in photodegradation. The M1C15 sample showed high photocatalytic efficiency, with a higher specific surface area than the commercial sample (P25 Evonik used), and 80% paracetamol degradation in 180 minutes. Thermal analysis indicated significant mass loss, suggesting that the synthesis process can still be optimized. The presence of Ti–O–Ti bonds was confirmed by FTIR, while EPR analysis demonstrated the formation of $\bullet\text{OH}$ radicals under ultraviolet (UV) irradiation. Tests under visible light were performed, in which the M1C15 sample showed photocatalytic activity, removing 18.2% of paracetamol, demonstrating potential for action beyond the UV range. This result indicates that the synthesized material can be applied in systems with natural or artificial lighting with lower energy costs. Therefore, the proposed route proved to be viable, low-cost, and with good photocatalytic performance, promising for the treatment

of pharmaceutical-contaminated wastewater, contributing to the development of efficient photocatalysts.

Keywords: photocatalysis, paracetamol, TiO₂, anatase phase

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do processo Foto-Fenton, ilustrando a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons ferro (Fe^{2+}).	14
Figura 2. Mecanismo da fotocatalise.	17
Figura 3. Representação do Band Gap.	18
Figura 4. Número de publicações nos últimos anos utilizando o TiO_2 .	19
Figura 5. Estruturas polimórficas do TiO_2 .	21
Figura 6. Fluxograma experimental destacando os métodos analíticos utilizados no desenvolvimento da pesquisa.	27
Figura 7. Ilustração do processo de preparação das NPS de TiO_2 .	31
Figura 8. Câmara de radiação ultravioleta utilizada no ensaio de fotocatalise sob irradiação UV.	36
Figura 9. Processo de síntese M3 para ilustrar o esquema de síntese realizada para obtenção de TiO_2 .	39
Figura 10. ATD das amostras preliminares sintetizadas.	40
Figura 11. TG das amostras preliminares sintetizadas.	41
Figura 12. DRX das amostras M1 M2 e M3.	43
Figura 13. FTIR das NPs antes da realização do processo de lavagem da síntese.	45
Figura 14. FTIR após secagem no processo de obtenção de TiO_2 .	45
Figura 15. Atividade fotocatalítica da amostra M1C15 para o fármaco paracetamol.	52
Figura 16. Gráfico da cinética de degradação da amostra M1C15 para o fármaco paracetamol para pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b).	53
Figura 17. Gráficos das análises térmicas da amostra M1C15, sendo a TG linha a cheio e a DSC a tracejado.	54
Figura 18. DRX da amostra de melhor condição entre as sínteses realizadas (M1C15).	55
Figura 19. Resultado da espectroscopia Raman para a amostra M1C15.	56
Figura 20. Isoterma de fisiossorção a 77 K e área superficial específica calculada pelo método BET (a). Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (b).	57
Figura 21. FTIR da amostra M1C15 comparada ao TiO_2 comercial.	58

Figura 22. MEV da amostra M1C15 ampliado em 1500x.....	60
Figura 23. MEV da amostra M1C15 ampliado em 3500x.....	60
Figura 24. MEV com delimitações dos grãos (a) e espectros de EDS (b) para a amostra M1C15.....	61
Figura 25. Espectros de refletância difusa da amostra M1C15 comparada ao P25 (TiO ₂ comercial).....	62
Figura 26. Imagem da amostra M1C15 após o tratamento térmico com evidência em sua coloração.....	62
Figura 27. Band gap da amostra M1C15 comparada com o P25 (TiO ₂ comercial)...	64
Figura 28. EPR da amostra M1C15 comparada com a P25 (TiO ₂ comercial).....	65
Figura 29. Espectros de EPR utilizando a metodologia de armadilha de spin para M1C15, no escuro e sob radiação UV (2 min).....	66
Figura 30. Espectros de EPR utilizando a metodologia de armadilha de spin para M1C15, no escuro e sob radiação visível (2 min).....	67
Figura 31. Realização do teste de atividade fotocatalítica sob luz UV.....	68
Figura 32. Cromatogramas das amostras de paracetamol padrão (a), após o tempo de equilíbrio de adsorção (b) e após irradiação UV (c).....	70
Figura 33. Espectros de massa dos picos mais intensos observados em < 40 min de tempo de retenção (a - c) e pico dos produtos de fotodegradação (d).....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Primeira condição de síntese realizadas para obtenção de TiO ₂	28
Tabela 2. Segunda condição de sínteses	28
Tabela 3. Terceira condição de sínteses.....	29
Tabela 4. Condições e variáveis de sínteses utilizadas	29
Tabela 5. Tratamento térmico da síntese M1	30
Tabela 6. Perda de massa total (TG) das amostras preliminares sintetizadas.....	42
Tabela 7. Resultados dos valores médios de tamanho de cristalito utilizados em cada amostra sintetizada.	44
Tabela 8. Áreas de superfície específica das amostras dos testes preliminares, obtidas por BET.....	47
Tabela 9. Distribuição do volume e tamanho dos poros das amostras, determinada pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH).....	48
Tabela 10. Médias de concentração de absorvância, A, das amostras sintetizadas para o corante azul de metileno	49
Tabela 11. Eficiência de degradação para as amostras preliminares sintetizadas para o corante azul de metileno.	49
Tabela 12. Eficiência de degradação, após 180 min de ensaio para as segundas condições de amostras sintetizadas.....	50
Tabela 13. Eficiência de degradação do paracetamol para a amostra M1 tratada termicamente, para diferentes tempos de ensaio.....	51
Tabela 14. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a amostra M1C15....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de Metileno

BET – Método de *Brunauer–Emmett–Teller*

BJH – Método de *Barrett–Joyner–Halenda*

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CVD – Deposição Química de Vapor

ERD – Espectroscopia de Refletância Difusa

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

EM – Espectroscopia de massas

ESI-MS – Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospra

ESTG - Escola Superior de Tecnologia e Gestão

FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos

FTIR/ATR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier /
Refletância Total Atenuada

GMC – Grupo de Materiais Cerâmicos

IPVC - Instituto Politécnico de Viana do Castelo

k – Constante de forma da partícula

λ – Comprimento de onda da radiação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NPs – Nanopartículas

pH – Potencial Hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

PPGCEM – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica

TiO₂ – Dióxido de Titânio

UVA – Radiação Ultravioleta tipo A

UV – Ultravioleta

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1 POLUIÇÃO HIDRÍCA	11
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	12
3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
3.3.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO	15
3.4 CATALISADORES	17
3.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO	19
3.6 MÉTODOS DE SÍNTESE	22
3.7 POLUENTES ORGÂNICOS	23
3.7.1 Modelo de poluente	24
3.7.2 Fármacos	25
4.1 Materiais	27
4.2 Métodos	27
4.2.1 Sínteses realizadas	28
4.2.2 Síntese, secagem e lavagem das NPs	30
4.3 Técnicas de caracterização	31
4.3.1 Espectrometria de difração de raios X (DRX)	32
4.3.2 Espectroscopia Raman	33

SUMÁRIO

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR/ATR)	33
4.3.4 Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) e calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria) (DSC/TG)	33
4.3.5 Análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH)	34
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS)	34
4.3.7 Teste de atividade fotocatalítica	35
4.3.8 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	37
4.3.9 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC)	37
4.3.10 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 SÍNTESES PRELIMINARES	39
5.1.1 Determinação do comportamento térmico por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG).....	40
5.1.2 Identificação de fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX)	43
5.1.3 Análise dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	45
5.1.4 Determinação de área superficial pelo método de <i>Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i>	46
5.1.5 Teste de atividade fotocatalítica	48
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE SÍNTESE	53
5.2.1 Comportamento térmico por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)	54
5.2.2 Determinação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX).....	55
5.2.3 Determinação da estrutura por espectroscopia Raman	56

SUMÁRIO

5.2.4 Análise de área superficial e porosidade pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH)	57
5.2.5 Análise de grupos funcionais por infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR).....	58
5.2.6 Determinação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)	59
5.2.7 Determinação da absorvância e energia de band gap por espectroscopia de refletância difusa (DRS).....	62
5.2.8 Determinação das propriedades magnéticas por ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	65
5.2.9 Teste de atividade fotocatalítica sob luz visível	68
5.2.10 Mecanismo de oxidação do modelo por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC).....	69
6 CONCLUSÃO.....	75
REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A evolução humana e o crescimento industrial têm desempenhado um papel crucial no desenvolvimento global, e têm sido responsáveis por uma série de problemas ambientais (Guo et al., 2019). A poluição do ar, da água e do solo é uma preocupação constante, afetando a qualidade de vida de comunidades próximas. Além disso, o consumo excessivo de recursos naturais, como água e energia, agrava a escassez desses recursos em muitas regiões. A necessidade de adotar práticas industriais sustentáveis, redução de emissões de poluentes e a disponibilidades para utilização de energias renováveis tornou-se uma prioridade para mitigar esses impactos negativos (Madhavan et al., 2006).

Energias renováveis são fontes de energia provenientes de recursos naturais que são inesgotáveis a curto ou longo prazo, ao contrário dos combustíveis fósseis (Abbasi et al., 2022). Esses tipos de energias têm origem em diversas fontes, incluindo a luz solar, o vento, a água em movimento, a biomassa e o calor da Terra (Chakraborty, 2022). A energia solar é gerada a partir da radiação solar e é a maior fonte de energia renovável disponível no mundo, que pode ser transformada em eletricidade e em energia química (Shahabuddin et al., 2021).

Um dos processos de aproveitamento da energia solar é a fotocatalise, onde a energia solar é transformada em energia química e utilizada para acelerar reações químicas (Wang et al., 2017). No mecanismo da fotocatalise ocorre a redução ou oxidação de substâncias poluentes, sendo possível a remoção de uma gama de materiais orgânicos e contaminantes de bacias, rios e efluentes (Zamora-Ledezma et al., 2021).

Os primeiros estudos sobre fotocatalise são do século XVIII, quando o cientista alemão Johann Wilhelm Ritter observou os efeitos da luz sobre algumas substâncias químicas (Substantia, 2021). No entanto, foi somente no século XX que cientistas como Akira Fujishima e Kenichi Honda, no final da década de 1960 e início dos anos 1970, começaram a investigar mais profundamente o fenômeno da fotocatalise e suas aplicações práticas (Fujishima & Honda, 1972). Desde então, muitos pesquisadores vêm se dedicando ao tema, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias ambientais na área.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) englobam um conjunto de técnicas que utilizam reações de oxidação altamente eficazes para remover poluentes

orgânicos e inorgânicos da água e do ar (Ike et al., 2018). A fotocatalise é uma dessas técnicas por causa de sua capacidade de oxidar e degradar poluentes usando a luz como fonte de energia e envolve o uso de materiais fotocatalisadores (Goulart-Gonçalves et al., 2023).

Os fotocatalisadores são materiais que têm a capacidade de acelerar reações químicas quando expostos à luz, geralmente à luz solar (Malhotra et al., 2023). Os catalisadores mais utilizados na fotocatalise são o dióxido de titânio (TiO_2) (Goulart et al., 2020; He et al., 2020), o óxido de zinco (ZnO) (Shekofteh-Gohari et al., 2018), o óxido de ferro (Fe_2O_3) (Hitam & Jalil, 2020) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) (Da Silva et al., 2016). O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos mais populares devido à sua estabilidade química, baixo custo e eficácia na geração de espécies reativas de oxigênio capazes de quebrar compostos poluentes quando exposto à luz (Eidsvåg et al., 2021).

A fotocatalise é dividida em dois processos distintos, denominados fotocatalise heterogênea e fotocatalise homogênea (Antonopoulou et al., 2021). A fotocatalise heterogênea envolve o uso de um fotocatalisador sólido, como o dióxido de titânio (TiO_2), que está em contato direto com os poluentes ou substâncias a serem degradadas. Quando exposto à luz, o fotocatalisador sólido gera espécies reativas de oxigênio que promovem a oxidação dos poluentes, resultando na sua degradação (H. Wang et al., 2022). Por outro lado, a fotocatalise homogênea utiliza fotocatalisadores que estão na fase líquida da solução. Nesse caso, o fotocatalisador é dissolvido em um líquido, geralmente água, e a reação fotocatalítica ocorre na solução líquida. Os poluentes também são dissolvidos nessa solução e reagem com as espécies reativas de oxigênio geradas pelo fotocatalisador (Huang et al., 2018).

Os métodos de síntese mais utilizados na fotocatalise heterogênea são o método sol-gel, deposição física a vapor, método de precipitação e coprecipitação (Jin et al., 2019; Reena et al., 2020; Vasiljevic et al., 2020; Zhao et al., 2023). Já na fotocatalise homogênea tem-se comumente utilizado o método de troca-iônica e a síntese de complexos de metal de transição. São métodos mais utilizados em sínteses orgânicas (Haque et al., 2018; Torkian et al., 2022). Na escolha do método é importante garantir que o fotocatalisador seja estável na solução e eficaz na geração de espécies reativas sob a exposição à luz.

Diversos são os métodos que vêm sendo estudados recentemente para fotocatalise. Diferentes amostras de ZnO foram estudadas por Revathi e Sangari, nas quais avaliou-se e comparou-se o desempenho fotocatalítico de amostras de ZnO na

fotodescoloração do corante Cloreto de 3-amino-7-(dimetilamino)fenotiazina-5-io "Azure A" sob irradiação com luz UV, juntamente com quatro parâmetros operacionais principais: concentração inicial, carga do catalisador, pH e tempo de contato (Revathi & Sangari, 2023). Gê et al. estudaram a síntese de titanato de tetrabutila e oleilamina na presença de 1,2-etanoedithiol para a formação do fotocatalisador TiO_2 frente à degradação dos corantes rodamina B e azul de metileno sob irradiação a luz visível (Ge et al., 2021). Recentemente, sínteses de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de co-precipitação calcinada a 200 °C também foram estudadas sob irradiação a luz UV utilizando o modelo de poluente azul de metileno (Imran et al., 2020).

Portanto, pretende-se estudar a fotocatalise heterogênea pelo método de síntese por precipitação controlada, para a formação de TiO_2 com reagentes de baixo custo comercial e alto rendimento, procurando obter bons resultados fotocatalíticos sob luz UV frente à degradação do fármaco Paracetamol presentes em águas residuais. O processo visa realizar etapas como a calcinação no menor ciclo possível, otimizando a mesma por ensaio de DSC/TG, já que essa etapa demanda muita energia e eleva o custo comercial do material. Para o efeito, foi utilizada a rota pelo método de precipitação controlada por ser um método simples de preparação, elevada taxa de reação e alta eficiência na obtenção de nanopartículas de TiO_2 .

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) por rota inorgânica direta, para aplicação em fotocatalise heterogênea e avaliação de sua eficiência fotocatalítica frente à degradação do fármaco Paracetamol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) por rota inorgânica direta, variando parâmetros experimentais fim de controlar suas propriedades estruturais e morfológicas.

Caracterizar estrutural, morfológica nanopartículas obtidas, utilizando técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-Vis e análise de área superficial (BET).

Avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas sintetizadas frente à degradação do fármaco Paracetamol em solução aquosa, sob diferentes condições experimentais (tempo de irradiação, intensidade e tipo de fonte de luz, concentração do poluente e do catalisador).

Investigar os mecanismos de degradação do Paracetamol, monitorando a formação de intermediários reacionais e a taxa de mineralização, por meio de técnicas analíticas (como cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC, e carbono orgânico total - COT).

Comparar a eficiência das NPs frente à degradação do fármaco Paracetamol sob irradiação UV e possibilidade sob luz visível.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUIÇÃO HÍDRICA

A poluição hídrica é a contaminação da água por substâncias que alteram sua qualidade, tornando-a imprópria para consumo, uso doméstico, agrícola, industrial ou para a vida aquática (Kh Kalov et al., 2021). A poluição hídrica por fármacos é um dos principais desafios ambientais contemporâneos, sendo considerada uma forma de contaminação emergente (Morin-Crini et al., 2022a). Compostos como hormônios sintéticos e naturais, antibióticos, anti-inflamatórios e analgésicos, incluindo o paracetamol, vêm sendo detectados em concentrações relevantes em águas residuais urbanas, hospitalares e industriais (Rodrigues et al., 2021). Embora esses níveis sejam geralmente baixos (na ordem de ng/L a µg/L), sua persistência e potencial de bioacumulação despertam grande preocupação (M. Zhu et al., 2023).

Os hormônios, mesmo em concentrações extremamente reduzidas, podem provocar efeitos de desregulação endócrina em organismos aquáticos, alterando processos reprodutivos e de desenvolvimento (Sumpter & Overview, 2005). Já os antibióticos lançados no ambiente podem favorecer a seleção de bactérias resistentes, um problema de saúde pública global (Larsson & Flach, 2022). O paracetamol, amplamente consumido, é classificado como contaminante emergente devido ao seu uso massivo e detecção frequente em esgotos e águas superficiais, podendo apresentar toxicidade crônica para alguns organismos aquáticos (Parolini, 2020).

Os tratamentos convencionais de águas residuais, baseados em processos físico-químicos e biológicos, foram concebidos para a remoção de matéria orgânica, sólidos em suspensão e nutrientes, mas não são totalmente eficazes na eliminação desses micropoluentes (AL Falahi et al., 2025). Muitos fármacos apresentam baixa biodegradabilidade e resistência aos processos de oxidação natural, passando praticamente inalterados pelas estações de tratamento (Scott & Ollis, 1995). Além disso, alguns métodos convencionais podem até gerar subprodutos mais tóxicos do que os compostos originais (Willke & Vorlop, 2004). Essas limitações reforçam a necessidade de desenvolver e implementar tecnologias avançadas de tratamento, como processos oxidativos avançados (Mahmoodi & Pishbin, 2025), ozonização,

carvão ativado e membranas de ultrafiltração ou nanofiltração (Peyrelasse et al., 2022; Shamshad & Ur Rehman, 2025).

Assim, a presença de fármacos, hormônios, antibióticos e contaminantes emergentes como o paracetamol nas águas residuais representa uma ameaça crescente à qualidade da água e à saúde ambiental, exigindo maior monitoramento, regulamentação específica e o avanço de soluções tecnológicas sustentáveis (Peyrelasse et al., 2022). A dificuldade de remoção desses micropoluentes levou ao desenvolvimento de tecnologias mais avançadas, capazes de degradar ou reter essas moléculas de forma eficaz (Shamshad & Ur Rehman, 2025).

Entre os métodos mais promissores estão os processos oxidativos avançados, que utilizam radicais altamente reativos para degradar contaminantes persistentes como a fotocatalise com TiO_2 que aceleram a mineralização de fármacos e hormônios (Peiris et al., 2021). Complementarmente, a adsorção em carvão ativado, biochars e outros materiais modificados permite a remoção rápida de micropoluentes, embora apenas transfira os contaminantes para o adsorvente, exigindo posterior regeneração ou descarte (Alsawy et al., 2022). Estudos recentes indicam que a combinação de tratamentos biológicos convencionais, adsorção e processos oxidativos avançados representa a alternativa mais eficaz, equilibrando eficiência, viabilidade econômica e redução de impactos ambientais, oferecendo uma abordagem integrada para enfrentar a poluição hídrica por contaminantes emergentes (Prato-Garcia et al., 2025).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são um grupo de tecnologias que utilizam o oxigênio para degradar poluentes orgânicos capazes de degradar moléculas orgânicas complexas, como fármacos, hormônios, antibióticos e outros contaminantes emergentes presentes em águas residuais (Pandis et al., 2022). O processo oxidativo avançado é fundamental em muitos sistemas de tratamento de água e tratamento de efluentes industriais, desempenhando um papel vital na melhoria da qualidade da água e na redução dos impactos ambientais negativos (Dewil et al., 2017). Os POAs têm uma série de vantagens sobre os processos tradicionais de tratamento de efluentes:

- São mais eficientes na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, que são difíceis de remover por métodos convencionais.
- São mais versáteis, podendo ser usados para tratar uma variedade de efluentes, incluindo efluentes industriais, municipais e hospitalares.
- São mais sustentáveis, pois não produzem resíduos tóxicos.

A principal característica do processo oxidativo avançado é a geração controlada de espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que é altamente reativo e capaz de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos (Deng & Zhao, 2015). Essas reações de oxidação podem quebrar as ligações químicas dos poluentes, transformando-os em produtos menos tóxicos ou mineralizando-os em íons inofensivos e dióxido de carbono (Saravanan et al., 2022).

Os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são espécies químicas altamente reativas compostas por um átomo de oxigênio e um átomo de hidrogênio, e desempenham um papel fundamental nos processos oxidativos avançados (POAs) (Liu et al., 2021). Essas espécies são extremamente reativas devido à sua busca por elétrons não pareados, tornando-as capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Eles são capazes de oxidar poluentes quebrando suas ligações químicas e transformando os contaminantes em produtos menos tóxicos ou em íons inofensivos (Xu et al., 2020).

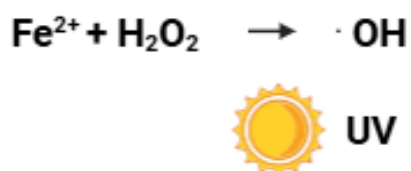
Os radicais hidroxila são formados principalmente pela reação do ozônio (O_3) com a água (H_2O) conforme mostra a equação 1 e pela quebra do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na equação 2.



Os radicais hidroxila não apenas oxidam os poluentes, mas podem também mineralizá-los, transformando-os em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), o que é altamente benéfico para a remoção completa dos poluentes (Du et al., 2020; Li et al., 2023). As técnicas dos processos oxidativos avançados mais conhecidas são a fotocatalise por fenton e fotofenton (Figura 1) e radiação UV e fotocatalise. A seguir são apresentadas algumas informações sobre as técnicas:

- Fotofenton: Esse processo envolve a adição de íons ferro e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para gerar $\cdot\text{OH}$. O fotofenton também utiliza luz ultravioleta para aumentar a eficácia da oxidação (Ameta et al., 2018).

Figura 1. Representação esquemática do processo Foto-Fenton, ilustrando a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons ferro (Fe^{2+}).



Fonte: Da autora (2025)

- Radiação UV e fotocatalise: A radiação ultravioleta e os catalisadores fotocatalíticos (TiO_2) são usados para gerar radicais livres como o $\text{OH}\cdot$, o que leva a reações adicionais, eventualmente formando CO_2 e H_2O (Pattnaik et al., 2023a).

Os processos oxidativos avançados são amplamente aplicáveis em diversas áreas, incluindo tratamento de água potável, tratamento de efluentes industriais, remediação de solos contaminados e purificação do ar (Ike et al., 2018b). Eles são particularmente úteis na degradação de poluentes recalcitrantes, como compostos orgânicos persistentes, produtos farmacêuticos e produtos químicos industriais, que podem ser difíceis de remover por métodos convencionais de tratamento (Wang & Zhuan, 2020)

3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é um processo que desempenha um papel crucial em várias aplicações tecnológicas e ambientais. Essa técnica envolve a aceleração de reações químicas por meio da presença de um catalisador que é ativado pela luz, geralmente

a luz solar (Gruyter, 2021).

No início do século XX, cientistas como o alemão Alexander Eibner começaram a investigar os efeitos da luz na velocidade das reações químicas (Ali et al., 2020). Nas décadas seguintes a fotocatalise começou a se desenvolver como uma disciplina científica por direito próprio. Em 1970, pesquisadores começaram a compreender melhor os mecanismos envolvidos na fotocatalise e a desenvolver materiais catalíticos mais eficientes (Lum et al., 2020).

A aplicação mais notável da fotocatalise é na purificação da água e no tratamento de poluentes. A mesma também desempenha um papel importante na geração de energia limpa, especialmente na produção de hidrogênio a partir da hidrólise da água. Isso é alcançado por meio de catalisadores sensíveis à luz que facilitam a reação de fotólise da água, onde a água é decomposta em hidrogênio e oxigênio na presença da luz solar (Chen et al., 2022). Além das aplicações ambientais e energéticas, a fotocatalise é amplamente explorada em áreas como a indústria de materiais, a fotossíntese artificial, a fotomedicina e até mesmo em aplicações de purificação de ar em edifícios e tecidos autolimpantes (Puri & Gupta, 2023).

Na fotocatalise heterogênea, os catalisadores estão em uma fase diferente das substâncias reagentes. Geralmente, os catalisadores são sólidos, como óxidos metálicos ou semicondutores. A fotocatalise heterogênea é amplamente utilizada em aplicações ambientais, como purificação de água e tratamento de ar, onde sólidos como o TiO_2 desempenham um papel fundamental (Chen et al., 2022).

Na fotocatalise heterogênea as reações ocorrem na superfície de um material semicondutor que atua como fotocatalisador, quando este recebe irradiação na sua superfície com comprimentos de ondas específicos. Se a energia recebida for igual ou maior que a energia de 'band gap' do semicondutor, os fótons são excitados e promovem a locomoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse fenômeno induz a formação de vacâncias positivas na banda de valência (h^+) (Yang, 2021) e negativas na banda de condução (e^-).

3.3.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO

O mecanismo fotocatalítico é um processo químico que utiliza a luz para acelerar reações químicas. Esse processo envolve a presença de um catalisador que,

quando exposto à luz, atua como um facilitador para reações que, de outra forma, ocorreriam muito lentamente ou nem mesmo ocorreriam.

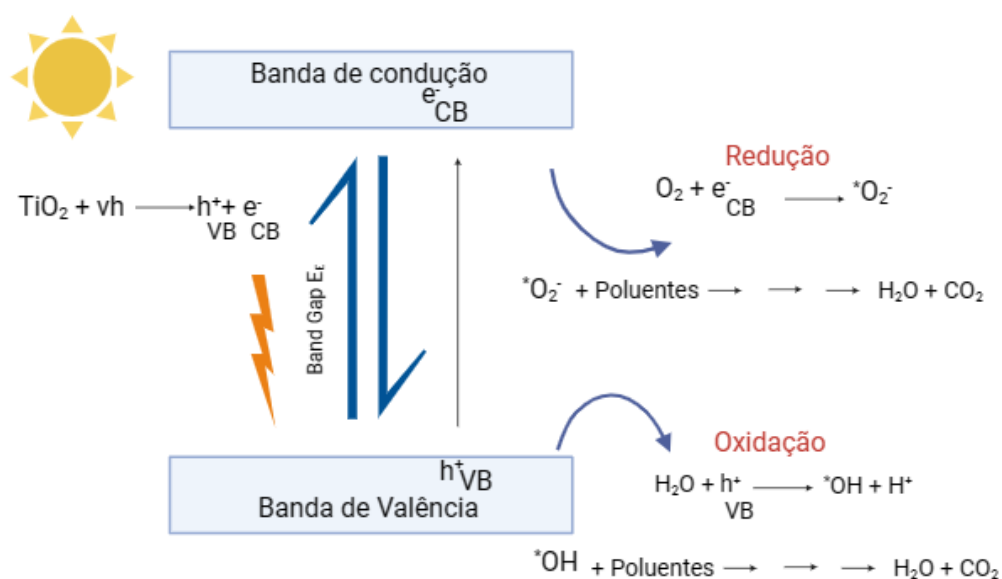
Segundo (Koe et al., 2019) o mecanismo fotocatalítico acontece em etapas que podem ser descritas por:

1. O início do processo começa com a absorção de luz pelo catalisador. A luz pode ser natural, como a luz solar, ou artificial, como a luz ultravioleta de lâmpadas específicas. Quando a luz atinge a superfície do catalisador, ela fornece a energia necessária para iniciar a reação.
2. A energia da luz é absorvida pelos elétrons presentes no catalisador, fazendo com que esses elétrons sejam excitados a um estado de energia mais elevada (da banda de valência para a banda de condução). Isso cria pares de elétrons e lacunas eletrônicas na banda de valência que atuam como sítios oxidantes, gerando radicais de hidroxila (*OH) e íons de hidrogênio. Já os elétrons que vão para a banda de condução reagem com o oxigênio produzindo radicais superóxidos (*O₂⁻) ou radicais hidroperóxidos (H₂O₂).
3. Os elétrons excitados e as lacunas criadas são altamente reativos. Eles tendem a participar de reações redox (redução-oxidação) na superfície do catalisador. Por exemplo, em uma fotocatalise de purificação de água com dióxido de titânio (TiO₂), os elétrons excitados podem reduzir moléculas de oxigênio dissolvido para formar radicais livres de hidroxila (*OH), enquanto as lacunas podem oxidar poluentes orgânicos.
4. Essas reações fotocatalíticas podem ser usadas para degradar poluentes, como pesticidas ou produtos químicos tóxicos presentes na água e no ar, ou para sintetizar produtos desejados.

Nas equações 3, 4 e 5 e na Figura 2 é mostrado o mecanismo de atividade fotocatalítica que ocorre na superfícies dos semicondutores. O TiO₂ representa o fotocatalisador, vh a fonte de irradiação absorvida, VB a banda de valência, e CB a banda de condução.



Figura 2. Mecanismo da fotocatalíse.



Fonte: Da autora, 2024

A eficácia do mecanismo fotocatalítico depende da capacidade do catalisador de absorver a luz e gerar espécies altamente reativas, como os radicais livres de hidroxila, que são capazes de iniciar e facilitar reações químicas (Yang et al., 2023). Como resultado, a fotocatalíse desempenha um papel importante na resolução de desafios ambientais e energéticos, contribuindo para um mundo mais limpo e sustentável.

3.4 CATALISADORES

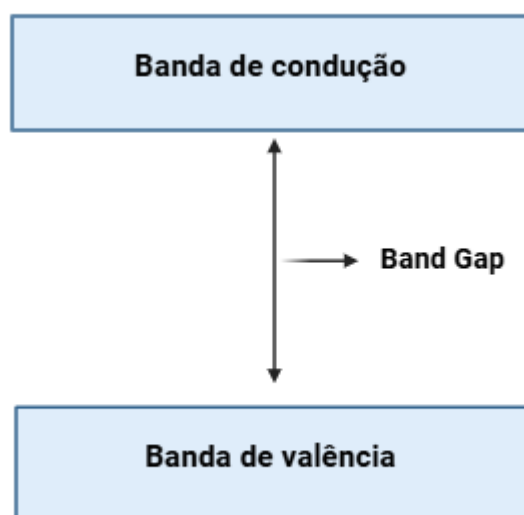
Os catalisadores são substâncias que desempenham um papel fundamental nas reações químicas, acelerando-as sem serem consumidos durante o processo. Esse fenômeno é conhecido como catálise e a presença de um catalisador pode fazer a diferença na eficiência de uma reação (Liew et al., 2018)

Eles podem ser categorizados com base em suas propriedades condutivas, o que afeta significativamente as suas aplicações e eficácia. Os três principais tipos de catalisadores, com base em suas propriedades condutivas são condutores, semicondutores e isolantes (Taherian & Kausar, 2018).

A banda que é preenchida com maior energia é chamada de banda de valência, e a outra banda é chamada de banda de condução. Essas duas bandas são

separadas por uma "separação" de energia, conhecida como 'band gap'. O preenchimento e tamanho do 'band gap' de um sólido irá determinar se o material é condutor, semicondutor ou isolante (Wang et al., 2022). A Figura 3 mostra por representação o band gap citado.

Figura 3. Representação do Band Gap



Os catalisadores condutores são materiais que possuem uma alta condutividade elétrica. Os elétrons em suas estruturas cristalinas podem mover-se facilmente, permitindo uma rápida transferência de carga elétrica. No entanto, não há uma separação das bandas de valência e condução, portanto têm 'band gaps' muito pequenos ou nulos (Li et al., 2021).

Os catalisadores semicondutores estão entre os condutores e os isolantes, em termos de condutividade elétrica a sua capacidade de conduzir eletricidade é intermediária. Os semicondutores possuem uma diferença entre as bandas, com um gap suficientemente pequeno que pode, por meio de estímulos, promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron/lacuna, apresentando certa condutividade elétrica (Bahadoran et al., 2022). Os catalisadores semicondutores são amplamente utilizados em células solares e em processos fotocatalíticos, onde a luz é usada para desencadear reações químicas (Hong et al., 2022).

Os catalisadores isolantes são materiais que possuem uma baixa ou nenhuma condutividade elétrica. Isso ocorre porque os elétrons em suas estruturas estão fortemente ligados e têm pouca mobilidade. Os mesmos não apresentam condutividade elétrica devido à banda de valência cheia de elétrons. A energia necessária para uma transição de elétrons para uma banda de condução é muito maior do que as energias de calor e radiação disponíveis à temperatura ambiente (Li et al., 2021).

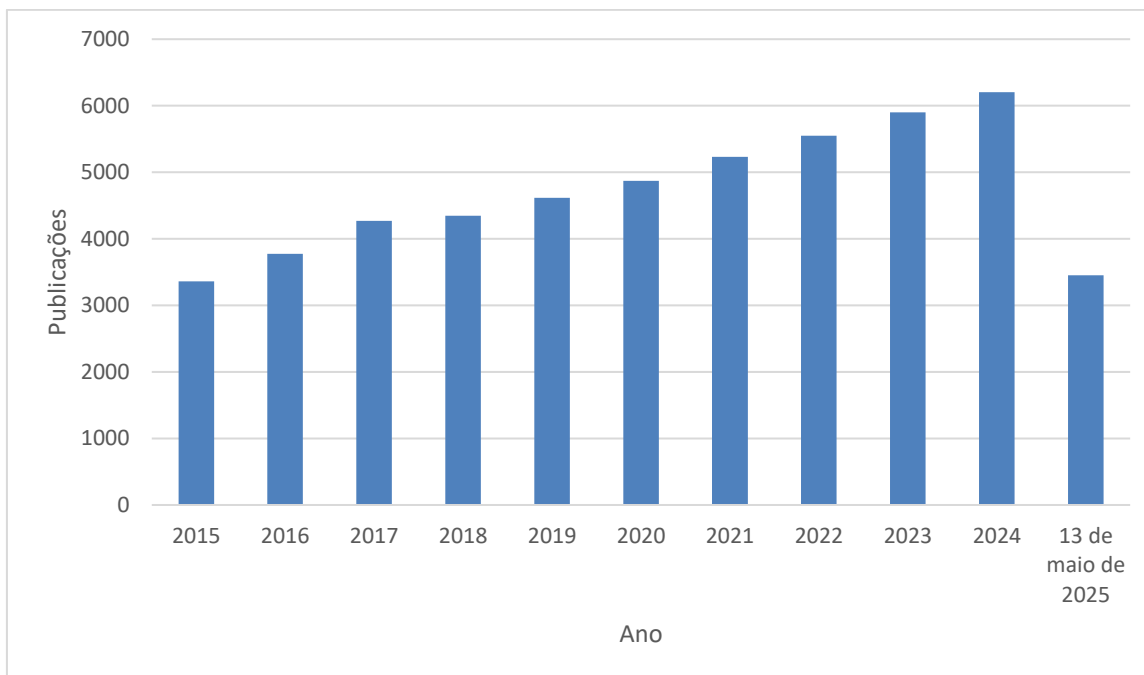
Os catalisadores condutores são muito importantes em reações eletroquímicas, os semicondutores são usados em processos fotocatalíticos, e os isolantes podem ter aplicações em catálise não relacionada com a condução elétrica (Hao et al., 2020; Zhang et al., 2019; Zhang et al., 2022). A compreensão dessas propriedades condutivas é fundamental para projetar catalisadores eficazes e eficientes para uma variedade de aplicações industriais e científicas.

O TiO_2 é um dos catalisadores semicondutores mais estudados na fotocatalise. É um material com estabilidade química, alta atividade fotocatalítica sob radiação UV e baixo custo comparado a outros catalisadores, com uma energia de 'band gap' de 3,2 eV (Jin et al., 2023; Kumaravel et al., 2023). O semicondutor TiO_2 é usado em uma variedade de aplicações, incluindo a decomposição de poluentes e a geração de hidrogênio (Chen et al., 2020a; Rafique et al., 2023).

3.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio, comumente conhecido pela sua fórmula química TiO_2 , é um composto inorgânico amplamente utilizado em diversas indústrias devido às suas propriedades e versatilidade (Li et al., 2022). Conseqüentemente, ele vem sendo muito estudado. Como mostra a Figura 4, na última década o TiO_2 foi um tema crescente de pesquisa com mais de 51.500 publicações em diversas aplicações.

Figura 4. Número de publicações nos últimos anos utilizando o TiO_2



Fonte: Science Direct, 2025.

A produção global de dióxido de titânio é significativa e o domínio do produto comercializado de TiO_2 é estrangeiro, nomeadamente o P25 Aeroxide® da empresa Evonik, localizada na Alemanha (Bogatu et al., 2023). O Brasil ainda não produz e não comercializa o TiO_2 , importando todas as necessidades deste óxido. Portanto, é de interesse para o território brasileiro o domínio sobre a técnica.

A capacidade do TiO_2 de catalisar reações químicas quando exposto à luz ultravioleta ou dopado em luz visível torna-o valioso em várias aplicações, sendo amplamente utilizado na fotocatalise (Guo et al., 2019b).

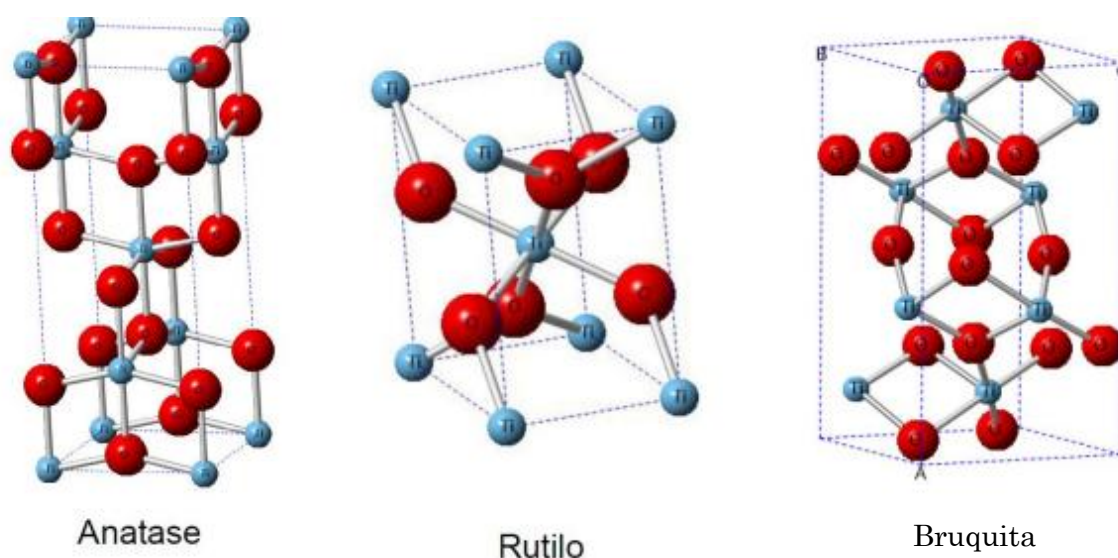
O mecanismo de ação do TiO_2 na fotocatalise envolve a geração de pares elétron-lacuna quando é exposto à luz (Zhan et al., 2022). Isso cria espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila, que podem oxidar de forma eficaz compostos orgânicos e inorgânicos. A capacidade do TiO_2 de quebrar compostos orgânicos e poluentes, transformando-os em substâncias menos tóxicas, torna-o um instrumento valioso na purificação de água e no tratamento de resíduos (Fernandes et al., 2019).

O TiO_2 é utilizado nesse meio na desinfecção de água potável e no tratamento de águas residuais. Quando a luz UV incide sobre o TiO_2 em suspensão na água, ele destrói microorganismos patogênicos e decompõe poluentes orgânicos, tornando a água segura para consumo ou descarga (Xia et al., 2023). O TiO_2 também é incorporado em revestimentos e tintas para criar superfícies autolimpantes. Quando

exposto à luz solar, essas superfícies ativam a fotocatalise, que decompõe a sujeira, bactérias e poluentes atmosféricos, mantendo as superfícies limpas e reduzindo a necessidade de limpeza manual (Padmanabhan & John, 2020).

Entre os polimorfos do TiO_2 , as formas mais encontradas na natureza e obtidas em sínteses convencionais são: anatásio e rutilo (tetragonais, eixo a e b do mesmo comprimento e c maior ou menor), e bruquita (ortorrômbica, eixos a, b e c com comprimentos diferentes), ilustrados na Figura 5 (Albuquerque et al., 2014). Os 'band gaps' encontrados para as formas são de 3,2, 3,0 e 3,4 eV, respectivamente (Freyria et al., 2020). A fase rutilo é termodinamicamente mais estável e a fase anatásio é considerada mais fotoativa e apresenta uma melhor separação elétron-buraco (Villarroel et al., 2023). A fase bruquita não é considerada fotoativa e é difícil de ser sintetizada de maneira isolada elevando os custos de produção (Oliveira Miranda et al., 2020).

Figura 5. Estruturas polimórficas do TiO_2 .



Fonte: Borges, 2015.

As pesquisas estudando o catalisador TiO_2 e o fármaco Paracetamol não são tão comuns, tornando interessante a investigação sobre esse assunto pois existem poucas publicações na área. No último ano (2024) foram publicadas menos de 85 artigos sobre o assunto na Science Direct.

Muitos pesquisadores vêm estudando as estruturas existentes do TiO_2 , estudos que investigam o uso do TiO_2 na fotocatalise relatam que o ideal para uma melhor

eficiência de atividade fotocatalítica é de 24% de fase polimórfica rutilo e 76% de fase anatásio (Montanhera et al., 2016).

3.6 MÉTODOS DE SÍNTESE

Existem vários métodos de síntese para a produção de nanopartículas de dióxido de titânio, que variam em termos de custo, complexidade, controle de fases, tamanho de partícula e a forma das nanopartículas. A escolha do método de síntese dependerá das propriedades desejadas das nanopartículas de TiO_2 , do controle necessário sobre o tamanho e a forma das partículas, bem como de considerações práticas e econômicas. Cada método tem as suas próprias vantagens e desvantagens e deve ser selecionado com base nos requisitos específicos da aplicação (Buraso et al., 2018).

Para a fotocatalise a escolha do método de síntese dependerá das propriedades que são prioridades na formação desejada das nanopartículas de TiO_2 . Cada método de síntese tem suas próprias vantagens e desvantagens e deve ser selecionado com base nos requisitos específicos da aplicação (Castro-Beltrán et al., 2018).

O tamanho das nanopartículas de TiO_2 pode afetar a atividade fotocatalítica. As nanopartículas menores têm uma área superficial maior, o que pode aumentar a eficiência da fotocatalise, uma vez que oferecem mais locais ativos para as reações (Ismael, 2021). A forma e a morfologia das nanopartículas de TiO_2 também influenciam a fotocatalise. Por exemplo, nanopartículas com formas anisotrópicas, como nanofios ou nanotubos, podem ter propriedades fotocatalíticas diferentes em comparação com nanopartículas esféricas (Zhao et al., 2019). A pureza das nanopartículas de TiO_2 pode variar dependendo do método de síntese e a capacidade de controlar a sua composição (Harish et al., 2023). As impurezas ou as diferentes fases cristalinas de TiO_2 podem afetar a atividade fotocatalítica. Torna-se essencial a realização de sínteses controladas de nanopartículas de TiO_2 para a obtenção de fotocatalisadores que possuam tamanhos de cristais relativamente pequenos e homogêneos, elevada área superficial específica, controle de fases e formas e pureza no resultado da composição e formação do composto, a fim de obter uma boa atividade fotocatalítica.

Os métodos de síntese para a formação de nanopartículas de TiO_2 podem ser

classificados quanto à fase, líquida ou gasosa, onde a síntese será realizada (Rao et al., 2019). Entre as fases líquidas e gasosas tem-se métodos muito conhecidos pelos pesquisadores e são temas de pesquisas recentes na área. Alguns deles são o método de síntese por precipitação controlada, hidrotermal e deposição de vapor químico (Nabi et al., 2022).

O método hidrotermal consiste em um processo de fácil controle das propriedades da superfície e de fácil controle das propriedades das partículas, porém com um longo tempo de duração da síntese e temperatura elevada os custos de produção aumentam (Adamu et al., 2023).

O método de deposição de vapor químico (CVD) é um método de síntese gasosa onde pode-se obter partículas com alta área superficial, contudo tem-se a dificuldade de controle das propriedades das partículas e a necessidade de maiores custos durante o processo (Adamu et al., 2023).

Na técnica de síntese por precipitação controlada é possível a realização e a preparação da síntese em baixas temperaturas, sendo uma opção de baixo custo e também uma opção onde é obtida uma maior área superficial (Adamu et al., 2023; Al-Mamun et al., 2019). Nesse método deve-se realizar controle durante todo o processo, para evitar grandes aglomerações e para garantir uma boa distribuição dos tamanhos das partículas (Al-Mamun et al., 2019). Este método basicamente consiste em uma reação química entre um precursor e um mineralizante (uma base), sob constante agitação e aquecimento (Cruz et al., 2014).

A maioria das pesquisas recentes no mundo sobre a obtenção de partículas de TiO_2 para uso na fotocatalise consistem em uma etapa com calcinação, onde a demanda de energia e o custo se elevam pela necessidade de altas temperaturas no processo (Kim et al., 2021). Portanto, esse procedimento tem como objetivo reduzir o tempo de calcinação para obter as NPs de TiO_2 com boa atividade fotocatalítica.

3.7 POLUENTES ORGÂNICOS

A contaminação dos efluentes por poluentes orgânicos é uma preocupação ambiental significativa em todo o mundo (Chen et al., 2020b). Os poluentes orgânicos são substâncias químicas e são resultantes de atividades humanas, como a indústria, a agricultura e a utilização de fármacos e hormônios (Burri et al., 2019; Morin-Crini et al., 2022b).

Tanto os fármacos quanto os hormônios podem ser ingeridos, metabolizados e descartados pelo organismo em forma de excrementos, por conseguinte ocorre a contaminação dos efluentes com estes poluentes (Dhawande et al., 2023). A utilização de altas concentrações dos agrotóxicos também é muito prejudicial ao meio ambiente, a sua degradação causa impacto direto aos efluentes (Intisar et al., 2022).

A contaminação por poluentes orgânicos nos efluentes pode causar uma série de impactos negativos, incluindo a degradação da qualidade da água, a morte de organismos aquáticos, a contaminação de aquíferos e a ameaça à saúde humana, caso a água contaminada seja usada para abastecimento público (Chowdhary et al., 2020).

Para combater essa contaminação, métodos avançados de tratamento de efluentes como os POAs são utilizados. Um dos exemplos é a fotocatálise (Pattnaik et al., 2023b). Esses processos são utilizados para degradar a matéria orgânica antes do retorno às redes de água potável. É fundamental abordar a questão da contaminação por poluentes orgânicos, para preservar a qualidade da água e proteger o meio ambiente.

3.7.1 Modelo de poluente

Modelos de poluentes são muito utilizados no processo de fotocatálise. Um dos exemplos é o corante azul de metileno (Motelica et al., 2023). Os modelos de poluentes têm estruturas químicas mais simples e bem definidas em comparação com poluentes reais encontrados na água, como produtos químicos industriais complexos ou compostos farmacêuticos (Tessaro, 2015). Isso torna mais fácil entender e controlar os processos de degradação e as reações químicas durante os experimentos.

O uso de modelos padronizados de poluentes permite que os pesquisadores conduzam experimentos mais reprodutíveis, pois podem adquirir, medir e manipular os modelos de maneira mais consistente em comparação com amostras de poluentes reais que podem variar em composição e concentração (Waghchaure et al., 2022).

Usar modelos de poluentes também simplifica a investigação dos mecanismos de degradação e das reações químicas envolvidas na fotocatálise. É importante realçar que o uso de modelos de poluentes é um primeiro passo na pesquisa da fotocatálise e na compreensão dos processos de remoção de poluentes. Uma vez que

os princípios fundamentais tenham sido estabelecidos, a partir da utilização de modelos, os pesquisadores podem, em seguida, aplicar esses conhecimentos a poluentes reais e complexos presentes em sistemas aquáticos.

3.7.2 Fármacos

Em muitos casos, os fármacos são excretados pelo organismo principalmente através da urina e das fezes, causando a poluição da água e do solo (X. Li et al., 2023). O paracetamol (acetaminofeno) é rapidamente absorvido pelo trato gastrointestinal e metabolizado principalmente no fígado, a excreção ocorre principalmente pela urina, na forma dos metabólitos conjugados, apenas uma pequena fração do paracetamol é excretada inalterada ($\approx 1-5\%$), dependendo da dose e da função hepática do indivíduo (Bertolini et al., 2006).

Essa fração não metabolizada, embora pequena, é suficiente para ser detectada em águas residuais urbanas, pois o paracetamol é amplamente consumido e despejado continuamente (Bertolini et al., 2006). Esses resíduos passam pelas ETE (estação de tratamento de esgoto) mas não recebem o tratamento suficiente para a eliminação de alguns poluentes, pois eles podem resistir à biodegradação parcial. o que apresenta riscos para a vida aquática e, potencialmente, para a saúde humana, pois podem ser bioacumulativos e tóxicos em concentrações elevadas (da Silva et al., 2022), o que reforça a necessidade de tecnologias complementares, como processos oxidativos avançados ou adsorção, para sua remoção

O paracetamol, um analgésico comum, teve um aumento significativo no uso, principalmente durante a pandemia da doença do coronavírus 2019 (COVID-19). Esse consumo generalizado levou ao aumento dos níveis de paracetamol no meio ambiente por meio do descarte de águas residuais. Concentrações de até 212 $\mu\text{g/L}$ de paracetamol foram medidas nos efluentes dos hospitais (Macías-García et al., 2019).

O paracetamol é uma substância com baixíssima capacidade de biodegradação, é bioacumulativa e é detectada no meio ambiente em concentrações entre 0 –180 $\mu\text{g/L}$ (Osama et al., 2022). Mesmo em baixas concentrações, a exposição a longo prazo pode danificar vários organismos vivos. Além de seus efeitos como substância inalterada, quando o paracetamol é degradado, forma 4-aminofenol, que é tóxico e cancerígeno, causando efeitos mutagênicos em células humanas e até clivagem de DNA (Vieira et al., 2024).

A fotocatalise tem-se mostrado uma opção eficaz na degradação de resíduos orgânicos, incluindo metabólitos de fármacos, contribuindo para uma solução mais segura e ambientalmente amigável para o tratamento desses resíduos (Mahdi et al., 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

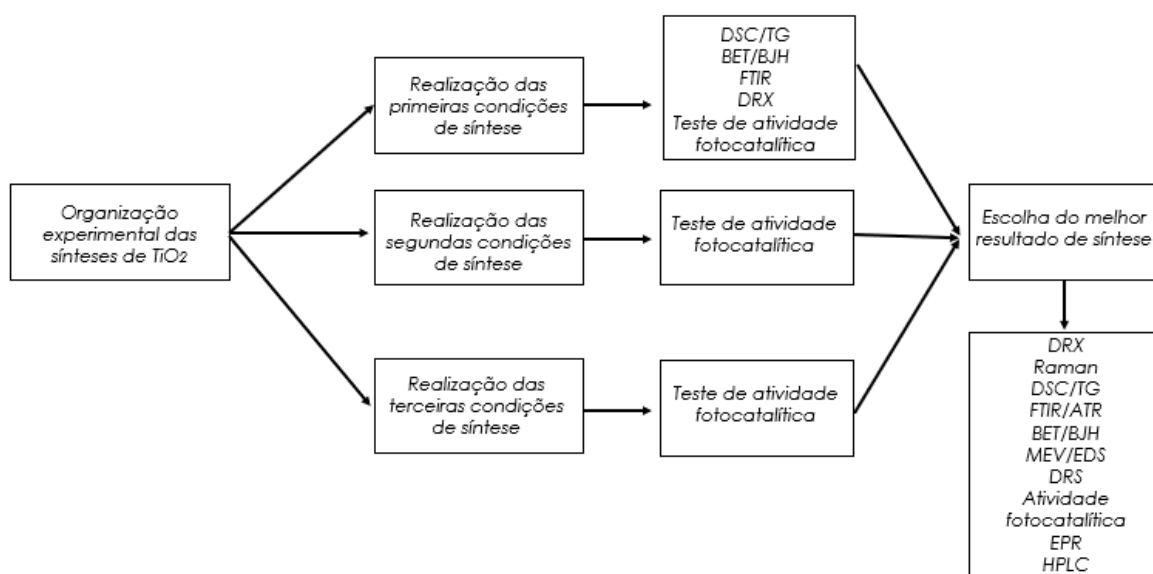
Para a obtenção das nanopartículas de TiO_2 foram utilizados os reagentes oxissulfato de titânio ($\text{TiOSO}_4 \geq 29\% \text{ Ti}$) da marca SIGMA como agente precipitante e o hidróxido de amônio NH_4OH PA com teor de NH_3 mínimo de 27 % da marca NEON como base, sendo o agente mineralizante da reação química.

4.2 Métodos

O método de síntese utilizado foi realizado em 2023 em estudos iniciais da autora foi comprovado ser eficaz para a obtenção das nanopartículas de TiO_2 . No estudo anterior (Souza-Pereira et al., 2024) a perda de massa do material foi grande (28%) e a eficiência fotocatalítica não chegou em 100%. Desta forma, foram necessários novos estudos, com novas rotas de síntese para obtenção de TiO_2 .

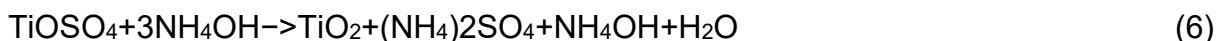
Na Figura 6 pode-se visualizar o fluxograma dos métodos que foram utilizados neste trabalho.

Figura 6. Fluxograma experimental destacando os métodos analíticos utilizados no desenvolvimento da pesquisa.



4.2.1 Sínteses realizadas

A equação balanceada utilizada para as sínteses é apresentada na equação 6.



Em estudos anteriores a proporção utilizada de reagentes foi de 1:1 (NH₄OH:TiOSO₄). Porém, neste trabalho como padrão foi utilizado a proporção 3:1, observa-se que a reação foi realizada com excesso de amônia, utilizada para manter o pH mais próximo de 7-8, faixa na qual se obtém um desempenho melhor para fotocatalise segundo estudos anteriores da autora. Foi utilizado 150 mL de água deionizada utilizando 23,91 g para o TiOSO₄ e 15,75 g para o NH₄OH. As massas em gramas utilizadas foram calculadas com base na concentração molar, massa molecular e volume utilizado.

Para este trabalho foi realizado três condições de sínteses, inicialmente foi escolhido variar a estequiometria e a ordem de adição dos reagentes como pode-se observar na Tabela 1.

Tabela 1. Primeira condição de síntese realizadas para obtenção de TiO₂.

Sínteses	Ordem de adição	Proporção (NH ₄ OH:TiOSO ₄)
M1	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1
M2	TiOSO ₄ >NH ₄ OH	3:1
M3	NH ₄ OH>TiOSO ₄	5:1

Após a realização das sínteses as amostras foram caracterizadas por BET/BJH, DSC/TG, FTIR, teste de atividade fotocatalítica e DRX, então surgiu a necessidade da realização de mais sínteses para melhores resultados. Os novos testes variaram o tempo de gotejamento e a temperatura do ensaio apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Segunda condição de sínteses

Sínteses	Tempo de gotejamento (min)	Temperatura (°C)
----------	-------------------------------	------------------

M4	35	50
M5	50	50
M6	20	75
M7	20	90

Após o teste de eficiência fotocatalítica das amostras resultantes das sínteses da Tabela 2, foram realizados testes variando a solução dos reagentes que antes eram 100% formados por água deionizada. Na Tabela 3 pode-se visualizar as novas sínteses realizadas.

Tabela 3. Terceira condição de sínteses

Sínteses	Proporção solução
M8	50% etanol 50% água deionizada
M9	50% acetona 50% água deionizada
M10	50% monoetilenoglicol (MEG) 50% água deionizada
M11	50% álcool isopropílico 50% água deionizada

A Tabela 4 apresenta todas as condições usadas nas diferentes sínteses realizadas.

Tabela 4. Condições e variáveis de sínteses utilizadas

Sínteses	Ordem de adição	Proporção (NH ₄ OH:TiOSO ₄)	Tempo de gotejamento (min)	Temperatura (°C)	Proporção solução
M1	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	50	100% AD (água deionizada)
M2	TiOSO ₄ >NH ₄ OH	3:1	20	50	100% AD
M3	NH ₄ OH>TiOSO ₄	5:1	20	50	100% AD
M4	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	35	50	100% AD

M5	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	50	50	100% AD
M6	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	75	100% AD
M7	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	90	100% AD
M8	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	50	50% etanol 50% AD
M9	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	50	50% acetona 50% AD
M10	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	50	50% monoetilenoglicol (MEG) 50% AD
M11	NH ₄ OH>TiOSO ₄	3:1	20	50	50% álcool isopropílico 50% AD

Após a terceira condição de sínteses e testes de eficiência fotocatalítica com o azul de metileno, a síntese M1 foi a que obteve melhor resultado, porém com necessidade de melhorias. Portanto, a amostra M1 foi tratada termicamente em diferentes ciclos, buscando o menor ciclo possível para menor gasto de energia. Na Tabela 5 pode-se observar os ciclos testados. A temperatura foi definida pela análise de DSC/TG, sendo a temperatura mínima necessária para melhorar os efeitos da perda de massa da amostra.

Tabela 5. Tratamento térmico da síntese M1

Tratamento térmico (min)	Temperatura (°C)
5	550
10	550
15	550
20	550

4.2.2 Síntese, secagem e lavagem das NPs

Durante as sínteses o reagente foi adicionado por gotejamento por uma bomba peristáltica (Cole-Parmer, Masterflex 7523-35) conforme ordem de adição definida. A reação foi mantida em um béquer de 450 ml em agitação constante num agitador magnético, com controle de temperatura (SPLabor SP10206/A) durante todo o gotejamento. A Figura 7 mostra como foi realizada a formação da solução de TiO_2 . Inicialmente foi inserido no aparato um termômetro para controle de temperatura e um pHmetro de bancada (Hanna pH 21) para mapeamento do pH durante as sínteses. A agitação final foi de 5 minutos, tempo este definido em estudos anteriores (de Souza Pereira et al., 2023).

Os produtos das sínteses foram lavados 5 vezes e centrifugados durante 10 minutos a cada lavagem em uma centrífuga (Daiki 80-2B), com rotação de 4000 rpm. As nanopartículas obtidas foram lavadas, mantidas em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para secagem e em seguida em uma estufa a vácuo (Quimib 9819V2) a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e $-0,08\text{ MPa}$, para retirar toda a umidade ainda retida na amostra. O tempo de secagem foi de cerca de 24h em cada estufa. Por fim, as amostras foram desaglomeradas em almofariz de ágata.

Figura 7. Ilustração do processo de preparação das NPS de TiO_2



4.3 Técnicas de caracterização

Os produtos formados obtidos pelo processo de síntese foram caracterizados por espectrometria de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR/ATR), calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria (DSC/TG), potencial zeta, análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS), fluorescência de raios X (FRX), teste de atividade fotocatalítica sob luz

UV e visível, espectroscopia de refletância difusa (DRS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), e espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS).

4.3.1 Espectrometria de difração de raios X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas das amostras obtidas, bem como os tamanhos dos cristalitos, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), com o objetivo de verificar se as amostras obtidas possuem as fases almeçadas, para uma maior eficiência da atividade fotocatalítica das nanopartículas de dióxido de titânio. A difratometria de raios X refere-se à técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo uma das principais técnicas utilizadas nesta área.

Para a realização dos ensaios foi utilizado para analisar as sínteses preliminares um difratômetro da Philips, modelo X'Pert MPD, com radiação incidente CuK_α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 40 mA, 2θ de 3 a 80° , passo de $2^\circ/\text{min}$, realizado à temperatura ambiente no Instituto de Geociências (IGEO) da UFRGS.

Foi utilizado o programa *X'Pert High Plus* para determinar o tamanho médio de cristalito das estruturas cristalinas pela equação de *Scherrer* (equação 7), utilizando os dados dos três picos de maior intensidade de cada amostra, sendo calculada a sua média.

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

Sendo na equação, D_c o diâmetro de cristalito, k a constante da forma da partícula, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β a largura na metade da altura do pico de difração e θ o ângulo utilizado na análise de DRX.

Para a caracterização da melhor síntese foi realizada a análise de DRX no difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance Davinci, localizado no Instituto Politécnico de Viana do Castelo em Portugal no laboratório proMetheus. Foi utilizada a radiação incidente CuK_α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), com um passo de 0,02 em 0,5 segundos de 10 a 90° , realizado também em temperatura ambiente. O programa DIFFRAC.EVA foi utilizado para identificação e quantificação das fases presentes e para o ajuste pelo refinamento de *Rietveld*, enquanto para a determinação do tamanho médio de cristalito foi utilizado o TOPAS, ambos *softwares* da marca Bruker.

4.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite a identificação da estrutura química do material analisado. As informações obtidas são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação da mesma com o material, que pode ser inorgânico ou orgânico. A radiação incidente utilizada foi de 50 mW com laser de 532 nm e o intervalo de número de onda para o deslocamento foi de 300 cm^{-1} a 2300 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o espectrômetro Raman Cora 5001 da marca Anton Par, que se encontra localizado no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC) no i-parque da UNESC.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR/ATR)

A caracterização vibracional do ambiente químico dos grupos presentes nos óxidos de titânio foi feita via espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As medidas das amostras são realizadas passando um feixe monocromático de luz infravermelha pela amostra, em seguida a energia absorvida é registrada. Esta incidência de luz é realizada ao longo de um determinado intervalo de comprimentos de onda, a partir do qual um gráfico pode ser construído. O método tem como base o fato de que as ligações químicas possuem frequências com vibrações específicas, que correspondem a determinados níveis de energia da molécula (níveis vibracionais).

Para essa análise foi empregado um equipamento Vertex 70 (Bruker) acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR). As análises foram conduzidas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras por amostra e resolução espectral de 2 cm^{-1} . A análise foi realizada na Embrapa Instrumentação, fundação de investigação em São Carlos localizada em São Paulo, Brasil.

4.3.4 Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) e calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)

O comportamento térmico das amostras obtidas para as sínteses preliminares foi avaliado inicialmente pela análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG). A análise foi realizada com rampa de aquecimento de 20 °C/min até 1100 °C com

atmosfera de nitrogênio e fluxo de 80 mL/min. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 449 localizado no laboratório Pozolana no i-parque da UNESC.

A análise de DSC foi realizada para a síntese de melhor condição (M1C15) mede diretamente a quantidade de energia calorífica (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o meio ambiente, em comparação com um material de referência, e está associado a transições nos materiais em função da temperatura de aquecimento. A termogravimetria (TG) permite, mediante a utilização de uma balança de alta precisão, relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra a analisar é submetida a um programa de aquecimento e de atmosfera controlada. Estas variações são consequência das modificações químicas e estruturais dos materiais.

A análise de DSC/TG foi realizada com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 1200 °C com atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 44 F3 localizado no laboratório de análises térmicas do Instituto Politécnico de Viana do Castelo em Portugal.

4.3.5 Análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

Para a análise das sínteses preliminares foi utilizado o equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e, para a determinação da isoterma de adsorção de N₂. As condições de ensaio foram de 3 horas de degaseificação a 300 °C sob vácuo de 0,002 mm Hg. O equipamento utilizado está localizado no laboratório Pozolana no i-parque da UNESC.

A área de superfície específica e a distribuição de tamanho de poros para a amostra com melhor condição foram calculadas a partir dos dados de fisiossorção de N₂ obtidos a 77 K, em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A análise foi realizada na Embrapa Instrumentação, fundação de investigação em São Carlos localizada em São Paulo, Brasil.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia electrónica de varredura (MEV) é uma técnica de observação de superfícies que utiliza um feixe de elétrons com uma determinada energia para

bombardear a superfície do material a analisar, permitindo desta forma obter imagens ampliadas. A interação entre esse feixe e os materiais à superfície permite obter um vasto conjunto de informação. Além da imagem gerada pelo microscópio eletrônico de varredura, uma outra técnica é bastante utilizada de forma acoplada ao microscópio, a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), que permite detectar elementos químicos na superfície da amostra. A análise do MEV foi realizada no laboratório proMetheus, localizado no Instituto Politécnico de Viana do Castelo em Portugal, no equipamento da marca Hitachi, modelo SU1510 com um feixe de 15 kV. Para determinação da composição química usou-se um detector de EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) da marca Bruker, modelo Xflash 6.

4.3.7 Teste de atividade fotocatalítica

O objetivo principal deste trabalho baseia-se na eficiência fotocatalítica das nanopartículas sintetizadas. Para isso, foi realizado o teste de atividade fotocatalítica sob luz UV, por meio da eficiência de descoloração de modelos de poluentes e fármacos, onde é observada a absorvância das amostras em um espectrofotômetro da marca Instrutherm modelo UV2000A (190 – 1100 nm). O teste de atividade fotocatalítica é uma técnica de análise padronizada, executado no Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC) localizado no i-parque da UNESC.

Para realização do teste de atividade fotocatalítica primeiramente foi preparada uma solução do corante azul de metileno e do fármaco paracetamol, a solução foi realizada em uma concentração de 4 ppm de azul de metileno em 1 L de água deionizada e para o paracetamol 5 ppm. Essas concentrações de poluentes foram definidas a partir de estudos anteriores (Osama et al., 2022) que citam que as concentrações nocivas encontradas em efluentes são menores. Portanto, uma maior concentração do poluente nos testes garante a degradação de concentrações reais menores no meio ambiente.

Como já estudado em trabalhos antigos do grupo de pesquisa da autora, foi definido utilizar 5 ppm das nanopartículas sintetizadas, enquanto que para o paracetamol essa quantidade foi definida conforme testes realizados neste trabalho, buscando utilizar o menor valor possível de NPs sintetizadas para degradação do fármaco.

As NPs foram adicionadas em 50 mL da solução de azul de

metileno/paracetamol, em um béquer de 150 mL, e mantidas durante 24 horas em agitação constante, no escuro, para equilíbrio de adsorção/dessorção das soluções sobre as superfícies das NPs e para não ser confundido o efeito da adsorção com a fotocatalise. A agitação foi mantida constante usando-se um agitador magnético (Splabor SP10206/A). Em seguida, foram realizadas medições de absorvância da solução do poluente em alíquotas de 3,5 mL para observar a descoloração das amostras no escuro, utilizando-se um espectrofotômetro (Instrutherm UV2000A 190–1100 nm). As amostras foram então expostas à simulação da radiação UV e submetidas a 30 W/m² utilizando-se uma câmara de radiação ultravioleta (360 nm) como mostra a Figura 8. O ensaio ocorreu durante três horas e a cada 30 minutos foi realizada uma nova medição de absorvância no espectrofotômetro. O teste foi realizado em triplicata para garantir confiabilidade dos resultados. Após o teste de atividade fotocatalítica, foi realizado o cálculo da eficiência da degradação (equação 8) do modelo de poluente/fármaco para cada ensaio.

Figura 8. Câmara de radiação ultravioleta utilizada no ensaio de fotocatalise sob irradiação UV.



$$D = \frac{\text{Cálc. após 24 h no escuro} - \text{Cálc. após 3 h de ensaio}}{\text{Cálc. após 24 h no escuro}} \quad (8)$$

Considera-se D como resultado da eficiência da descoloração da amostra e C como a concentração de absorvância em determinado tempo como citado na

equação.

Conforme a análise de resultados, percebeu-se a necessidade da realização do teste de atividade fotocatalítica sob luz visível. O teste foi realizado nas mesmas condições do teste de atividade sob luz UV com 2h de escuro. Utilizou-se uma lâmpada Kessil 410 nm de 5 W considerada uma iluminação LED de alta performance utilizada dentro das residências. Ao invés de utilizar paracetamol em comprimidos, foi utilizado o princípio ativo do mesmo, 5 mg/L do acetoaminofeno (Sigma Aldrich), escolhido para o teste por ser um composto puro.

4.3.8 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

O comportamento absorptivo da radiação UV-Vis foi investigado pela espectroscopia de refletância difusa, por meio de um espectrômetro Shimadzu modelo UV2600. Os valores de refletância foram convertidos utilizando a função de Kubelka-Munk (equação 9) e o *band gap* obtido pelo diagrama de Tauc (equação 10). A análise foi realizada na Embrapa Instrumentação, fundação de investigação em São Carlos localizada em São Paulo, Brasil.

$$F(\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (9)$$

Onde $R_{\infty} = R_{sample} / R_{standart}$ é a reflectância de uma amostra infinitamente espessa enquanto K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente.

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{\gamma}} = B (hv - E_g) \quad (10)$$

Onde h é a constante de Planck, v é a frequência do fóton, E_g é a energia da lacuna de banda e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica e é igual a 1/2 ou 2 para as lacunas de banda de transição direta e indireta, respectivamente.

4.3.9 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC)

A separação dos compostos orgânicos presentes nos testes fotocatalíticos foi feita em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC Shimadzu) operando com

uma coluna pfp Kinetex 2.6u e 100A, com dimensões de 150 X 3 mm. No sistema cromatográfico foram usados dois solventes para a eluição da mistura: o solvente A composto por uma solução de ácido fórmico 0.1 M em água e o solvente B composto por uma solução de ácido fórmico em metanol. Durante a corrida, um gradiente foi feito pelas bombas A e B, onde na faixa de 0 a 45 min o gradiente variou de 10 a 90% B, de 45-50 min a fase móvel operou em 90% B e de 50-55 min retornou para 90 a 10% B. Por fim, foram mantidos 3 min em 10% B para recondicionar para a próxima corrida. A detecção dos compostos foi feita via espectrometria de massas, utilizando uma fonte de ionização do tipo eletrospray (ESI) em espectrômetro de massas com um triplo quadrupolo, Thermo LCQ FLEET. Os espectros de massas foram obtidos nas seguintes condições: modo full scan de 100-500 m/z e 3500 eV na fonte, 250 °C de temperatura no vaporizador, 35 psi na pressão do *sheat gas* e 300 °C no capilar.

A análise foi realizada no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) localizada em São Paulo, Brasil.

4.3.10 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os defeitos dos semicondutores bem como as espécies radicalares envolvidas na oxidação do paracetamol foram avaliadas utilizando a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em um espectrômetro Bruker EMX Plus operando em banda X (~9.8 GHz). Para análise de produção de radicais sob iluminação UV (375 nm) e iluminação visível (410 nm) foi usada a técnica de captura de spin (do inglês *spin trapping*), aplicando 10 µL de DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) como reagente. A amostra foi iluminada durante 2 minutos e uma alíquota de 50 µL foi extraída usando um capilar de vidro, que foi inserido em um tubo de quartzo de EPR e alocado na cavidade ressonante do espectrômetro. A análise foi realizada no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) localizada em São Paulo, Brasil.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESES PRELIMINARES

Foram realizadas sínteses preliminares para obtenção de TiO_2 com uma melhor eficiência fotocatalítica. Na primeira condição de testes, demonstrada na Tabela 1 variando estequiometria e ordem de adição dos reagentes, foram realizadas primeiramente as sínteses M1 e M2, variando a ordem de adição com a mesma proporção de NH_4OH e TiOSO_4 . O pH foi monitorado durante toda a síntese e ao término estava em 1,18 para M1 e 1,13 para M2, mantendo um aspecto líquido e não sintetizando o material de interesse. Então, foi reiniciada a agitação e adicionados mais 2 mols de NH_4OH com uma pipeta graduada, onde a proporção resultou numa razão 5:1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{TiOSO}_4$) e o pH em 8 para ambas. Após essa etapa, obteve-se a formação de partículas com aspecto de gel de cor branca.

Em seguida, foi realizada a síntese M3 já na proporção 5:1 com o objetivo de obter-se o material particulado durante o gotejamento. As condições de síntese foram as mesmas para M1 e M2 e a ordem de adição escolhida para teste foi $\text{NH}_4\text{OH} > \text{TiOSO}_4$. Ao decorrer da síntese já foi possível notar-se a formação do material como mostra a Figura 9. O pH final foi de 7,3.

Figura 9. Processo de síntese M3 para ilustrar o esquema de síntese realizada para

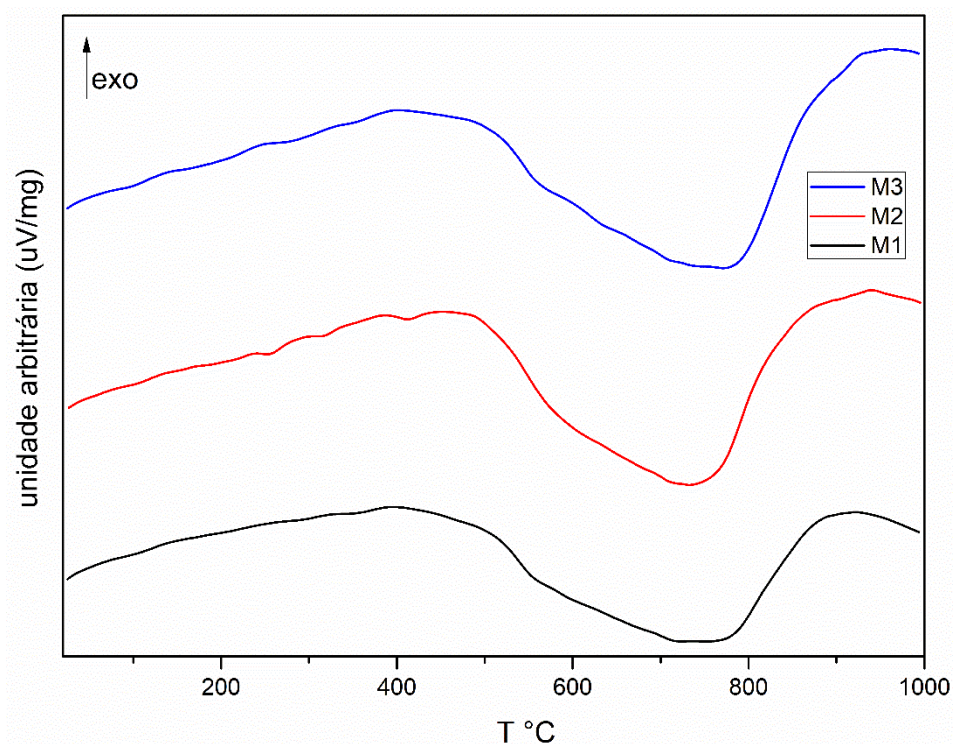
obtenção de TiO_2 .



5.1.1 Determinação do comportamento térmico por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

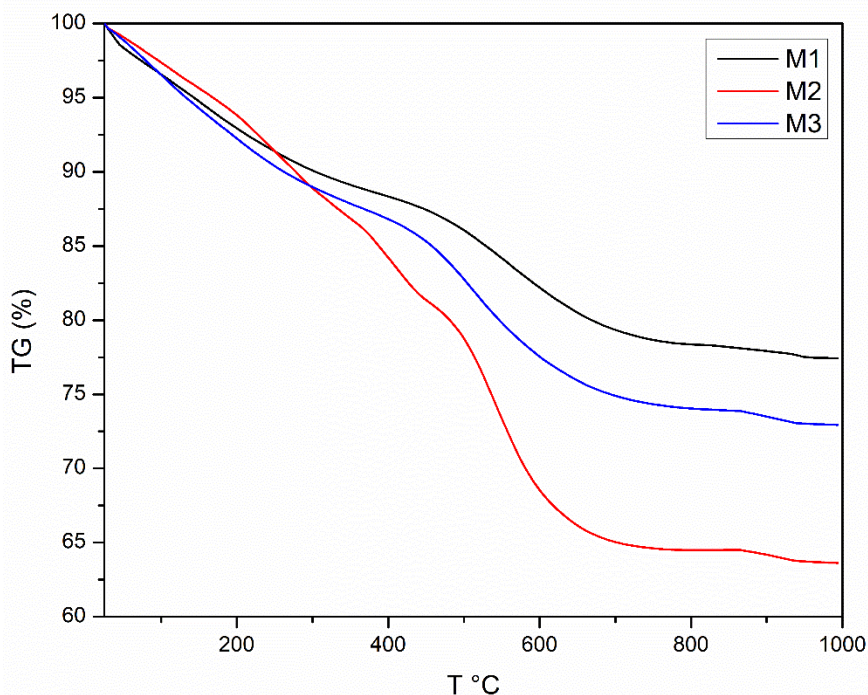
Com o objetivo de verificação do comportamento térmico das nanopartículas, analisando-se as reações que ocorrem com o aumento da temperatura e a perda de massa, foi realizado o ATD/TG. Pode-se observar os termogramas nas Figuras 10 (ATD) e 11 (TG).

Figura 10. ATD das amostras preliminares sintetizadas.



Não é possível observar muitas transformações térmicas na caracterização realizada, mas a transformação mais evidente é a reação endotérmica, com pico máximo em cerca de 790 °C correspondente à transformação de fase do TiO_2 anatásio para rutilo (Amarante Da Cruz et al., 2020).

Figura 11. TG das amostras preliminares sintetizadas



Na Figura 11 e na Tabela 6, observa-se a perda de massa das amostras conforme o aumento da temperatura.

Na Figura 11 observa-se a TG de M1, onde é possível visualizar que a perda de massa diminui significadamente a partir dos 550 °C, temperatura essa que foi depois definida para a realização do tratamento térmico da amostra, pois o objetivo é diminuir a perda de massa da amostra, a qual está relacionada com uma melhor eficiência fotocatalítica sem elevados custos.

Tabela 6. Perda de massa total (TG) das amostras preliminares sintetizadas.

Amostra	Perda de massa
M1	22%
M2	35%
M3	25%

A amostra M2 apresentou a maior perda de massa na TG (35%). Este resultado é consistente com a presença de resíduos termicamente instáveis (provavelmente sulfato de amônio) que, ao se decompor, promovem desidratação localizada, colapso de poros e sinterização — processos que favorecem o crescimento de partículas e redução da área específica. A perda de massa pode estar relacionada com a decomposição do sulfato de amônio formado e pela consequente desidratação que

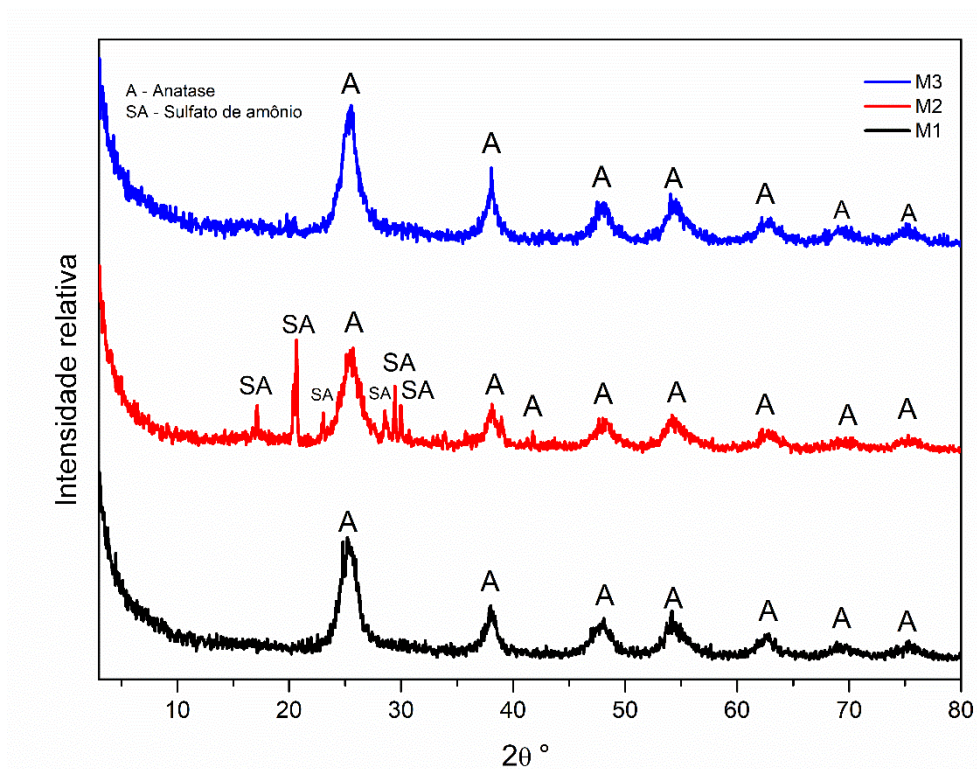
ocorre durante a formação da fase (Lam et al., 2024).

5.1.2 Identificação de fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX)

Para realizar a identificação das fases presentes no DRX das amostras e a respectiva análise semiquantitativa foi utilizado o software *X'Pert High Plus*, onde as fases encontradas foram identificadas e calculadas as suas proporções. O programa *X'Pert High Plus* utiliza o método de RIR (Razão das Intensidades de Referência), onde o sistema faz uma projeção com cálculos das frações de massas presentes nas amostras, para cada fase identificada, utilizando os fatores de escala e a razão das intensidades de referência presentes no banco de dados (Garlapati et al., 2020).

Os DRX obtidos para as amostras sintetizadas podem ser observados na Figura 12.

Figura 12. DRX das amostras M1 M2 e M3.



Pode-se notar que todas as amostras apresentam estrutura cristalina bem definida. Para todas as amostras foi encontrado anatásio, uma fase reconhecida do TiO_2 . Para M1 e M3 obteve-se 100 % da fase anatásio. Para M2 foi encontrada além

da fase anatásio a estrutura cristalina indesejada de sulfato de amônio, sendo 70% sulfato de amônio e 30% TiO₂ anatásio, sendo o excesso de reagente que não reagiu de forma eficiente. Relacionando este resultado com a atividade fotocatalítica provavelmente a amostra terá um resultado menos eficiente para M2 e resultados melhores para M1 e M3, onde se registou uma presença de 100% da fase anatásio.

Em todas as amostras, para determinação dos picos de TiO₂ anatásio, foi utilizado o cartão ICDD 00-001-0562 pelo software X'Pert High Plus. Para a amostra M1 obteve-se a fase anatásio nos ângulos representados em 2 θ para 25,22, 38,13, 47,78, 54,03, 62,64, 69,37 e 75,35°. Na amostra M2 os ângulos foram demonstrados em 25,32, 38,09, 38,98, 47,89, 54,05, 62,64, 69,68 e 75,52°. E para M3 os ângulos encontrados foram em 25,55, 38,08, 47,67, 54,39, 62,86, 69,35 e 75,41°.

Em M2 foi encontrado sulfato de amônio cristalizado em 2 θ nos ângulos de 17,18, 20,85, 23,08, 28,60, 29,42 e 29,98°. Para determinação dos picos foi utilizado o cartão ICSD 01-084-0131.

Para os cálculos de tamanho de cristalito, segundo a fórmula de Scherrer (equação 6) utilizou-se k como 0,91, pois a forma das partículas é indefinida, e λ como 0,15417 nm sendo o valor do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. Foi realizado uma análise nos ângulos de maior intensidade para aumentar a contagem, portanto foram escolhidos para o cálculo os três picos de maior intensidade, enquanto que B e θ variaram conforme os picos escolhidos. Foram utilizados os mesmos cartões que foram utilizados para determinar os picos de TiO₂ e sulfato de amônio. Pode-se então, observar na Tabela 7 os valores médios de cristalito para cada amostra.

Tabela 7. Resultados dos valores médios de tamanho de cristalito utilizados em cada amostra sintetizada.

Síntese	Tam. médio do cristalito (nm)
M1	37,93
M2 TiO ₂	47,61
M2 (NH ₄) ₂ SO ₄	47,23
M3	38,45

Observa-se que as amostras M1 e M3 têm tamanho médio de cristalito similares, por volta dos 38 nm, que são mais próximos a 24 nm, tamanho médio de

cristalito do P25, amostra comercializada de TiO_2 (Cheng et al., 2021). A amostra M2 tem tamanho médio de cristalito maior e provavelmente um pior resultado fotocatalítico.

5.1.3 Análise dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada a análise de FTIR para identificar as ligações químicas presentes nas NPs obtidas. Na Figura 13 foi analisada a amostra logo após o término do gotejamento nas reações e na Figura 14 foi analisada a amostra após realização das lavagens e da secagem. Com a comparação das duas figuras o objetivo foi visualizar se a lavagem e a secagem das NPs estaria sendo eficaz na obtenção das NPs puras.

Figura 13. FTIR das NPs antes da realização do processo de lavagem da síntese.

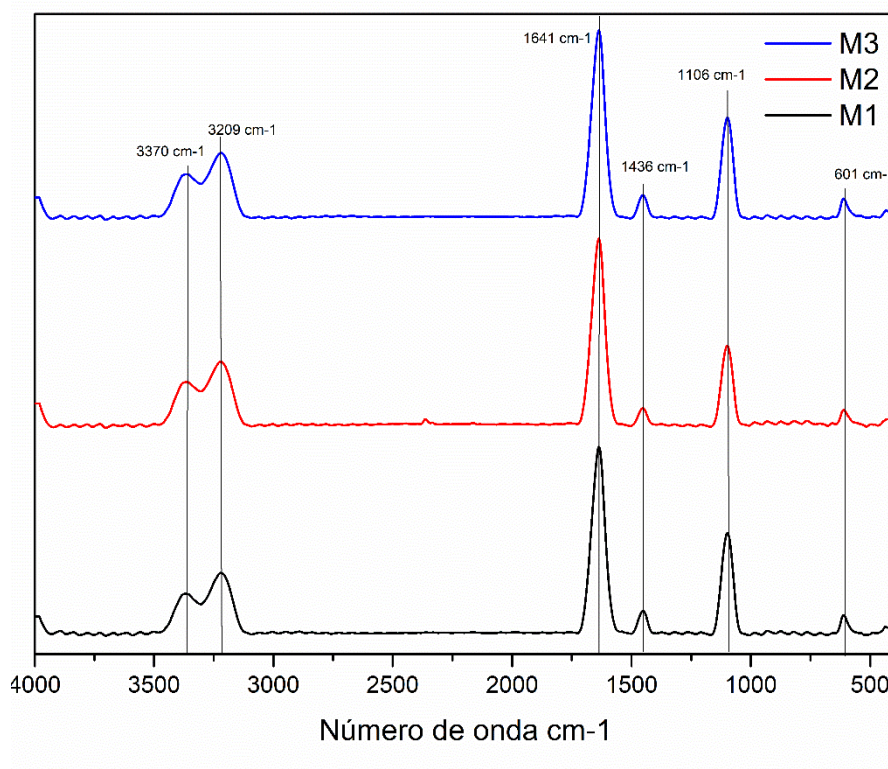
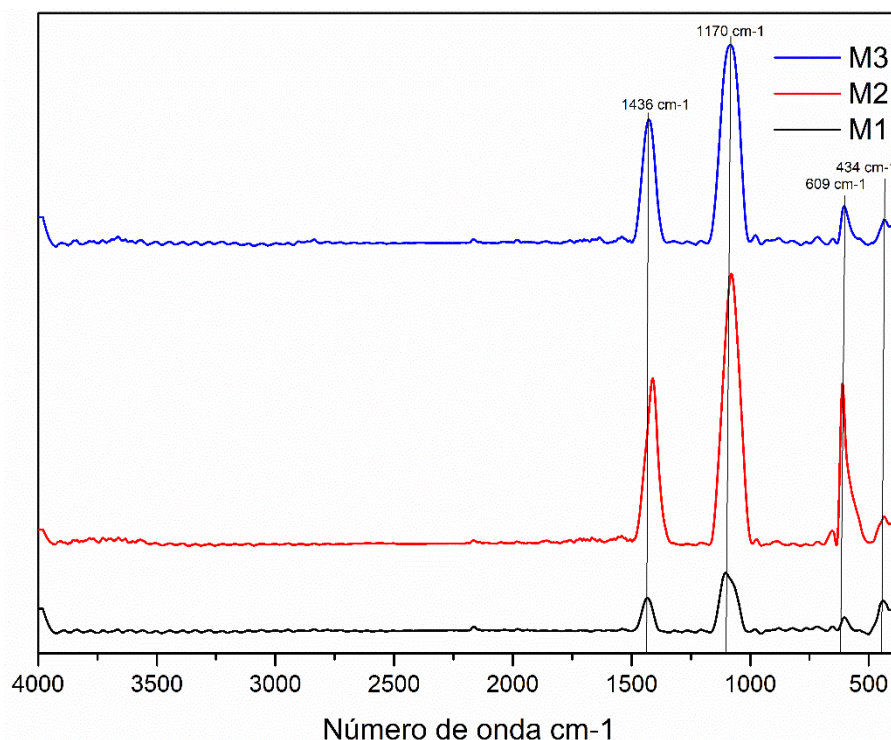


Figura 14. FTIR após secagem no processo de obtenção de TiO_2 .



Em ambas as figuras é possível observar que todas as amostras têm vibrações entre 400 e 610 cm^{-1} correspondentes a ligações fortes de Ti-O-Ti (Manikandan et al., 2021). Em 1106, 1170 e 1436 cm^{-1} é possível visualizar picos provenientes de ligações de Ti-O para todas as amostras (Abroudi & Keihan, 2020). Os picos localizados a 1641 cm^{-1} e entre 3209 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} (Figura 13) correspondem a grupos hidroxila H-O provenientes da água adsorvida na superfície das amostras (Manikandan et al., 2021). Nota-se que esses mesmos picos após o processo de secagem desaparecem, correspondendo a um processo de secagem eficiente.

5.1.4 Determinação de área superficial pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET)

Foi realizada a análise por BET das sínteses preliminares para avaliação da área superficial das amostras. Dentre elas, uma área superficial maior significa que há mais sítios ativos disponíveis para a interação entre os catalisadores e o meio. Isso aumenta a probabilidade de choques efetivos entre as moléculas envolvidas na reação, melhorando a eficiência da fotocatalise. Superfícies com maior área superficial também proporcionam mais oportunidades para a exposição à luz. Isso é particularmente importante na fotocatalise, onde a luz é necessária para ativar os

catalisadores. Resumindo, quanto mais área superficial estiver disponível para receber a luz, maior será a eficiência do processo fotocatalítico (Li et al., 2019; Raizada et al., 2019).

Portanto, para comparação torna-se importante conhecer as propriedades de superfície de amostras de referência de TiO_2 , como a atualmente chamada de P25 Aeroxide® da empresa Evonik, a qual apresenta uma área superficial de cerca de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Goulart et al., 2022).

Na Tabela 8 é possível observar os valores das áreas superfícies específicas analisadas para as amostras preliminares sintetizadas M1, M2 e M3 determinadas pela técnica de BET.

Tabela 8. Áreas de superfície específica das amostras dos testes preliminares, obtidas por BET.

Síntese	Área superficial (m^2/g)
M1	113,51
M2	6,62
M3	45,25

Nota-se que a amostra M1 possui uma área superficial muito maior que as amostras M2 e M3. Foi obtida uma área superficial 2 vezes maior que a amostra P25 comercializada atualmente, o que pode ser considerado um fator positivo.

O ajuste de pH influenciou diretamente o crescimento das partículas, refletido nas diferenças significativas de área superficial entre as amostras. Na amostra M1, em que o NH_4OH foi gotejado sobre o TiSO_4 , a área superficial foi muito maior ($113,51 \text{ m}^2/\text{g}$), indicando a formação de partículas menores e mais dispersas. Já na M2, com a ordem de adição inversa, ocorreu um crescimento mais acentuado das partículas, resultando em menor área superficial ($6,62 \text{ m}^2/\text{g}$). A M3 apresentou um valor intermediário ($45,25 \text{ m}^2/\text{g}$).

Isso mostra que a cinética de crescimento das partículas foi afetada pelo momento em que o ajuste de pH ocorreu. A diferença está ligada à taxa de nucleação e crescimento: quando o pH foi ajustado no momento mais adequado (após o gotejamento), houve maior nucleação e menor crescimento, favorecendo partículas menores e, portanto, maior área superficial. Portanto, conclui-se que a correção do pH pelo ajuste da estequiometria de reação mais adequada deve realmente ser realizada

após o término do gotejamento durante o processo de síntese para melhores resultados.

Na Tabela 9, pode-se observar o volume dos poros e seu tamanho obtido pela técnica de BJH.

Tabela 9. Distribuição do volume e tamanho dos poros das amostras, determinada pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Síntese	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho do poro (nm)
M1	0,141	2,12
M2	0,001	2,14
M3	0,118	3,05

Pela Tabela 9 nota-se que todas as amostras são classificadas como mesoporos (poros de 2-50 nm). As amostras M1 e M2 tendem a ser classificadas como microporos (poros menores que 2 nm) (Alvarez Acevedo et al., 2021).

Os volumes de poros para a amostra M1 e M3 são muito próximos, sendo um volume muito menor para a amostra M2. A atividade fotocatalítica tem tendência a aumentar conforme o aumento do tamanho do poro e o volume de poros (Liu et al., 2012).

5.1.5 Teste de atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do material obtido foi avaliada pela eficiência de degradação do modelo de poluente do corante azul de metileno. A descoloração do corante azul de metileno é observada pela diminuição da absorbância de cada amostra.

O teste com as luzes de radiação UVA teve duração de 180 minutos e ao fim do teste foi possível também notar visualmente que as amostras haviam degradado o modelo de poluente azul de metileno com a radiação, pois a solução resultante ficou transparente, sem o tom de azul do modelo de poluente.

A Tabela 10 apresenta as médias das medidas de concentração de absorbância em triplicata das amostras sintetizadas realizadas no espectrofotômetro, obtidas a cada meia hora durante 180 minutos, após as 24 h no escuro.

Tabela 10. Médias de concentração de absorvância, A, das amostras sintetizadas para o corante azul de metileno

Média inicial de absorvância do frasco AM: 0,900			
	M1	M2	M3
Após 2h de escuro			
A	0,824	0,841	0,821
30 min			
A	0,595	0,798	0,655
60 min			
A	0,371	0,721	0,506
90 min			
A	0,223	0,638	0,396
120 min			
A	0,125	0,566	0,318
150 min			
A	0,062	0,481	0,301
180 min			
A	0,000	0,425	0,250

Pode-se observar que para a amostra M1 a concentração final do corante azul de metileno é zero, mostrando a completa degradação do mesmo em 180 min. Para as amostras M2 e M3 não foram obtidos os mesmos resultados, não ocorrendo a degradação completa do AM em 180 min de ensaio. As condições mostram que a amostra M3 degradou ainda mais rapidamente que a amostra M2. A Tabela 11 mostra os valores de eficiência de degradação das amostras sintetizadas, para os testes de atividade fotocatalítica realizados a partir dos dados da Tabela 10.

Tabela 11. Eficiência de degradação para as amostras preliminares sintetizadas para o corante azul de metileno.

Síntese	Eficiência de degradação (%)
M1	100
M2	49,5

M3	69,12
----	-------

Nota-se que a eficiência de degradação entre as amostras foi claramente melhor para a amostra M1, com 100 % de degradação do corante AM. A amostra M2 teve a menor eficiência de degradação e a amostra M3 também não atingiu o objetivo definido para ser considerado um bom resultado fotocatalítico. Com base na comparação com as amostras comercializadas (P25 Evonik), o ideal é chegar em 100% de eficiência de degradação em 90 min.

Portanto, com os resultados dos testes preliminares no ensaio de fotocatalise tem-se que a melhor rota de síntese foi a M1 com o NH_4OH gotejado ao TiOSO_4 onde a amostra atingiu 100 % de degradação. O mesmo processo de síntese com a ordem inversa de adição (M2) não teve resultados satisfatórios, portanto a ordem de adição não será escolhida no planejamento experimental. A amostra M3 também não obteve resultados tão bons quanto M1 (69,12 % comparado a 100 %, respectivamente) onde a ordem de adição foi a mesma que foi usada em M1, porém a estequiometria foi de 5:1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{TiOSO}_4$) desde o início da reação, enquanto M1 chegou em 5:1, com a correção da estequiometria em 2 mols ao fim da agitação final para formação do material particulado.

Tendo em consideração estes resultados preliminares, concluiu-se que o ideal é gotejar o NH_4OH ao TiOSO_4 e realizar correção da estequiometria ao fim da agitação, para se obterem os melhores resultados fotocatalíticos. Relacionando com a técnica de BET/BJH realizada, confirma-se que a amostra com maior área superficial e maior volume de poros tem uma maior atividade fotocatalítica (M1).

Após as primeiras condições de sínteses preliminares, foram realizadas novas sínteses variando a temperatura e o tempo de gotejamento (Tabela 2). Para avaliar o desempenho das amostras M4, M5, M6, M7 e M8 foi realizado o teste de atividade fotocatalítica com o modelo de poluente azul de metileno durante 180 minutos. Na Tabela 12 pode-se observar os resultados de eficiência de degradação para cada síntese.

Tabela 12. Eficiência de degradação, após 180 min de ensaio para as segundas condições de amostras sintetizadas

Síntese	Eficiência de degradação (%)
---------	------------------------------

M4	4
M5	4
M6	30
M7	7

Nota-se pela Tabela 12 que a eficiência de degradação das amostras não atingiu o objetivo em 180 min de radiação. Portanto, o melhor resultado continua sendo a síntese M1.

Uma terceira condição de sínteses foi realizada (Tabela 3) variando o meio da solução dos reagentes (etanol, acetona, MEG e álcool isopropílico). Porém, os resultados de degradação foram nulos.

Portanto, a síntese com melhor resultado em 180 minutos foi a síntese M1. Desta forma, esta amostra foi testada utilizando 0,01 e 0,1 g de M1 em 50 mL de solução do fármaco paracetamol em 180 minutos de radiação. Para a amostra com 0,1 g de M1 obteve-se 100 % de degradação do poluente e para a amostra com 0,01 g obteve-se 20 % de degradação.

Um dos objetivos do estudo foi utilizar a menor quantidade possível de catalisador (M1) para garantir um processo com custos mais viáveis. Observa-se que para o catalisador comercializado atualmente (P25 Evonik) com 0,005 g em 180 min já ocorre a degradação. O objetivo é utilizar apenas 0,01 g de catalisador (M1) com uma maior percentagem de eficiência. Portanto, foi necessário realizar um tratamento térmico a 550 °C utilizando o menor tempo possível como descrito na Tabela 4.

Na Tabela 13 tem-se os resultados de eficiência de degradação frente ao fármaco paracetamol para a amostra M1 tratada termicamente após os 180 minutos de ensaio.

Tabela 13. Eficiência de degradação do paracetamol para a amostra M1 tratada termicamente, para diferentes tempos de ensaio.

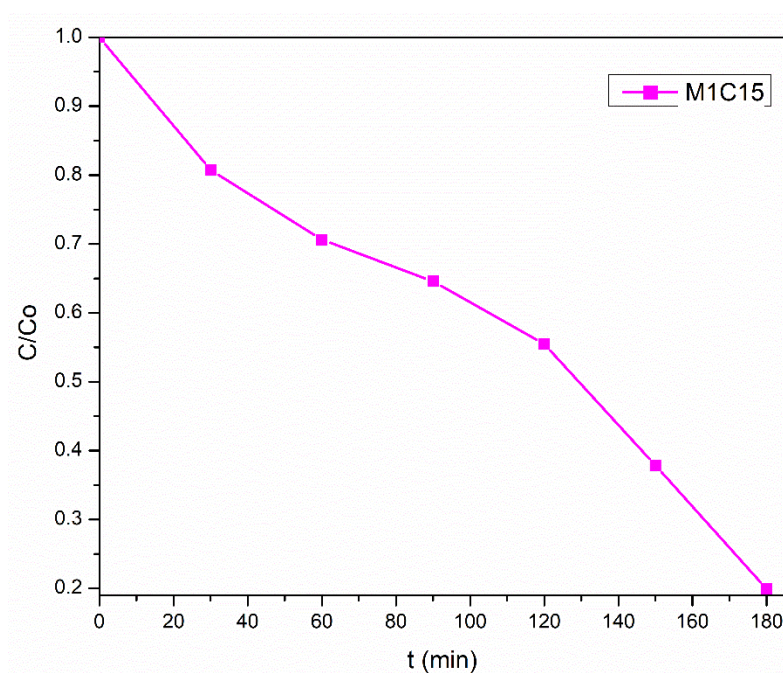
Síntese	Tratamento térmico (min)	Eficiência de degradação (%)
M1C5	5	5
M1C10	10	6
M1C15	15	80

M1C20	20	80
-------	----	----

Nota-se pela Tabela 13 que o tempo ideal para o tratamento térmico a 550 °C é de 15 minutos (M1C15) pois se obteve o mesmo resultado para o ciclo de 20 minutos com um menor gasto energético. Para essa amostra foi possível chegar a 80% de eficiência fotocatalítica para o fármaco paracetamol em 180 minutos. Antes do tratamento térmico a eficiência fotocatalítica foi de 20%.

Na Figura 15 é possível observar graficamente os resultados do teste de atividade fotocatalítica a cada 30 minutos, até se atingir um total de 180 minutos, da amostra M1C15 sob as curvas C/C_0 versus tempo, para o fármaco paracetamol.

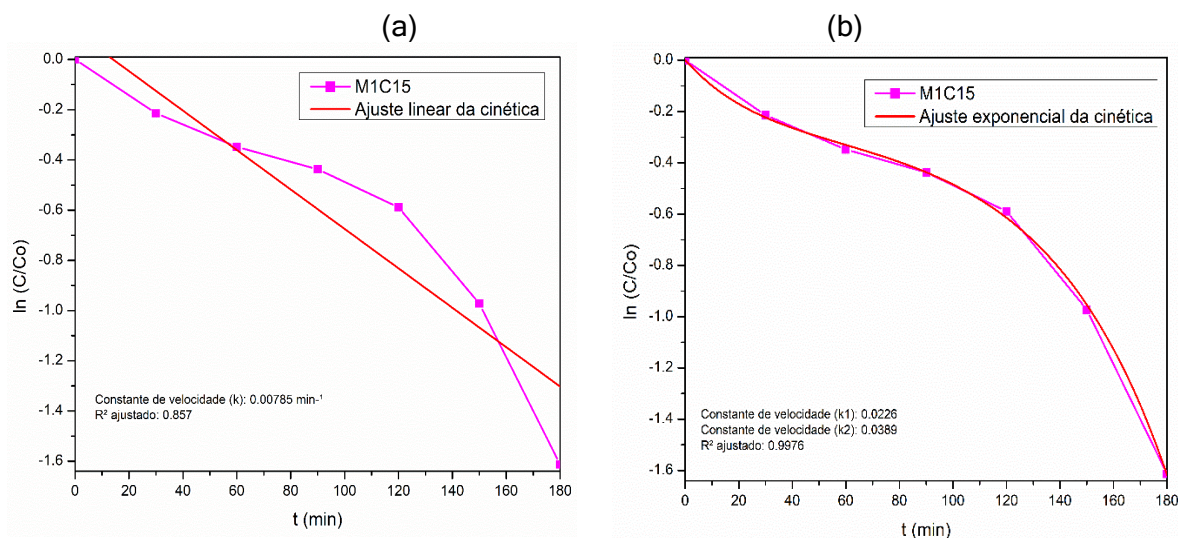
Figura 15. Atividade fotocatalítica da amostra M1C15 para o fármaco paracetamol.



Nota-se que para a amostra M1C15 a concentração inicial da solução do poluente paracetamol inicia próximo de 0,4 e ao final dos 180 minutos de radiação está bem próxima de 0. Pode-se concluir a quase completa degradação total do mesmo (80%).

O estudo da cinética na fotocatalise de degradação também foi realizado, uma vez que se considera ser essencial para entender a velocidade e os mecanismos da reação. A Figura 16 mostra os gráficos $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação UVA, para a cinética de degradação do fármaco paracetamol da amostra M1C15.

Figura 16. Gráfico da cinética de degradação da amostra M1C15 para o fármaco paracetamol para pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b).



A cinética da degradação do poluente utilizando o material M1C15 foi avaliada inicialmente pelo modelo de pseudo-primeira ordem, porém nota-se pela Figura 16 (a) que o R^2 foi de 0,857, um ajuste não adequado para cinética (1).

Foi utilizado então o modelo de pseudo-segunda ordem, que resultou em R^2 ajustado de 0,9976. A linha vermelha indica o ajuste linear da cinética pelo método dos mínimos quadrados. Determinou-se duas constantes de velocidade $k_1 = 0,0226 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,0389$. Essas constantes indicam duas fases de decaimento com diferentes velocidades, sendo a segunda mais rápida (120 a 180 minutos).

O ajuste pelo modelo de segunda ordem pode ser atribuído a fenômenos limitantes típicos da fotocatalise heterogênea, como a redução da concentração do substrato, a saturação da superfície do catalisador, a formação de subprodutos e a recombinação de pares elétron-lacuna.

Observa-se que os pontos iniciais da reação apresentam maior aderência ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, quando a disponibilidade de sítios ativos e a concentração do poluente são elevadas. Em tempos mais longos, a cinética tende a desviar do modelo ideal, refletindo limitações difusionais e efeitos secundários que reduzem a taxa global de degradação (Zhu et al., 2022).

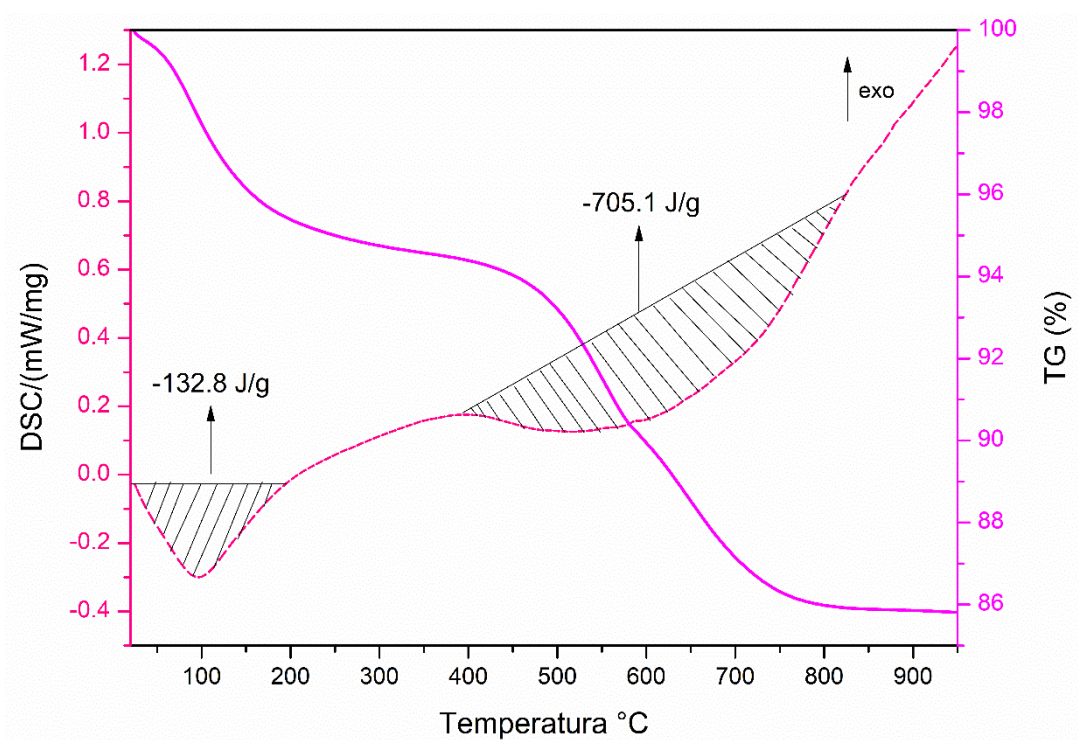
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE SÍNTESE

Para a melhor condição de síntese com a maior eficiência de degradação (M1) foram realizados ensaios de caracterização para entender melhor suas propriedades estruturais, físicas e químicas.

5.2.1 Comportamento térmico por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)

Na Figura 17 apresenta-se o gráfico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG), que permite avaliar as reações e a perda de massa em função da temperatura de aquecimento do material. Essa análise é essencial para entender o comportamento térmico da amostra estudada.

Figura 17. Gráficos das análises térmicas da amostra M1C15, sendo a TG linha a cheio e a DSC a tracejado.



7 Observa-se um pico endotérmico evidente na curva de DSC da amostra desde o início do ensaio até os 190 °C, que envolve uma entalpia de -132,8 J/g, relacionada com a perda de água absorvida e adsorvida nas superfícies das nanopartículas sintetizadas (Birhan et al., 2022; Moussa et al., 2022).

Pode-se notar também um pico endotérmico sensivelmente entre 400 e 820 °C, com entalpia de -705,1 J/g, que corresponde a uma transformação intensa com absorção de uma grande quantidade de calor. Este pico é tipicamente atribuído à

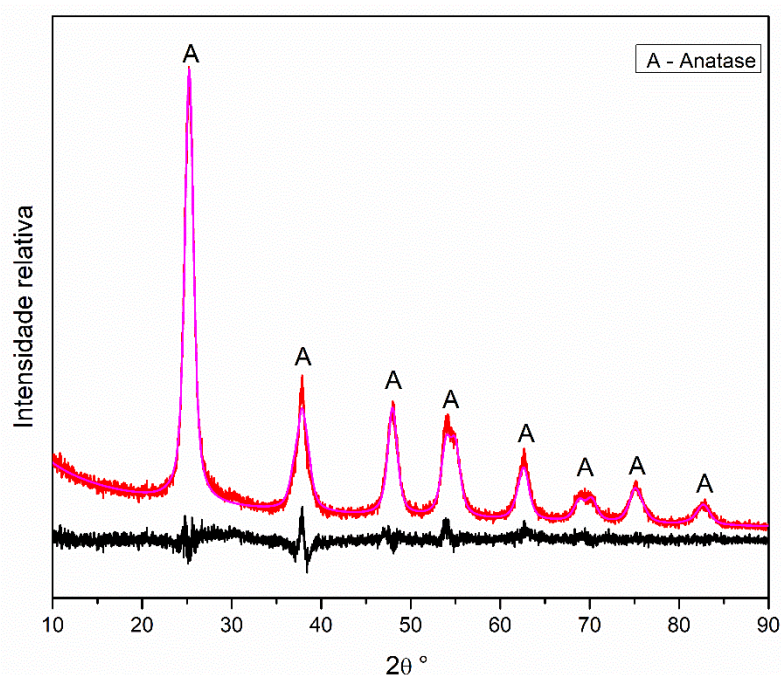
cristalização da fase anatásio-rutilo (Moussa et al., 2022; Tian et al., 2022).

A curva rosa contínua (TG) demonstra uma perda de massa total de cerca de 14%, em que 5% dessa perda de massa inicial ocorre até cerca dos 190 °C e que corresponde à saída de água residual da amostra, já identificada na curva da DSC. Os restantes 9% são correspondentes à remoção de grupos hidroxila ligados à estrutura e precursora da cristalização da nova fase (Rebollo et al., 2024).

5.2.2 Determinação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX)

Na Figura 18 tem-se a difração de raios X obtida na amostra com a melhor condição de síntese entre os ensaios preliminares (M1C15).

Figura 18. DRX da amostra de melhor condição entre as sínteses realizadas (M1C15).



Pode-se notar na Figura 18 que a amostra tem uma estrutura cristalina bem definida, tendo-se identificado 100% da fase cristalina anatásio, TiO₂ (cartão PDF n° 00-004-0477). Para esta amostra obteve-se a fase anatásio nos ângulos representados em 2θ para 25,22, 38,13, 47,78, 54,03, 62,64, 69,37, 75,35 e 82,72°. Com o programa TOPAS foi possível visualizar os valores de tamanho mínimo e máximo de cristalito, 11,2 e 14,1 nm respectivamente. O ajuste pelo refinamento de

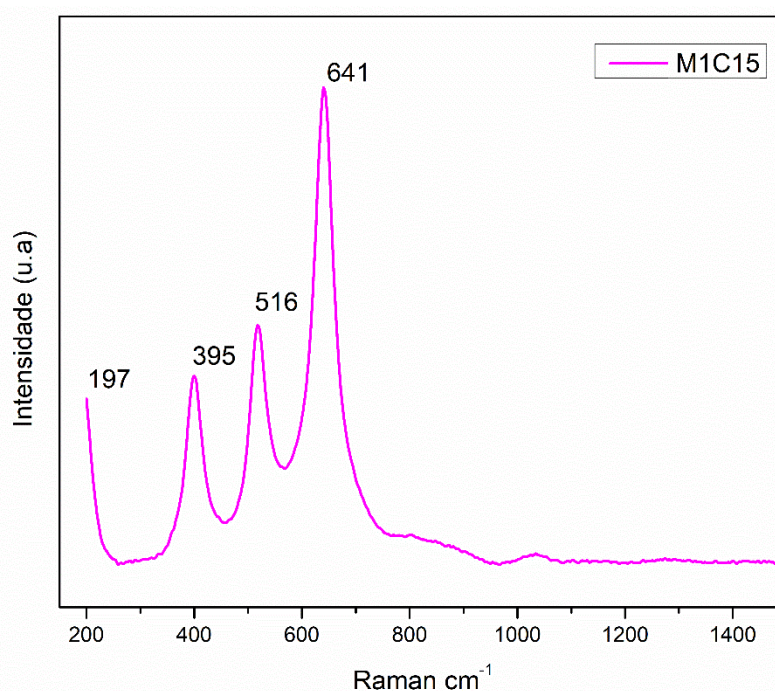
Rietveld visto em rosa na figura foi eficiente, ajustando a estrutura cristalina no difratograma. O erro representado pela cor preta foi mínimo, mostrando resultados confiáveis na análise.

Em muitos estudos, cristalitos entre 10 e 20 nm são considerados ideais para aplicações fotocatalíticas (Alamdari et al., 2020) (Villamayor et al., 2023). Cristalitos menores significam partículas menores, que expõem uma maior área superficial por unidade de massa, o que é considerado um melhor resultado para os efeitos fotocatalíticos (Wei et al., 2019).

5.2.3 Determinação da estrutura por espectroscopia Raman

Pela Figura 19 é possível visualizar a análise da amostra M1C15 pela espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman é analisada no deslocamento Raman, variando de 150 cm^{-1} a 1500 cm^{-1}

Figura 19. Resultado da espectroscopia Raman para a amostra M1C15.



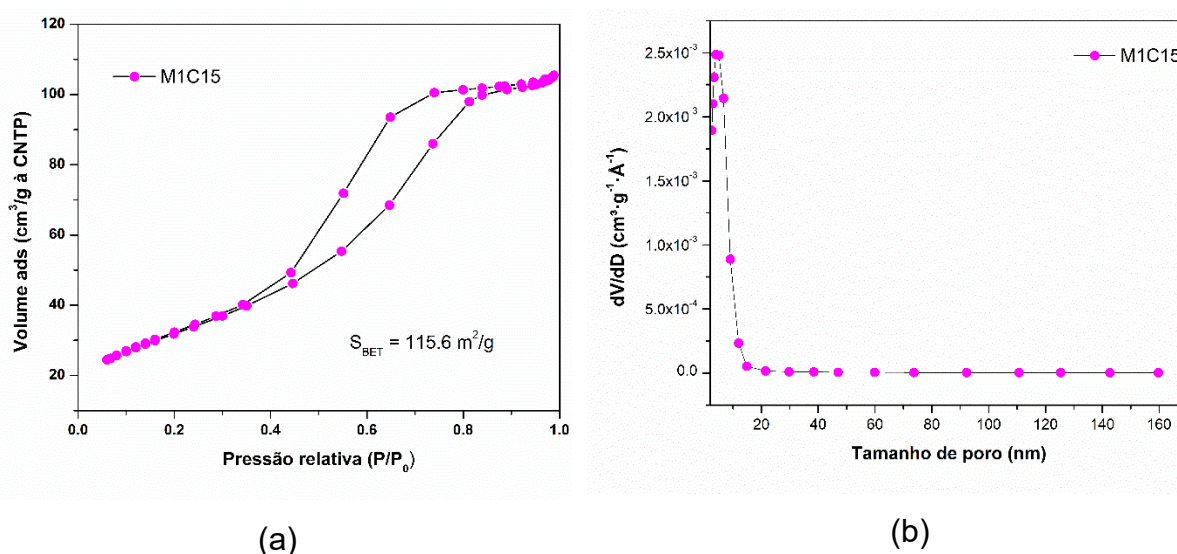
Observa-se na Figura 19 bandas bem definidas em 197, 395, 516 e 641 cm^{-1} , que quando comparados com estudos sobre o assunto confirmam a presença das ligações características da fase anatásio do TiO_2 (Balsamo et al., 2022). As bandas encontradas também foram confirmadas pelo banco de dados utilizado pela curva de

referência da fase anatásio TiO_2 (AP Factory (532)) não ocorrendo deslocamento da banda principal da fase.

5.2.4 Análise de área superficial e porosidade pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

A análise de BET/BJH já havia sido realizada para a amostra M1 nos testes de sínteses preliminares antes do tratamento térmico. O novo teste foi realizado após o tratamento térmico (M1C15) para visualizar se houve mudanças no comportamento da área específica, volume e tamanho de poros da amostra. Na Figura 20 é possível visualizar os resultados obtidos na análise pelo método BET.

Figura 20. Isoterma de fisiossorção a 77 K e área superficial específica calculada pelo método BET (a). Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (b).



Analisando a isoterma de adsorção e dessorção da amostra M1C15, Figura 20 (a), é possível correlacioná-la com uma isoterma IUPAC do Tipo IVa, característica de material mesoporoso, com histerese bem evidente semelhante à do tipo H2 (que está associada a materiais com isotermas que possuem um gargalo estreito e um corpo mais largo). Este tipo de histerese é caracterizado por uma curva de dessorção quase vertical z (Sotomayor et al., 2018; Thommes et al., 2015). Esse comportamento é considerado também essencial para fotocatalíse, uma vez que os materiais mesoporos contêm mais sítios ativos disponíveis para as reações acontecerem, histereses tipo H2 têm tendência a reter moléculas por mais tempo dentro do poro, o

que pode aumentar o contato com os sítios fotocatalíticos (H. Zhao et al., 2021).

Por outro lado, o gráfico de distribuição do tamanho de poros pelo método BJH, Figura 20 (b), mostra um perfil de poros bem definidos, com tamanho inferior a 20 nm, típico deste tipo de materiais.

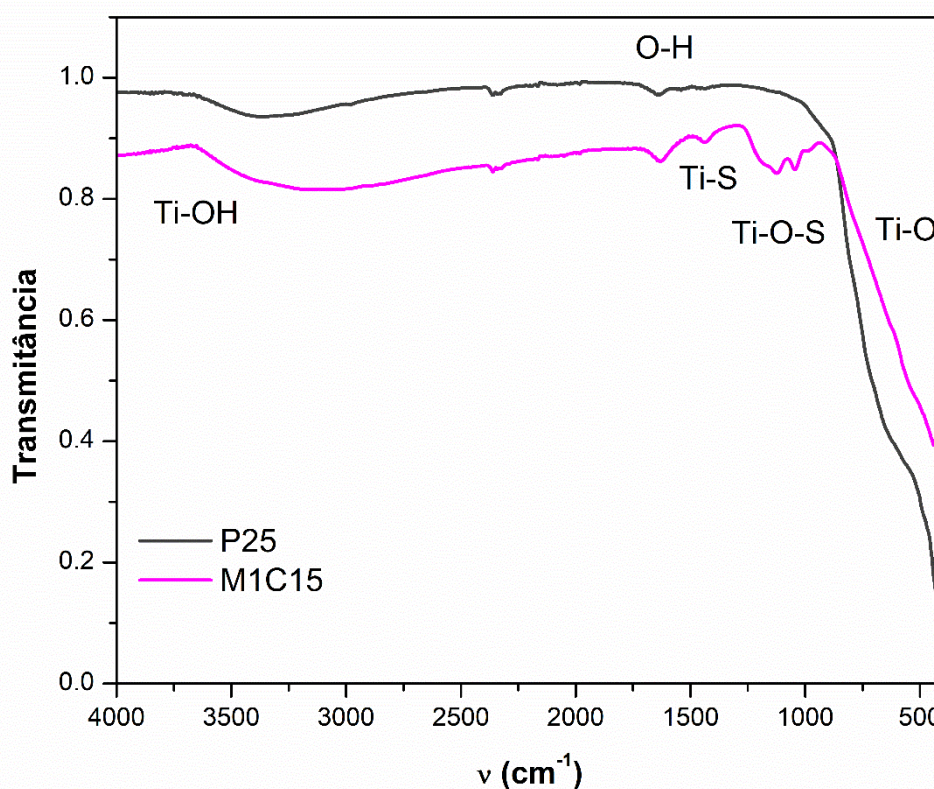
O tratamento térmico pode aumentar ou reduzir a área superficial e modificar o volume e tamanho dos poros (Shin et al., 2021). Observa-se na Figura 20 (a) que nesse caso não houve grandes mudanças nos valores, a amostra antes do tratamento térmico tinha um valor de 113,51 m²/g e após 115,6 m²/g, apenas um ligeiro aumento do valor da área superficial.

Como já citado na análise anterior, nas sínteses preliminares, esse resultado é um resultado que indicia eficiência fotocatalítica, pois quando maior a área superficial, maior será a eficiência do processo, pois as reações fotocatalíticas acontecem na superfície do material. Os resultados obtidos permitem também concluir que o material manteve estabilidade nas suas propriedades, mesmo após o tratamento térmico.

5.2.5 Análise de grupos funcionais por infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia do infravermelho detecta transições vibracionais que representam as ligações químicas, sendo normalmente usada para a caracterização de grupos funcionais em materiais. Os espectros da Figura 21 destacam os estiramentos dos fotocatalisadores M1C15 e P25 (TiO₂ comercial).

Figura 21. FTIR da amostra M1C15 comparada ao TiO₂ comercial.



Nota-se que nas regiões de baixa frequência entre 400 cm^{-1} e 780 cm^{-1} tem-se bandas referentes ao estiramento das ligações Ti-O-Ti (Patel et al., 2021; Reyes-Tesillo et al., 2025). Por volta dos 1636 cm^{-1} na amostra M1C15 e também no P25 tem-se ligações O-H representando moléculas de água ligadas à superfície e confirmando a presença de água adsorvida na superfície do material. Em 3800 cm^{-1} para M1C15 foram encontradas ligações Ti-OH (Litke et al., 2019). Além de um maior conteúdo de hidroxilas superficiais, o M1C15 possui bandas inexistentes no P25, as quais estão compreendidas na região de $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ e outra em 1438 cm^{-1} . A faixa entre $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ refere-se à excitação das ligações Ti-O-S, enquanto a ligação Ti-S é a responsável pelo estiramento em 1438 cm^{-1} (Arunmetha et al., 2021; Kalampaliki et al., 2021).

5.2.6 Determinação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)

As Figuras 22 e 23 apresentam as imagens do MEV ampliadas em 1500 e 3500x respectivamente.

Figura 22. MEV da amostra M1C15 ampliado em 1500x.

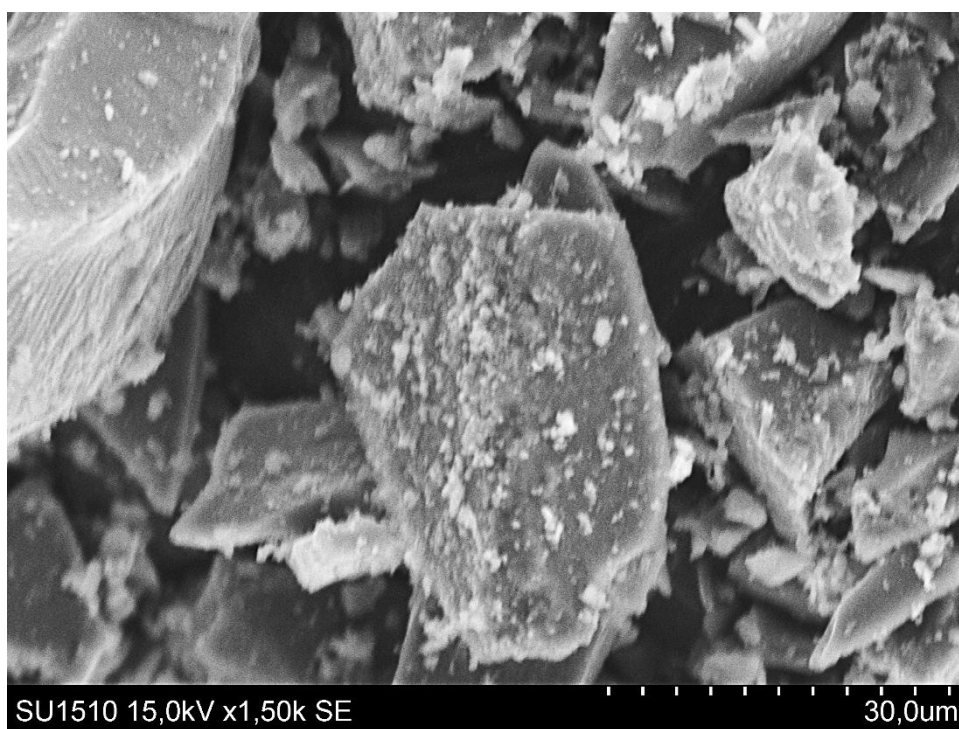
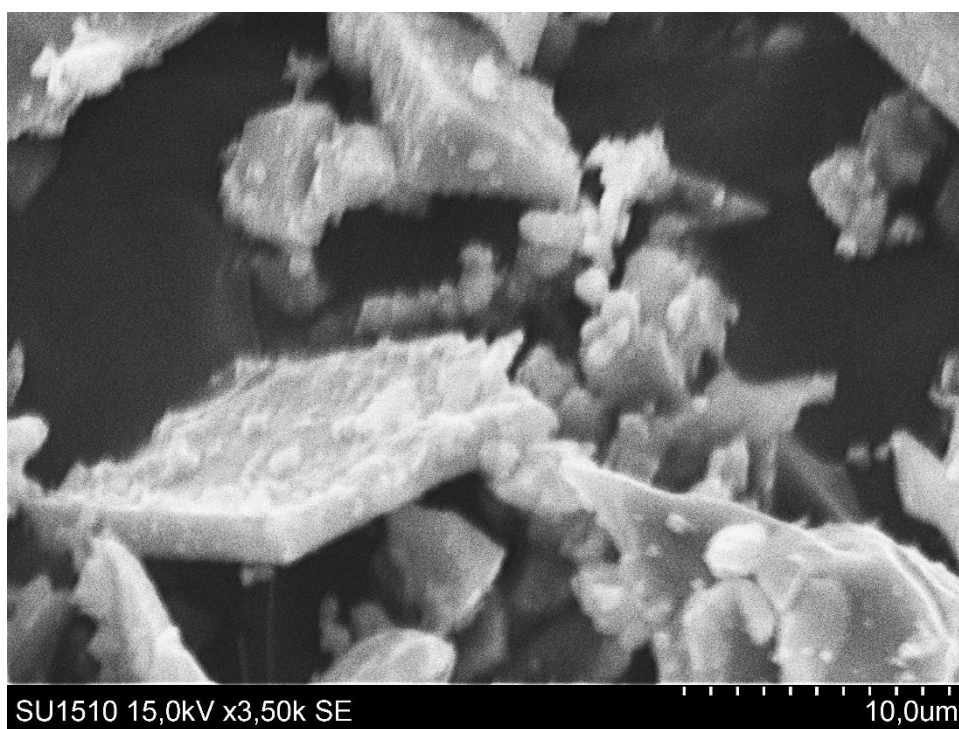


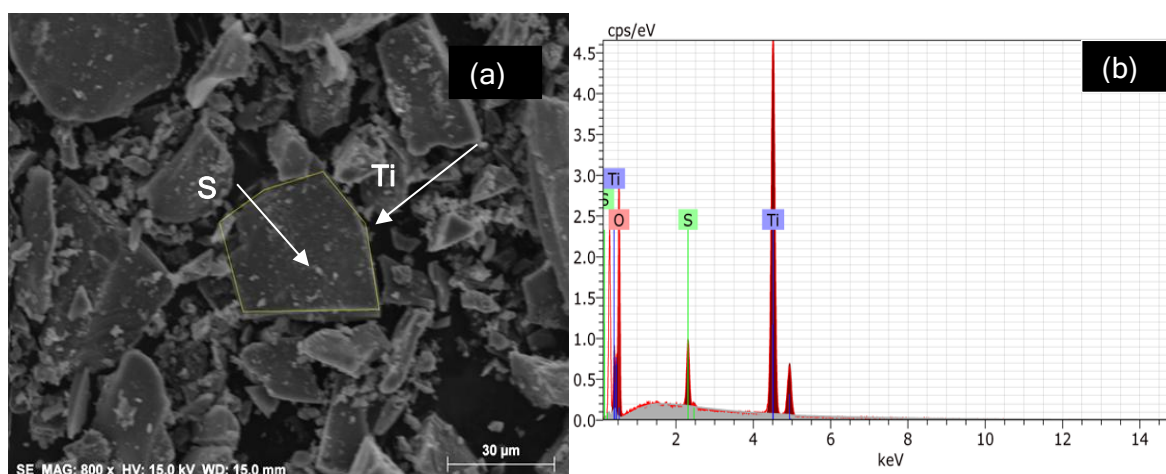
Figura 23. MEV da amostra M1C15 ampliado em 3500x.



As Figuras 22 e 23 mostram várias partículas primárias de TiO_2 (Krzosa et al., 2023). As partículas estão relativamente isoladas umas das outras, de geometria bem definida e de forma mais ou menos lamelar e angulosas (muitas delas de dimensão nanométrica), formando por vezes alguns aglomerados, assim como no TiO_2 comercial (P25) e em amostras similares. Esta situação é comum em materiais onde foram realizados tratamentos térmicos (Krzosa et al., 2023).

Foi realizada uma análise elementar por EDS para confirmação dos elementos presentes nas partículas para a amostra M1C15. A Figura 24 (a) e (b) apresenta o MEV com delimitação de grãos e os espectros de EDS obtidos, respectivamente.

Figura 24. MEV com delimitações dos grãos (a) e espectros de EDS (b) para a amostra M1C15.



Correlacionando a Figura 24 (a) e (b) é possível visualizar que a presença de partículas de menor dimensão, por vezes nas superfícies das partículas de titânio é correspondente ao elemento enxofre. A Tabela 14 mostra os elementos químicos detetados e suas porcentagens.

Tabela 14. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a amostra M1C15

Elemento	% elementar
Oxigênio (O)	38,93

Enxofre (S)	2,82
Titânio (Ti)	58,25

A amostra em forma geral mostra uma percentagem grande de titânio e oxigênio e uma pequena parcela elementar de enxofre, demonstrando bons resultados e uma reduzida contaminação (baixo valor de S), que era um dos objetivos da síntese deste material para a fotocatalise.

5.2.7 Determinação da absorvância e energia de band gap por espectroscopia de refletância difusa (DRS)

Na Figura 25 são observados os espectros de refletância difusa da amostra M1C15 e do TiO_2 comercial mais usado da literatura, o P25. A amostra M1C15 possui absorção na região visível do espectro eletromagnético, visualmente percebida pela sua coloração amarela na Figura 26.

Figura 25. Espectros de refletância difusa da amostra M1C15 comparada ao P25 (TiO_2 comercial).

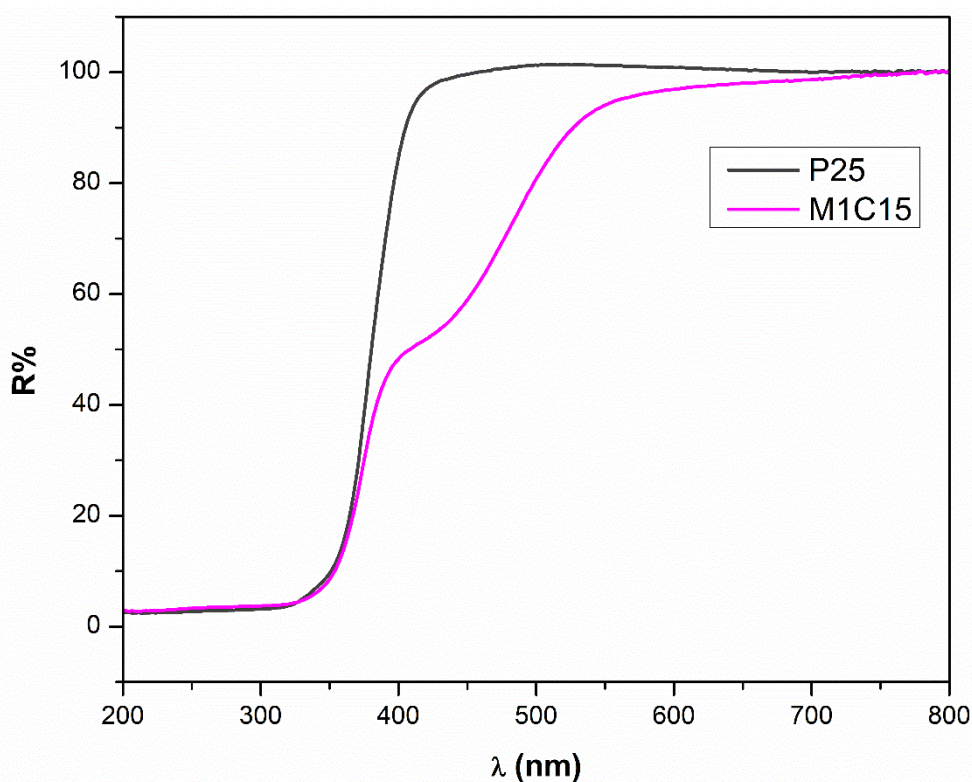


Figura 26. Imagem da amostra M1C15 após o tratamento térmico com evidência em

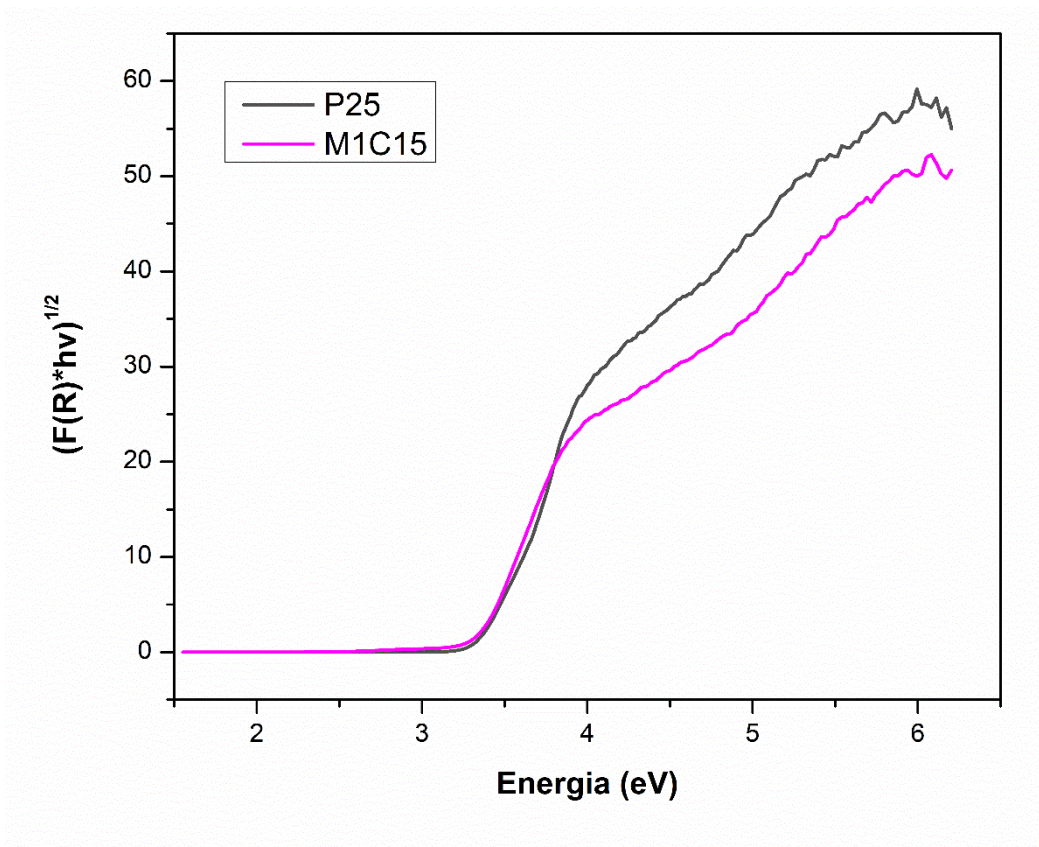
sua coloração.



Nota-se na Figura 25 que o P25 praticamente deixa de absorver após 400 nm, a amostra M1C15 continua apresentando uma banda de absorção que vai até 600 nm. Essa banda corresponde às regiões azul, verde e parte do vermelho do espectro visível. Se essas faixas de comprimento de onda estão sendo absorvidas, então a luz refletida ou transmitida será composta predominantemente pelas frequências que não foram absorvidas — neste caso, tons de amarelo a vermelho (Wang et al., 2025). Como a absorção se estende até aproximadamente 600 nm (que já é próxima do laranja), a parte que resta visível está centrada nas cores amarela e vermelho-claro,

sendo o amarelo a cor dominante e perceptível ao olho humano (Das et al., 2025). A Figura 27 apresenta os valores de band gap para a amostra estudada.

Figura 27. Band gap da amostra M1C15 comparada com o P25 (TiO₂ comercial).



Os valores de energia de band gap calculados usando o Tauc Plot (Figura 27) para P25 e M1C15 são semelhantes, 3.2 eV, que corresponde à energia de um fóton com comprimento de onda de aproximadamente 387 nm, que é característico desse tipo de óxido (Saleh & Rzajj, 2025). Quer dizer que a amostra precisa absorver fótons com energia de pelo menos 3,2 elétron-volts (eV) para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron/lacuna, que são os agentes ativos e participam de reações de oxidação e redução na superfície do semicondutor (Zhang et al., 2019).

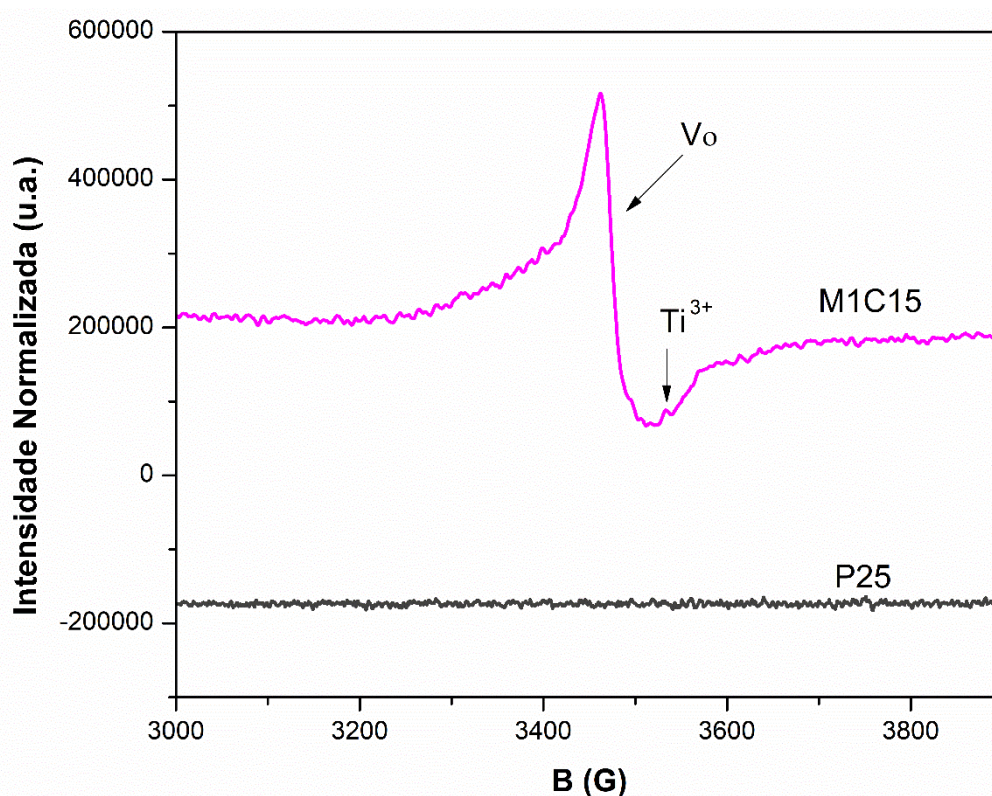
Porém, como citado anteriormente a amostra M1C15 ainda possui absorção na região visível do espectro eletromagnético, portanto o comportamento da amostra sugere a formação de espécies ativas nessa faixa de radiação, que poderiam estar em baixa concentração ou em estado desordenado, que técnicas não muito sensíveis, tais como o DRX, são incapazes de detectar. Por esse motivo, as amostras sólidas foram posteriormente submetidas a ensaios de espectroscopia de ressonância

paramagnética eletrônica (EPR, do inglês *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*).

5.2.8 Determinação das propriedades magnéticas por ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A Figura 28 mostra a análise da amostra M1C15 comparada com a amostra de TiO₂ P25 para a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Figura 28. EPR da amostra M1C15 comparada com a P25 (TiO₂ comercial).



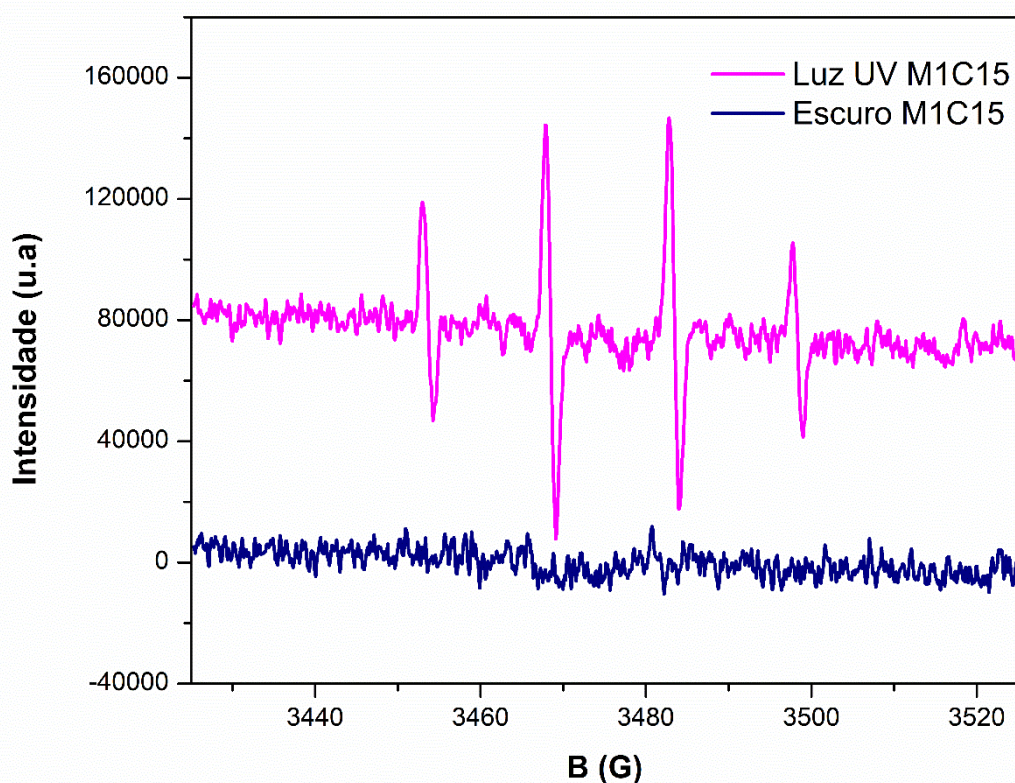
A EPR é uma espectroscopia bastante sensível aos compostos paramagnéticos, radicais ou defeitos em sólidos, o que a torna uma técnica pertinente para investigar estruturalmente fotocatalisadores heterogêneos (Balena Filho et al., 2022; Balena Filho et al., 2021). Nota-se pelos espectros da Figura 28 que somente o M1C15 apresenta linhas de transição. Os sinais presentes no espectro da amostra M1C15 possuem os fatores $G \sim 2.00$ e 1.97 , destacados na figura, referentes a vacâncias de oxigênio (V_o , vacâncias de oxigênio são defeitos na estrutura cristalina em que falta um átomo de oxigênio) e Ti^{3+} (significa titânio no estado de oxidação +3)

(Howe & Grätzel, 1985). O fator G é uma constante que caracteriza o tipo de centro paramagnético presente no material e espécies paramagnéticas têm elétrons desemparelhados (como vacâncias, radicais livres, íons em determinados estados de oxidação). Vacâncias de oxigênio V_o e íons Ti^{3+} criam níveis energéticos dentro da banda proibida, que servem como “armadilhas” para elétrons. Isso retarda a recombinação elétron–buraco, aumentando a separação de cargas, o que é melhor para o efeito fotocatalítico (Leube et al., 2021; Vorobiev, 2023).

Outro detalhe apresentado na Figura 28 é que o sinal referente às vacâncias em M1C15 possui um perfil de linha do tipo dyssoniano, que é característico de sistemas condutores à base de titânio contendo enxofre, como o TiS_2 (que possui coloração amarela) (Abi Younes et al., 2022; Yu et al., 2009), comprovando as ligações Ti-S encontradas na análise de FTIR e a presença de enxofre identificada no EDS. Levando isso em consideração, junto com a coloração amarelada da Figura 21, confirma-se que durante a síntese formaram-se espécies Ti-S que estão associadas à formação dos centros paramagnéticos na estrutura do semicondutor detectados por EPR. O conteúdo de enxofre presente na amostra favorece a absorção na região visível, o material passa a absorver fótons de menor energia (maior comprimento de onda), que estão nesta faixa.

Foi realizada a análise de armadilha de spin empregando DMPO como reagente capturador de radical. Na Figura 29 pode-se observar espectros de EPR utilizando a metodologia para a amostra M1C15, no escuro e sob radiação UV (2 min).

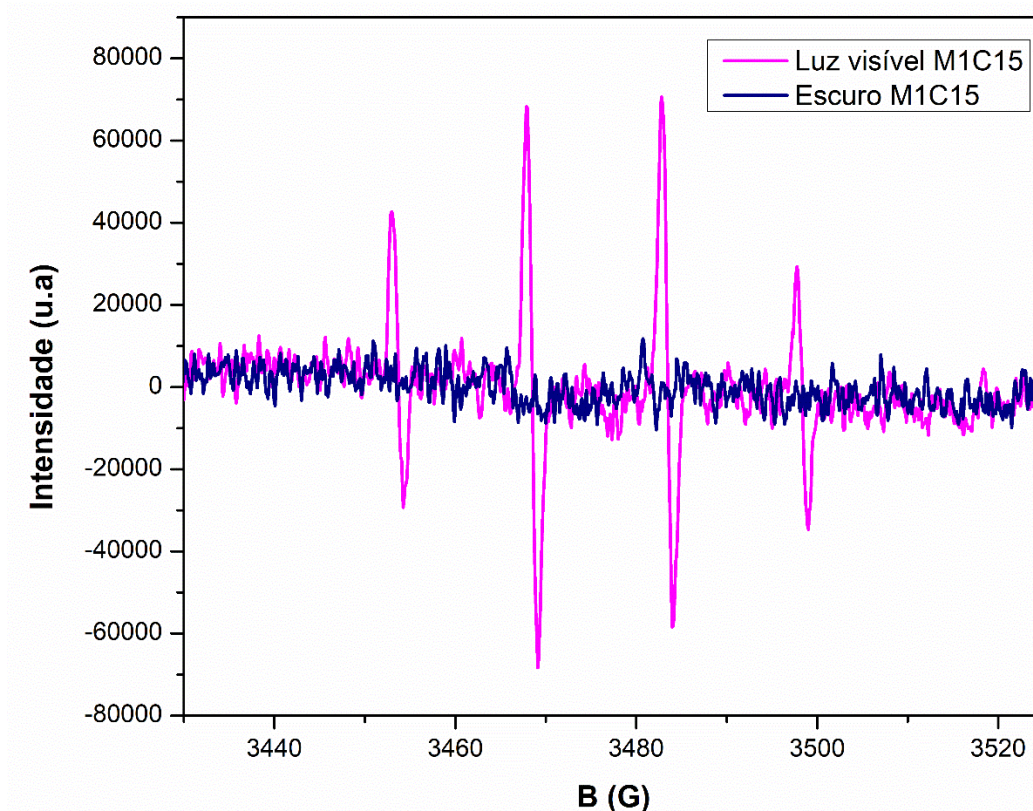
Figura 29. Espectros de EPR utilizando a metodologia de armadilha de spin para M1C15, no escuro e sob radiação UV (2 min).



A Figura 29 revela que quando a amostra M1C15 é submetida à radiação UV, há a detecção de linhas de transição ressonante num perfil de intensidade de 1:2:2:1, com parâmetros de hiperfina de $a_N = a_H \sim 14,9$ G, característico da formação da reação do DMPO com radicais $\bullet\text{OH}$ (Buettner, 1987; Filho, Bruziquesi, et al., 2021; Filho et al., 2023). Isso sugere que tais espécies são as principais responsáveis pela degradação do princípio ativo do paracetamol em meio aquoso pelo M1C15.

Combinando com os resultados de DRS e EPR, também foi realizada a análise de armadilha de spin empregando DMPO como reagente capturador de radical, para a amostra M1C15 na luz visível. Na Figura 30 pode-se observar espectros de EPR utilizando a metodologia no escuro e sob radiação visível (2 min).

Figura 30. Espectros de EPR utilizando a metodologia de armadilha de spin para M1C15, no escuro e sob radiação visível (2 min).

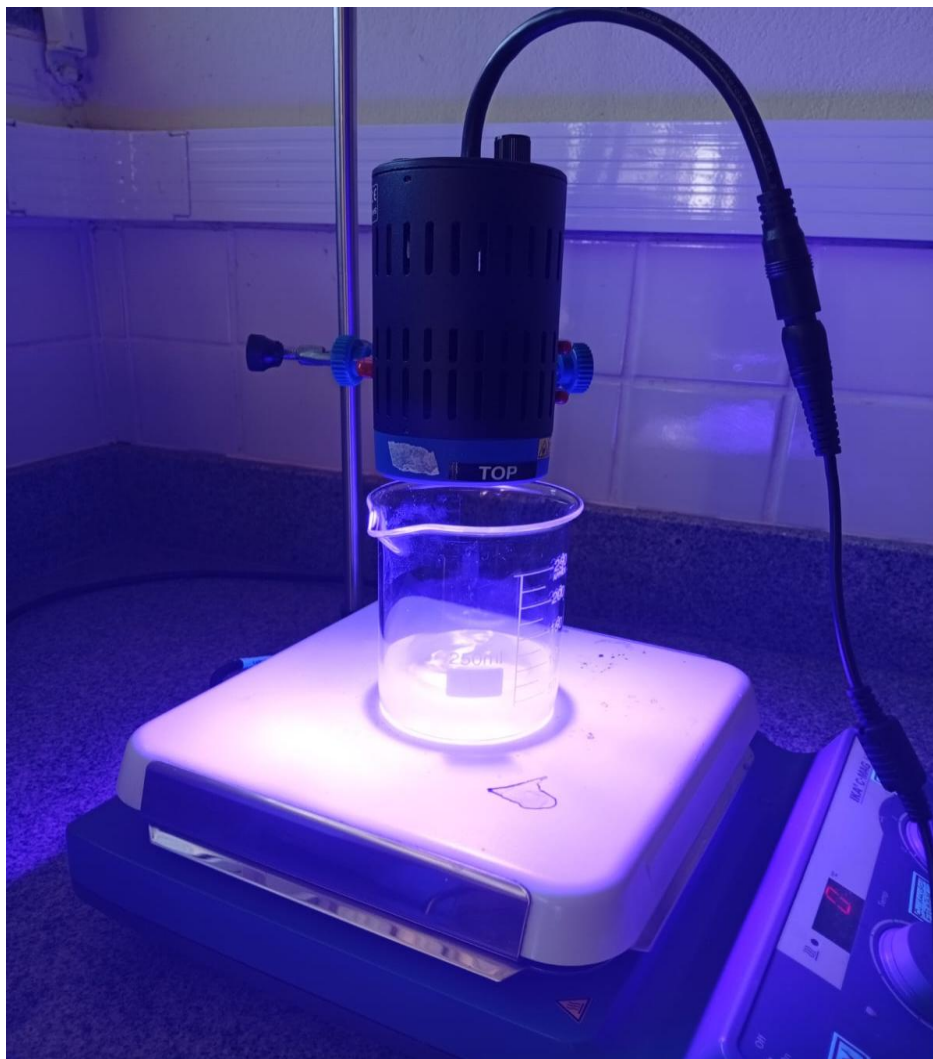


Observa-se na Figura 30 uma semelhança com a Figura 29, o mesmo perfil de intensidade de 1:2:2:1 é observado, com parâmetros de hiperfina de $a_N = a_H \sim 14,9$ G, característico da formação da reação do DMPO com radicais $\bullet\text{OH}$. Portanto, a figura confirma a ocorrência de padrões de atividade fotocatalítica significativos na presença de luz visível, embora em menor intensidade.

5.2.9 Teste de atividade fotocatalítica sob luz visível

Conforme os resultados de DRS e EPR, foi percebida a necessidade da realização do teste de atividade fotocatalítica sob luz visível (Figura 31).

Figura 31. Realização do teste de atividade fotocatalítica sob luz UV.



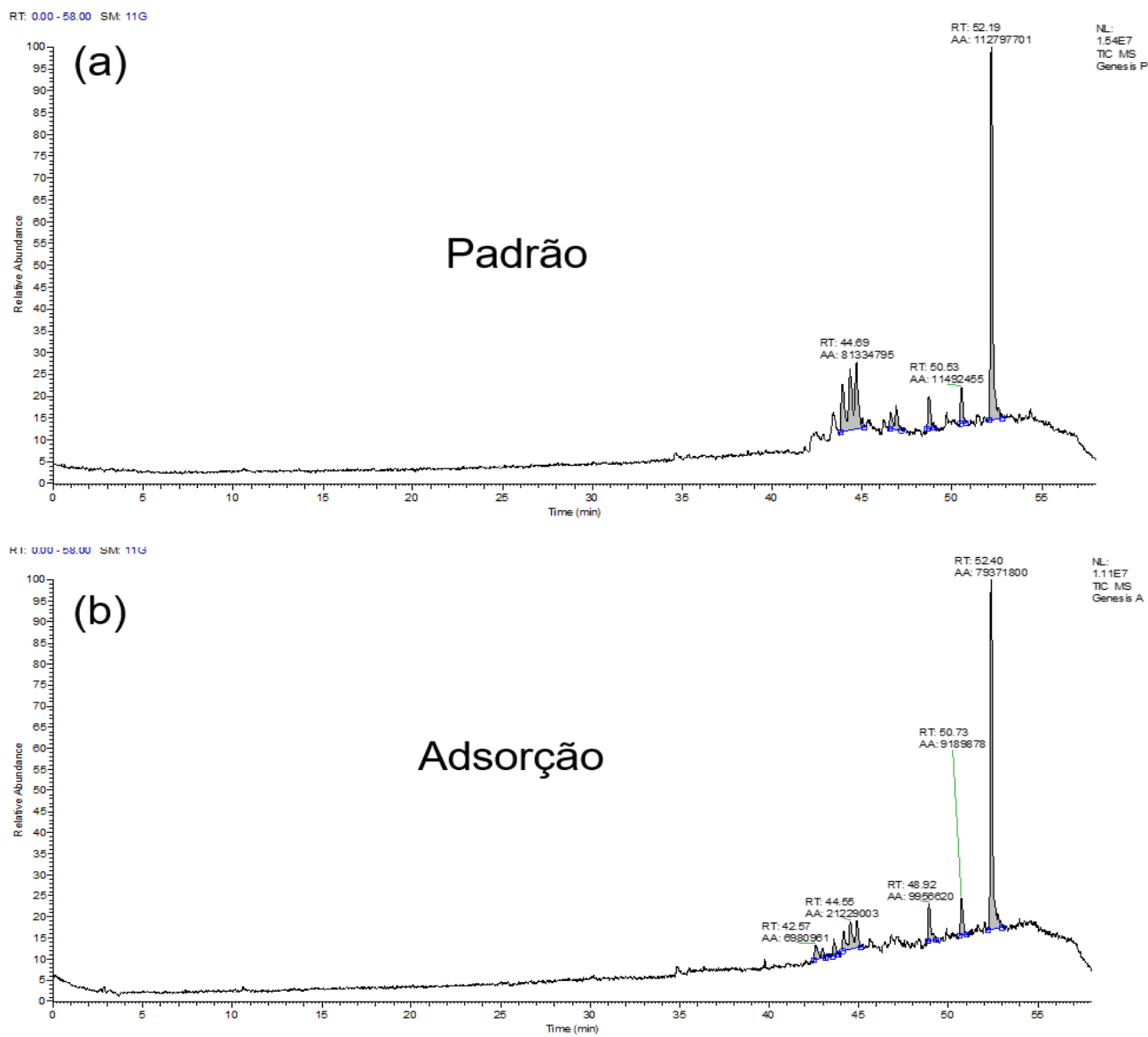
Inicialmente, a solução com acetaminafeno ficou 2 h no escuro, onde não se registrou nenhuma adsorção (0%), após as 3 h obteve-se uma absorção de 18,2%, resultando na remoção do contaminante. A absorbância passou de 1,59 para 1,3 no fim do teste.

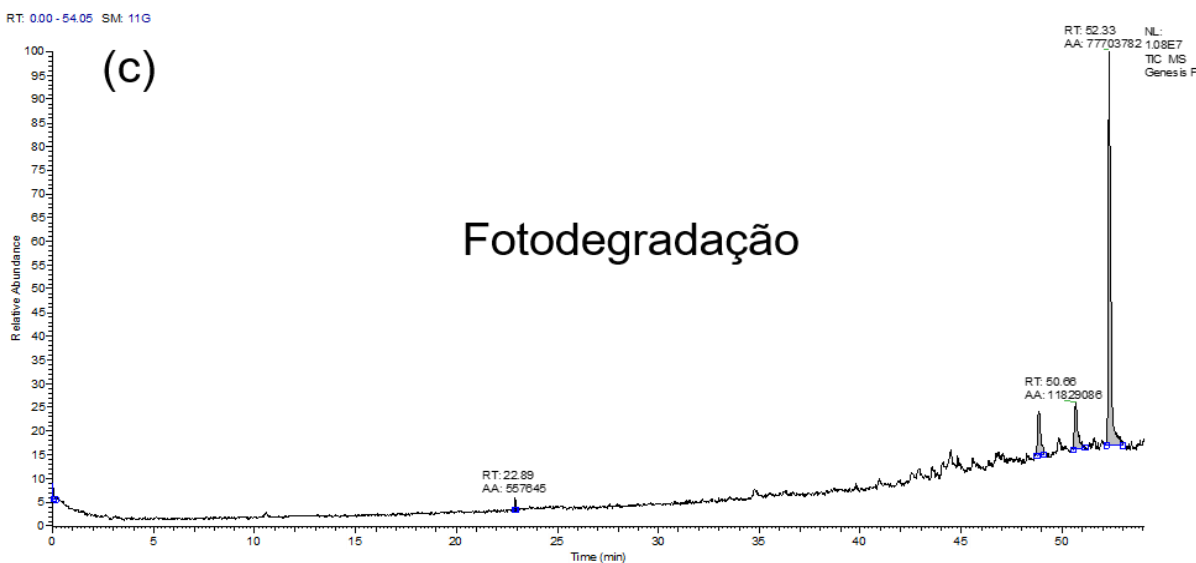
O resultado obtido demonstra que o material desenvolvido apresenta atividade fotocatalítica relevante sob luz visível na remoção do acetaminofeno, o que evidencia o seu potencial para aplicações em tratamentos de água usando fontes de luz naturais ou LEDs de baixo custo.

5.2.10 Mecanismo de oxidação do modelo por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC)

Na Figura 32 é possível é apresentado os cromatogramas referente a X,Y e Z.

Figura 32. Cromatogramas das amostras de paracetamol padrão (a), após o tempo de equilíbrio de adsorção (b) e após irradiação UV (c).

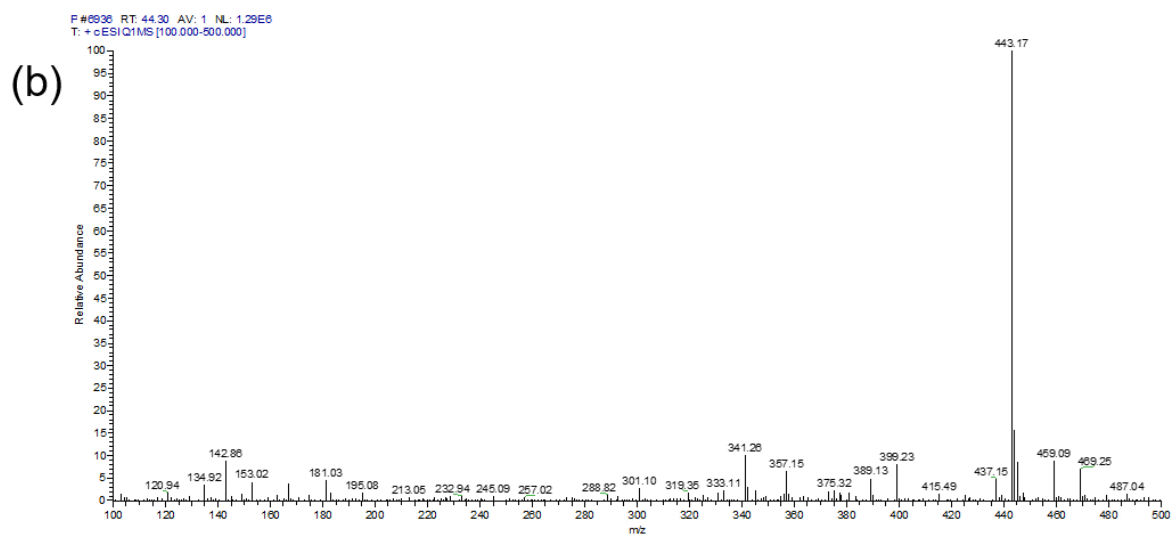
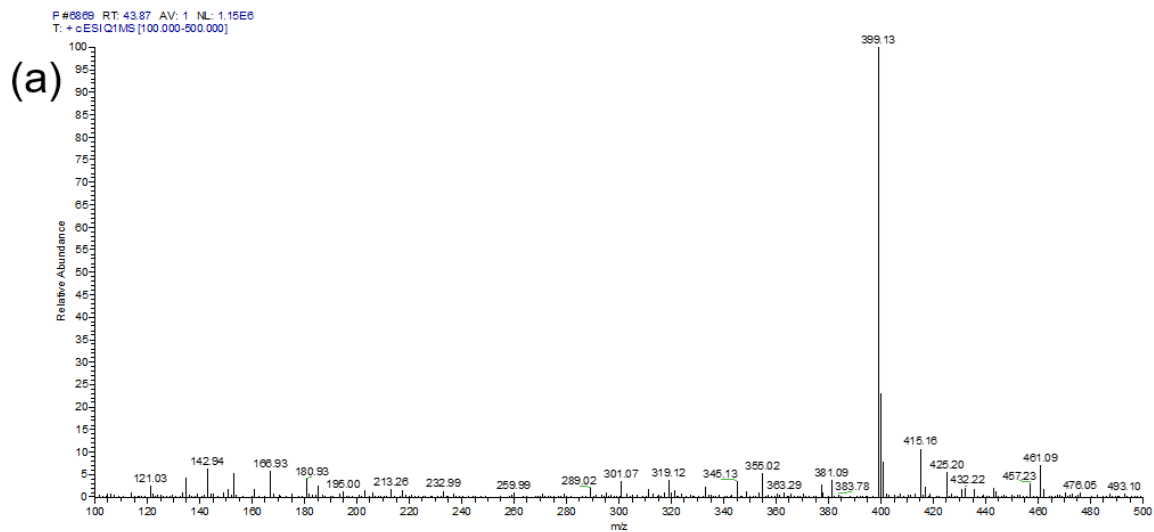


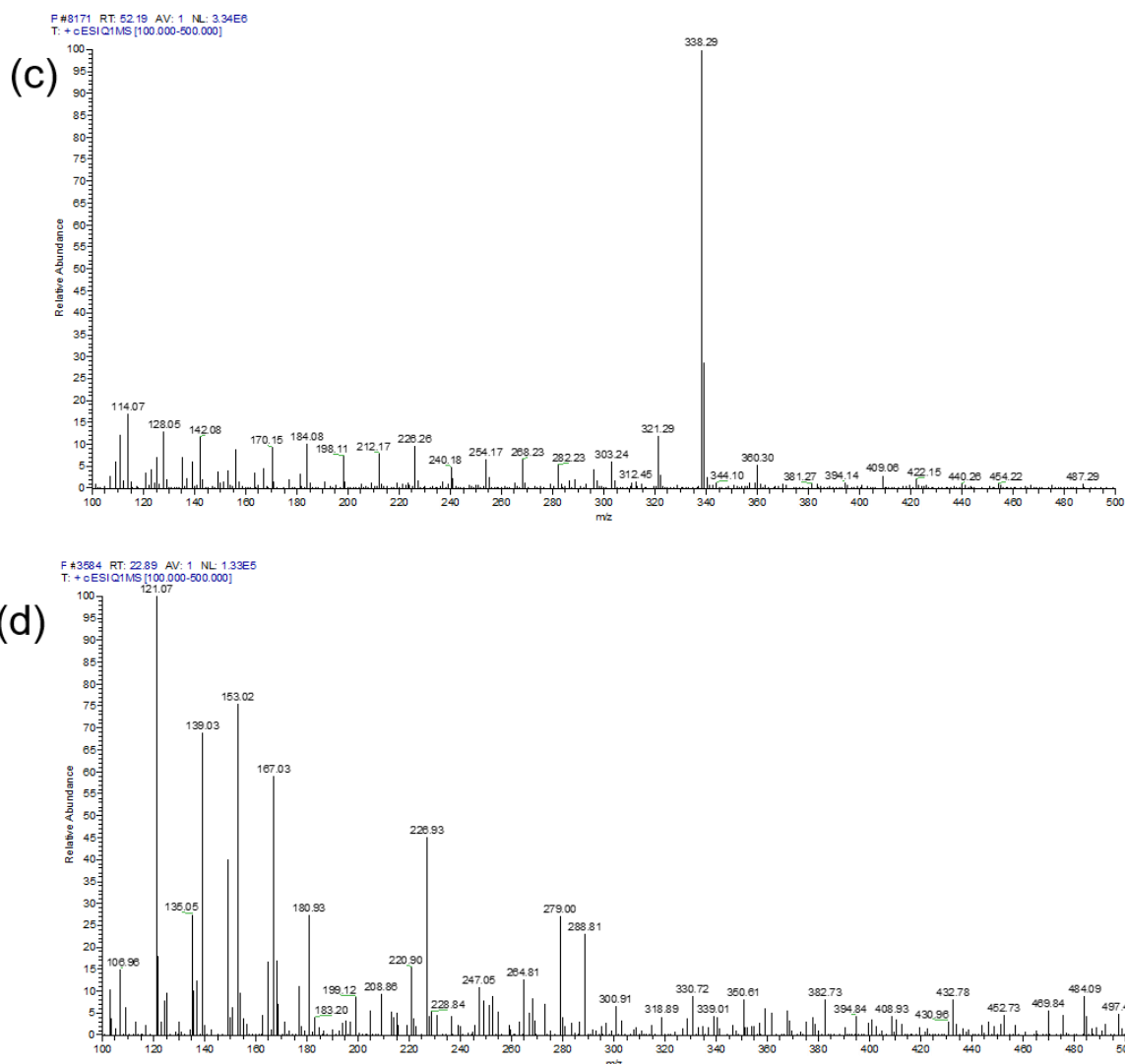


Na Figura 32 é possível observar que, devido ao número de excipientes usado na formulação do comprimido paracetamol, tem-se vários picos com tempo de retenção acima de 40 min que são representados pelos espectros de massa da Figura 32 (a)-(c). Não houve uma mudança significativa do perfil do cromatograma da adsorção para o padrão de paracetamol comercial (Figura 32(a), indicando que a adsorção não degrada o contaminante. Porém, quando o sistema é submetido à radiação UV, há o decaimento de diversos picos, o que comprova o efeito fotocatalítico, e um pico adicional em 22,89 min no cromatograma (Figura 32(c)), indicando que uma nova substância foi formada após a exposição à luz ultravioleta, um produto de degradação do paracetamol.

Na Figura 33 tem-se os espectros de massa para a amostra M1C15.

Figura 33. Espectros de massa dos picos mais intensos observados em < 40 min de tempo de retenção (a - c) e pico dos produtos de fotodegradação (d).





Na Figura 33 os espectros de massa (a), (b) e (c), com tempos de retenção semelhantes, apresentam padrões de fragmentação quase idênticos, reforçando a hipótese de que se trata de formas muito próximas do mesmo composto. A presença de fragmentos em m/z inferiores a 207, ainda que com baixa intensidade, indica uma estabilidade molecular.

O espectro (d) foi obtido após a exposição da amostra M1C15 a condições de fotodegradação. Comparado aos demais espectros, observa-se uma intensificação relativa dos sinais de m/z menores, com destaque para o aumento da abundância de fragmentos abaixo de m/z 200. Isso é indicativo da ruptura de ligações covalentes na estrutura original da molécula, provavelmente induzida pela ação da radiação sobre os grupos. Essa fragmentação mais intensa é típica de produtos de degradação fotocatalítica, nos quais a quebra da estrutura original leva à formação de espécies mais simples que podem ser mais facilmente ionizadas durante o processo de

espectrometria de massas.

Os produtos da fotodegradação compartilham características de polaridade similares à da espécie original, mas com estruturas mais simples ou oxidadas, refletidas no padrão de fragmentação. Portanto o espectro de massas, Figura 30(d), revela sinais de razão massa/carga (m/z) de menor valor em relação aos compostos complexos supracitadas, indicando a degradação efetiva das suas estruturas pela amostra M1C15.

6 CONCLUSÃO

A presente dissertação demonstrou o desenvolvimento e a aplicação de uma rota sintética inorgânica direta, para obtenção de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), com o objetivo de utilizá-las em processos de fotocatalise heterogênea voltados à degradação do fármaco paracetamol sob irradiação UV. A escolha da rota de precipitação controlada revelou-se eficaz na obtenção de nanopartículas com características físico-químicas adequadas, dispensando a necessidade de tratamentos térmicos prolongados e, portanto, contribuindo para a redução do consumo energético e dos custos associados à produção.

As variáveis de síntese avaliadas — como a estequiometria dos reagentes, ordem de adição, tempo de gotejamento e solventes reacionais — demonstraram impacto significativo nas propriedades finais dos materiais. A amostra M1C15, submetida a tratamento térmico de 15 minutos a $550\text{ }^\circ\text{C}$, destacou-se por apresentar elevada área superficial específica, uma estrutura cristalina predominante da fase anatásio e desempenho fotocatalítico, alcançando uma taxa de degradação de 80% do paracetamol em 180 minutos de irradiação UV.

As técnicas de caracterização estrutural, morfológica e composicional (DRX, FTIR, Raman, DSC/TG, BET, MEV/EDS, DRS, EPR e HPLC/MS) forneceram evidências consistentes da formação de TiO_2 com morfologia nanométrica e elevada atividade fotocatalítica. Em especial, a análise por EPR confirmou a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ sob radiação UV, os quais são essenciais para a degradação dos poluentes orgânicos. A cromatografia líquida e espectrometria de massas revelaram ainda a decomposição efetiva dos compostos tóxicos oriundos do paracetamol.

Além da elevada eficiência fotocatalítica sob irradiação UV, observou-se que a amostra M1C15 também apresentou atividade fotocatalítica sob luz visível, com uma remoção de 18,2% do fármaco paracetamol em 3 h. A atividade observada pode estar relacionada a características estruturais e eletrônicas específicas da amostra sintetizada, como modificação do bandgap e possível presença de defeitos de rede, que favoreceram a absorção de radiação visível. Dessa forma, os dados obtidos reforçam o potencial do material desenvolvido para aplicações fotocatalíticas mais amplas, inclusive em condições de iluminação ambiental ou solar, contribuindo para a sustentabilidade de sistemas de tratamento de água.

Finalmente, pode-se afirmar que a rota desenvolvida mostrou ser promissora

para a produção de nanofotocatalisadores aplicáveis ao tratamento de águas contaminadas por fármacos, contribuindo de forma relevante para o avanço de tecnologias sustentáveis na área de engenharia de materiais e no enfrentamento de problemas ambientais emergentes.

Estudos futuros podem ampliar a aplicabilidade dos materiais obtidos, avaliando sua performance sob diferentes condições de irradiação e na presença de outros contaminantes orgânicos complexos.

REFERÊNCIAS

- Abbasi, K. R., Shahbaz, M., Zhang, J., Irfan, M., & Alvarado, R. (2022). Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy. *Renewable Energy*, *187*, 390-402. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2022.01.066>
- Abi Younes, P., Skopin, E., Zhukush, M., Rapenne, L., Roussel, H., Aubert, N., Khrouz, L., Licitra, C., Camp, C., Richard, M. I., Schneider, N., Ciatto, G., Gauthier, N., Rouchon, D., Quadrelli, E. A., & Renevier, H. (2022). Transition Metal Dichalcogenide TiS₂ Prepared by Hybrid Atomic Layer Deposition/Molecular Layer Deposition: Atomic-Level Insights with in Situ Synchrotron X-ray Studies and Molecular Surface Chemistry. *Chemistry of Materials*, *34*(24), 10885-10901. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.2C02369/ASSET/IMAGES/LARGE/CM2C02369_0011.JPEG
- Abroudi, M., & Keihan, A. H. (2020). Comparative Photocatalytic Performance of TiO₂ and TiO₂/en-MIL-101 (Cr) for Degradation of Rhodamine B as a Model of Pollutant under UV and Visible Irradiations ARTICLE INFO. *J Nanostruct*, *10*(4), 802-809. <https://doi.org/10.22052/JNS.2020.04.013>
- Adamu, A., Isaacs, M., Boodhoo, K., & Abegão, F. R. (2023). Investigation of Cu/TiO₂ synthesis methods and conditions for CO₂ photocatalytic reduction via conversion of bicarbonate/carbonate to formate. *Journal of CO₂ Utilization*, *70*, 102428. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2023.102428>
- AL Falahi, O. A., Abdullah, S. R. S., Hasan, H. A., Othman, A. R., Ewadh, H. M., Ismail, N., 'Izzati, Imron, M. F., & Kurniawan, S. B. (2025). Removal of Ibuprofen and Paracetamol by Rhizobacteria from Roots of Scirpus grossus Exposed to a Synthetic Mix in Constructed Wetlands. *Water* *2025*, Vol. 17, Page 2396, *17*(16), 2396. <https://doi.org/10.3390/W17162396>
- Alamdari, S., Ghamsari, M. S., Lee, C., Han, W., Park, H. H., Tafreshi, M. J., Afarideh, H., & Ara, M. H. M. (2020). Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of Sambucus ebulus. *Applied Sciences* *2020*, Vol. 10, Page 3620, *10*(10), 3620. <https://doi.org/10.3390/APP10103620>
- Albuquerque, A. R., Santos, I. M. G., & Sambrano, J. R. (2014). Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. *Química Nova*, *37*(8), 1318-1323. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140187>
- Ali, N., Uddin, S., Khan, A., Khan, S., Khan, S., Ali, N., Khan, H., Khan, H., & Bilal, M. (2020). Regenerable chitosan-bismuth cobalt selenide hybrid microspheres for mitigation of organic pollutants in an aqueous environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, *161*, 1305-1317. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.07.132>
- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103248>
- Alsawy, T., Rashad, E., El-Qelish, M., & Mohammed, R. H. (2022). A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. *Npj Clean Water*, *5*(1), 1-21. <https://doi.org/10.1038/S41545-022-00172-3;SUBJMETA>
- Amarante Da Cruz, N., Karoline, A., Garcia, S., Conceição, M., Saracho, M., & Cavalheiro, A. A. (2020). Uso das Técnicas de Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios X para o Entendimento do Processo de Ordenamento Estrutural do Dióxido de Titânio. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, *15*(15), 57-66. <https://doi.org/10.17921/1890-1793.2020V15N15P57-66>
- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 49-87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499->

6.00003-6

- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of The Total Environment*, *765*, 144163. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.144163>
- Arunmetha, S., Dhineshababu, N. R., Kumar, A., & Jayavel, R. (2021). Preparation of sulfur doped TiO₂ nanoparticles from rutile sand and their performance testing in hybrid solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *32*(24), 28382-28393. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-07218-1/FIGURES/12>
- Bahadoran, A., Liu, Q., Ramakrishna, S., Sadeghi, B., De Castro, M. M., & Cavaliere, P. D. (2022). Hydrogen Production as a Clean Energy Carrier through Heterojunction Semiconductors for Environmental Remediation. *Energies 2022, Vol. 15, Page 3222*, *15*(9), 3222. <https://doi.org/10.3390/EN15093222>
- Balsamo, S. A., Sciré, S., Condorelli, M., & Fiorenza, R. (2022). Photocatalytic H₂ Production on Au/TiO₂: Effect of Au Photodeposition on Different TiO₂ Crystalline Phases. *J 2022, Vol. 5, Pages 92-104*, *5*(1), 92-104. <https://doi.org/10.3390/J5010006>
- Bertolini, A., Ferrari, A., Ottani, A., Guerzoni, S., Tacchi, R., & Leone, S. (2006). Paracetamol: New Vistas of an Old Drug. *CNS Drug Reviews*, *12*(3-4), 250-275. <https://doi.org/10.1111/J.1527-3458.2006.00250.X>
- Birhan, D., Tekin, D., & Kiziltas, H. (2022). Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of rGO/TiO₂/PVA and rGO/TiO₂/PEG composites. *Polymer Bulletin*, *79*(4), 2585-2602. <https://doi.org/10.1007/S00289-021-03914-4/TABLES/2>
- Bogatu, C., Covei, M., Polo-López, M. I., Duta, A., & Malato, S. (2023). Novel ZnO photocatalysts for pollutants' abatement under solar radiation at pilot plant scale. *Catalysis Today*, *413-415*, 113947. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2022.11.008>
- Buettner, G. R. (1987). Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V. *Free Radical Biology and Medicine*, *3*(4), 259-303. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(87\)80033-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(87)80033-3)
- Buraso, W., Lachom, V., Siriya, P., & Laokul, P. (2018). Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance. *Materials Research Express*, *5*(11). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadbf0>
- Burri, N. M., Weatherl, R., Moeck, C., & Schirmer, M. (2019). A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of The Total Environment*, *684*, 136-154. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.05.236>
- Castro-Beltrán, A., Luque, P. A., Garrafa-Gálvez, H. E., Vargas-Ortiz, R. A., Hurtado-Macías, A., Olivás, A., Almaral-Sánchez, J. L., & Alvarado-Beltrán, C. G. (2018). Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO₂ nanoparticles size and methylene blue degradation. *Optik*, *157*, 890-894. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2017.11.185>
- Chakraborty, S. (2163). REVIEW OF NON CONVENTIONAL SOURCE OF ENERGY AND ITS APPLICATION. *Www.Irjmets.Com @International Research Journal of Modernization in Engineering*. <https://doi.org/10.56726/IRJMETS29580>
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020a). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, *268*, 121725. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121725>
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020b). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, *268*, 121725. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121725>
- Chen, W. H., Lee, J. E., Jang, S. H., Lam, S. S., Rhee, G. H., Jeon, K. J., Hussain, M., & Park, Y. K. (2022). A review on the visible light active modified photocatalysts for

- water splitting for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 46(5), 5467-5477. <https://doi.org/10.1002/ER.7552>
- Cheng, Z.-Y., Jiang, W.-S., Lei, Y.-J., et al., Possolo, A., Bodnar, O., Butler, T. A., Possolo, A., Mongkolsuttirat, K., & Buajarern, J. (2021). Uncertainty evaluation of crystallite size measurements of nanoparticle using X-Ray Diffraction analysis (XRD). *Journal of Physics: Conference Series*, 1719(1), 012054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1719/1/012054>
- Chowdhary, P., Bharagava, R. N., Mishra, S., & Khan, N. (2020). Role of Industries in Water Scarcity and Its Adverse Effects on Environment and Human Health. *Environmental Concerns and Sustainable Development*, 235-256. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5889-0_12
- Cruz, L. S., Sciena, C. R., Correa, D. S., & Paris, E. C. (n.d.). *SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E ÓXIDO CÚPRICO PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO* *Resumo Palavras-chave SYNTHESIS BY COPRECIPITATION OF HYDROXYAPATITE AND CUPRIC OXIDE NANOPARTICLES FOR AGRIBUSINES APLICATIONS.*
- Da Silva, A. L., Muche, D. N. F., Dey, S., Hotza, D., & Castro, R. H. R. (2016). Photocatalytic Nb2O5-doped TiO2 nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceramics International*, 42(4), 5113-5122. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.12.029>
- Das, U., Das, A., Das, R., & Das, A. K. (2025). Nanotechnology of colour: Quantum dots (QDs), photonic crystals (PCs) and plasmonic nanoparticles. *Reviews in Inorganic Chemistry*. https://doi.org/10.1515/REVIC-2024-0043/ASSET/GRAPHIC/J_REVIC-2024-0043_FIG_008.JPG
- de Souza Pereira, M., Mendes, R. P., Bellettini, G. C., Benetti, R. M., Elyseu, F., & Bernardin, A. M. (2023). Photocatalytic discoloration of methylene blue by TiO2 P25 under UV light using ISO 10678 standard as a guide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 435, 114304. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2022.114304>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167-176. <https://doi.org/10.1007/S40726-015-0015-Z/TABLES/2>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.04.010>
- Dhawande, A., Moon, S., Kale, V., Pethe, A. M., & Raut, N. A. (2023). Pharmaceutical waste: an emerging threat to the ecosystem. *360-Degree Waste Management, Volume 2: Biomedical, Pharmaceutical, Industrial Waste, and Remediation*, 2, 3-37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90909-9.00008-3>
- Du, H. Y., Chen, C. M., Yu, G. H., Polizzotto, M. L., Sun, F. S., & Kuzyakov, Y. (2020). An iron-dependent burst of hydroxyl radicals stimulates straw decomposition and CO2 emission from soil hotspots: Consequences of Fenton or Fenton-like reactions. *Geoderma*, 375, 114512. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2020.114512>
- Eidsvåg, H., Bentouba, S., Vajeeston, P., Yohi, S., & Velauthapillai, D. (2021). TiO2 as a photocatalyst for water splitting—an experimental and theoretical review. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules26061687>
- Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling ... - Reza Taherian, Ayesha Kausar - Google Livros.* (n.d.). Retrieved October 8, 2023, from https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=wuR8DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA365&dq=conductors,+semiconductor s+and+insulators&ots=WiG-zKh-mi&sig=SHTAg-ukARNomWSn5UVZ16ea3Vs&redir_esc=y#v=onepage&q=conductors%2C%20semiconductors%20and%20insulators&f=false
- Fernandes, A., Gałol, M., Makoś, P., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2019). Integrated photocatalytic advanced oxidation system (TiO2/UV/O3/H2O2) for degradation of volatile organic compounds. *Separation and Purification Technology*, 224, 1-14.

- <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.05.012>
- Filho, J. B. G., Bruziquesi, C. G. O., Rios, R. D. F., Castro, A. A., Victória, H. F. V., Krambrock, K., Mansur, A. A. P., Mansur, H. S., Siniterra, R. D., Ramalho, T. C., Pereira, M. C., & Oliveira, L. C. A. (2021). Selective visible-light-driven toxicity breakdown of nerve agent simulant methyl paraoxon over a photoactive nanofabric. *Applied Catalysis B: Environmental*, *285*, 119774. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119774>
- Filho, J. B. G., Gomes, G. H. M., Silva, I. F., Rios, R. D. F., Victória, H. F. V., Krambrock, K., Pereira, M. C., & Oliveira, L. C. A. (2022). Photocatalytic reduction of levulinic acid using thermally modified niobic acid. *Chemical Engineering Journal*, *450*, 137935. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.137935>
- Filho, J. B. G., Rios, R. D. F., Bruziquesi, C. G. O., Ferreira, D. C., Victória, H. F. V., Krambrock, K., Pereira, M. C., & Oliveira, L. C. A. (2021). A promising approach to transform levulinic acid into γ -valerolactone using niobic acid photocatalyst and the accumulated electron transfer technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, *285*, 119814. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119814>
- Filho, J. B. G., Silva, I. F., Alafandi, M., & Rabeah, J. (2023). Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Aqueous Medium over Fe-Doped-Poly(heptazine imide) Photocatalysts: Unveiling the Bad Role of Hydroxyl Radical Generation on the Catalytic Performance. *Molecules*, *28*(24), 8077. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28248077/S1>
- Freyria, F. S., Blangetti, N., Esposito, S., Nasi, R., Armandi, M., Annelio, V., & Bonelli, B. (2020). Effects of the Brookite Phase on the Properties of Different Nanostructured TiO₂ Phases Photocatalytically Active Towards the Degradation of N-Phenylurea. *ChemistryOpen*, *9*(9), 903. <https://doi.org/10.1002/OPEN.202000127>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* *1972* *238*:5358, *238*(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Garlapati, M. M., Vaidya, M., Karati, A., Mishra, S., Bhattacharya, R., & Murty, B. S. (2020). Influence of Al content on thermal stability of nanocrystalline Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at low and intermediate temperatures. *Advanced Powder Technology*, *31*(5), 1985-1993. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2020.02.032>
- Ge, Y., Luo, H., Huang, J., & Zhang, Z. (2021). Visible-light-active TiO₂ photocatalyst for efficient photodegradation of organic dyes. *Optical Materials*, *115*, 111058. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2021.111058>
- Goulart, S., Jaramillo Nieves, L. J., Dal Bó, A. G., & Bernardin, A. M. (2020). Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalytic activity under visible light. *Dyes and Pigments*, *182*. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108654>
- Goulart, S., Souza Pereira, M., Benetti, R. M., Bellettini, G. C., Elyseu, F., Dal-Bó, A. G., & Bernardin, A. M. (2022). Effect of Order of Addition and Precursor/Reductor Ratio on Direct Synthesis of TiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/SSRN.4176028>
- Goulart-Gonçalves, S., de Souza-Pereira, M., Benetti, R. M., Bellettini, G. C., Elyseu, F., Dal-Bó, A. G., & Bernardin, A. M. (2023). Direct synthesis of TiO₂ nanoparticles without heat treatment: Effect of order of addition and precursor/reducing ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *180*, 111368. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2023.111368>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Yang, X., Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019a). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, *31*(50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201901997>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Yang, X., Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019b). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, *31*(50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201901997>
- Hao, W., Wu, R., Huang, H., Ou, X., Wang, L., Sun, D., Ma, X., & Guo, Y. (2020).

- Fabrication of practical catalytic electrodes using insulating and eco-friendly substrates for overall water splitting. *Energy & Environmental Science*, *13*(1), 102-110. <https://doi.org/10.1039/C9EE00839J>
- Haque, F., Daeneke, T., Kalantar-zadeh, K., & Ou, J. Z. (2018). Two-Dimensional Transition Metal Oxide and Chalcogenide-Based Photocatalysts. In *Nano-Micro Letters* (Vol. 10, Issue 2). SpringerOpen. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0176-y>
- Harish, V., Ansari, M. M., Tewari, D., Yadav, A. B., Sharma, N., Bawarig, S., García-Betancourt, M. L., Karatutlu, A., Bechelany, M., & Barhoum, A. (2023). Cutting-edge advances in tailoring size, shape, and functionality of nanoparticles and nanostructures: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *149*, 105010. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2023.105010>
- He, X., Wang, A., Wu, P., Tang, S., Zhang, Y., Li, L., & Ding, P. (2020). Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO₂ photocatalysis: A review. *Science of The Total Environment*, *743*, 140694. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140694>
- Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*, *258*, 110050. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.110050>
- Hong, J., Cho, K. H., Presser, V., & Su, X. (2022). Recent advances in wastewater treatment using semiconductor photocatalysts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *36*, 100644. <https://doi.org/10.1016/J.COGSC.2022.100644>
- Howe, R. F., & Grätzel, M. (1985). EPR observation of trapped electrons in colloidal TiO₂. *Journal of Physical Chemistry*, *89*(21), 4495-4499. https://doi.org/10.1021/J100267A018/ASSET/J100267A018.FP.PNG_V03
- Huang, C., Wen, J., Shen, Y., He, F., Mi, L., Gan, Z., Ma, J., Liu, S., Ma, H., & Zhang, Y. (2018). Dissolution and homogeneous photocatalysis of polymeric carbon nitride. *Chemical Science*, *9*(41), 7912-7915. <https://doi.org/10.1039/C8SC03855D>
- Ike, I. A., Linden, K. G., Orbell, J. D., & Duke, M. (2018a). Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, *338*, 651-669. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.034>
- Ike, I. A., Linden, K. G., Orbell, J. D., & Duke, M. (2018b). Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, *338*, 651-669. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.034>
- Imran, M., Abutaleb, A., Ashraf Ali, M., Ahamad, T., Rahman Ansari, A., Shariq, M., Lolla, D., & Khan, A. (2020). UV light enabled photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized via phase transformation. *Materials Letters*, *258*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126748>
- Intisar, A., Ramzan, A., Sawaira, T., Kareem, A. T., Hussain, N., Din, M. I., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2022). Occurrence, toxic effects, and mitigation of pesticides as emerging environmental pollutants using robust nanomaterials - A review. *Chemosphere*, *293*, 133538. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133538>
- Isabel Alvarez Acevedo, N., Cristina Guimarães Rocha, M., & Carlos Bertolino Professor, L. (n.d.). Brazilian Applied Science Review Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté-São Paulo Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté-Basin-São Paulo. *Brazilian Applied Science Review*, *1*, 39-57. <https://doi.org/10.34115/basrv5n1-004>
- Ismael, M. (2021). Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review. *Fuel*, *303*, 121207. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121207>
- Jin, X., Yuan, K., Wang, X., Zhang, G., Zhu, L., & Xu, D. (2019). High-Efficient Photocatalytic Performance under Visible Light of Functionalized TiO₂ Nanofibers

- via Steam and Pressure Co-Modification. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(28), 17306-17317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03528>
- Jin, Y., Tang, W., Wang, J., Ren, F., Chen, Z., Sun, Z., & Ren, P. G. (2023). Construction of biomass derived carbon quantum dots modified TiO₂ photocatalysts with superior photocatalytic activity for methylene blue degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 932, 167627. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167627>
- Kalampaliki, T., Makri, S. P., Papadaki, E., Grigoropoulos, A., Karathanasis, A. Z., & Deligkiozi, I. (2021). Visible-Light Active Sulfur-Doped Titania Nanoparticles Immobilized on a Silica Matrix: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Degradation of Pollutants. *Nanomaterials 2021*, Vol. 11, Page 2543, 11(10), 2543. <https://doi.org/10.3390/NANO11102543>
- Kh Kalov, R., Balkarova, S. B., Kalov, K. M., -, al, Kirsanov, Y. A., Makarushkin, D. V, & Hadi Hassan Al-Taai, S. (2021). Water pollution Its causes and effects. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 790(1), 012026. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/790/1/012026>
- Kim, M. G., Kang, J. M., Lee, J. E., Kim, K. S., Kim, K. H., Cho, M., & Lee, S. G. (2021). Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO₂Nanoparticles. *ACS Omega*, 6(16), 10668-10678. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.1C00043/ASSET/IMAGES/LARGE/AO1C00043_0009.JPEG
- Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2019). An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research 2019* 27:3, 27(3), 2522-2565. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07193-5>
- Krzosa, R., Makowski, Ł., Orciuch, W., Özcan-Taşkın, G., Adamek, R., & Wojasiński, M. (2023). Characterization of structures and properties of TiO₂ powders. *Powder Technology*, 421, 118437. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2023.118437>
- Kumaravel, S., Thiripuranthagan, S., Vembuli, T., Kumaravel, S., Erusappan, E., Chicardi, E., & Chinnasamy, S. (2023). Detoxification of harmful pollutants using highly efficient visible light active Ru/TiO₂/PVDF photocatalytic membranes. *Materials Research Bulletin*, 167, 112421. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2023.112421>
- Lam, W. H., Tee, L. H., & Ban, Z. H. (2024). A Facile and Rapid Immobilization Method of Titanium Dioxide-Alginate Composite for The Photocatalytic Removal of Reactive Black-5. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 19(2), 230-241. <https://doi.org/10.9767/BCREC.20133>
- Larsson, D. G. J., & Flach, C. F. (2022). Antibiotic resistance in the environment. *Nature Reviews Microbiology*, 20(5), 257-269. <https://doi.org/10.1038/S41579-021-00649-X;SUBJMETA>
- Leube, B. T., Robert, C., Foix, D., Porcheron, B., Dedryvère, R., Rousse, G., Salager, E., Cabelguen, P. E., Abakumov, A. M., Vezin, H., Doublet, M. L., & Tarascon, J. M. (2021). Activation of anionic redox in d0 transition metal chalcogenides by anion doping. *Nature Communications 2021* 12:1, 12(1), 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25760-8>
- Li, C., Xu, H., Gao, J., Du, W., Shangguan, L., Zhang, X., Lin, R. B., Wu, H., Zhou, W., Liu, X., Yao, J., & Chen, B. (2019). Tunable titanium metal-organic frameworks with infinite 1D Ti-O rods for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(19), 11928-11933. <https://doi.org/10.1039/C9TA01942A>
- Li, K., Zhang, S., Tan, Q., Wu, X., Li, Y., Li, Q., Fan, J., & Lv, K. (2021). Insulator in photocatalysis: Essential roles and activation strategies. *Chemical Engineering Journal*, 426, 130772. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130772>
- Li, S., Shang, H., Tao, Y., Li, P., Pan, H., Wang, Q., Zhang, S., Jia, H., Zhang, H., Cao, J., Zhang, B., Zhang, R., Li, G., Zhang, Y., Zhang, D., & Li, H. (2023). Hydroxyl

- Radical-Mediated Efficient Photoelectrocatalytic NO Oxidation with Simultaneous Nitrate Storage Using A Flow Photoanode Reactor. *Angewandte Chemie*, 135(28), e202305538. <https://doi.org/10.1002/ANGE.202305538>
- Li, X., Wang, B., Liu, F., & Yu, G. (2023). Occurrence and Removal of Pharmaceutical Contaminants in Urine: A Review. *Water* 2023, Vol. 15, Page 1517, 15(8), 1517. <https://doi.org/10.3390/W15081517>
- Li, Z., Li, Z., Zuo, C., Fang, X., Li, Z. L., Li, Z. Q., Zuo, C. L., & Fang, X. S. (2022). Application of Nanostructured TiO₂ in UV Photodetectors: A Review. *Advanced Materials*, 34(28), 2109083. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202109083>
- Liew, R. K., Chong, M. Y., Osazuwa, O. U., Nam, W. L., Phang, X. Y., Su, M. H., Cheng, C. K., Chong, C. T., & Lam, S. S. (2018). Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. *Research on Chemical Intermediates*, 44(6), 3849-3865. <https://doi.org/10.1007/S11164-018-3388-Y/FIGURES/4>
- Litke, A., Frei, H., Hensen, E. J. M., & Hofmann, J. P. (2019). Interfacial charge transfer in Pt-loaded TiO₂ P25 photocatalysts studied by in-situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy of adsorbed CO. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 370, 84-88. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.10.023>
- Liu, B., Nakata, K., Sakai, M., Saito, H., Ochiai, T., Murakami, T., Takagi, K., & Fujishima, A. (2012). Hierarchical TiO₂ spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high-photocatalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, 2(9), 1933-1939. <https://doi.org/10.1039/C2CY00509C>
- Liu, Y., Zhao, Y., & Wang, J. (2021). Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124191. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124191>
- Lum, P. T., Foo, K. Y., Zakaria, N. A., & Palaniandy, P. (2020). Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122405. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122405>
- Madhavan, J., Muthuraaman, B., Murugesan, S., Anandan, S., & Maruthamuthu, P. (2006). Peroxomonosulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(13), 1875-1887. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2005.12.001>
- Mahdi, M. H., Mohammed, T. J., & Al-Najar, J. A. (2021). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 779(1), 012109. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/779/1/012109>
- Mahmoodi, M., & Pishbin, E. (2025). Ozone-based advanced oxidation processes in water treatment: recent advances, challenges, and perspective. *Environmental Science and Pollution Research*, 32(7), 3531-3570. <https://doi.org/10.1007/S11356-024-35835-W/TABLES/3>
- Malhotra, M., Sudhaik, A., Sonu, Raizada, P., Ahamad, T., Nguyen, V. H., Van Le, Q., Selvasembian, R., Mishra, A. K., & Singh, P. (2023). An overview on cellulose-supported photocatalytic materials for the efficient removal of toxic dyes. *Industrial Crops and Products*, 202, 117000. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2023.117000>
- Manikandan, B., Murali, K. R., & John, R. (n.d.-a). IRANIAN JOURNAL OF CATALYSIS Optical, Morphological and Microstructural Investigation of TiO₂ nanoparticles for Photocatalytic application. *Iranian Journal of Catalysis*, 11(1), 1-11.
- Manikandan, B., Murali, K. R., & John, R. (n.d.-b). IRANIAN JOURNAL OF CATALYSIS Optical, Morphological and Microstructural Investigation of TiO₂ nanoparticles for Photocatalytic application. *Iranian Journal of Catalysis*, 11(1), 1-11.
- Montanhera, M. A., Pereira, É. A., Spada, E. R., & Paula, F. R. (n.d.). INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE FASE ANATASE/RUTILO NA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA

DO TiO₂ SINTETIZADO QUIMICAMENTE.

- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022a). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *20*(4), 2311-2338. <https://doi.org/10.1007/S10311-022-01447-4/FIGURES/3>
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022b). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters* *2022 20:4*, *20*(4), 2311-2338. <https://doi.org/10.1007/S10311-022-01447-4>
- Motelica, L., Oprea, O. C., Vasile, B. S., Ficai, A., Ficai, D., Andronescu, E., & Holban, A. M. (2023). Antibacterial Activity of Solvothermal Obtained ZnO Nanoparticles with Different Morphology and Photocatalytic Activity against a Dye Mixture: Methylene Blue, Rhodamine B and Methyl Orange. *International Journal of Molecular Sciences*, *24*(6), 5677. <https://doi.org/10.3390/IJMS24065677/S1>
- Moussa, I., Ibrahim, H., Emam, E. A. M., & Tawfik, T. M. (2022). Structure, light absorption properties and photocatalytic activity of carbon-containing titania nanocomposites synthesized via a facile sol-gel method. *Heliyon*, *8*(8). <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2022.E10199/ASSET/C544A050-1C8E-4502-9179-1200BD576171/MAIN.ASSETS/FX2.JPG>
- Nabi, G., Ain, Q. U., Tahir, M. B., Nadeem Riaz, K., Iqbal, T., Rafique, M., Hussain, S., Raza, W., Aslam, I., & Rizwan, M. (2022). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using lemon peel extract: their optical and photocatalytic properties. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *102*(2), 434-442. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722816>
- Oliveira Miranda, M., Eulálio Cabral Cavalcanti, W., Ivan Da Silva, F., Rigoti, E., Rodríguez-Castellón, E., Pergher, S. B. C., & Pinheiro Braga, T. (2020). Photocatalytic degradation of ibuprofen using modified titanium oxide supported on CMK-3: effect of Ti content on the TiO₂ and carbon interaction. *Catalysis Science & Technology*, *10*(22), 7681-7696. <https://doi.org/10.1039/D0CY01167C>
- Osama, O. A., Abdullah, S. R. S., Hasan, H. A., Othman, A. R., Ewadh, H. M., Al-Baldawi, I. A., Sharuddin, S. S. N., Kurniawan, S. B., & Ismail, N. I. (2022). Elimination of mixed ibuprofen and paracetamol from spiked domestic wastewater via a pilot continuous aerated sub-surface constructed wetland system. *Journal of Water Process Engineering*, *50*, 103308. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103308>
- Padmanabhan, N. T., & John, H. (2020). Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104211. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104211>
- Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A., & Argirusis, C. (2022). Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering 2022*, Vol. 6, Page 8, *6*(1), 8. <https://doi.org/10.3390/CHEMENGINEERING6010008>
- Parolini, M. (2020). Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Science of The Total Environment*, *740*, 140043. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140043>
- Patel, N., Shadangi, K. P., & Kar, P. K. (2021). Characterization of waste engine oil derived pyrolytic char (WEOPC): SEM, EDX and FTIR analysis. *Materials Today: Proceedings*, *38*, 2866-2870. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.09.138>
- Pattnaik, A., Sahu, J. N., Poonia, A. K., & Ghosh, P. (2023a). Current perspective of nano-engineered metal oxide based photocatalysts in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants in wastewater. *Chemical*

- Engineering Research and Design*, 190, 667-686.
<https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2023.01.014>
- Pattnaik, A., Sahu, J. N., Poonia, A. K., & Ghosh, P. (2023b). Current perspective of nano-engineered metal oxide based photocatalysts in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants in wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 190, 667-686.
<https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2023.01.014>
- Peiris, S., de Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R. (2021). Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 738-769.
<https://doi.org/10.1002/JCCS.202000465>
- Peyrelasse, C., Jacob, M., & Lallement, A. (2022). Multicriteria Comparison of Ozonation, Membrane Filtration, and Activated Carbon for the Treatment of Recalcitrant Organics in Industrial Effluent: A Conceptual Study. *Environmental Processes*, 9(1), 1-21. <https://doi.org/10.1007/S40710-022-00563-1/FIGURES/5>
- Photocatalysis - Google Livros*. (n.d.). Retrieved October 8, 2023, from https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=jq9eEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT14&dq=photocatalysis&ots=V1sEbkNh zT&sig=wAS5svyz_8uGvt4hgYk4hzUU1K8&redir_esc=y#v=onepage&q=photocatalysis&f=false
- Prato-Garcia, D., Espinoza-Montero, P. J., Satyam, S., & Patra, S. (2025). The Evolving Landscape of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Challenges and Recent Innovations. *Processes* 2025, Vol. 13, Page 987, 13(4), 987. <https://doi.org/10.3390/PR13040987>
- Puri, N., & Gupta, A. (2023). Water remediation using titanium and zinc oxide nanomaterials through disinfection and photo catalysis process: A review. *Environmental Research*, 227, 115786.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115786>
- Rafique, M., Hajra, S., Irshad, M., Usman, M., Imran, M., Assiri, M. A., & Ashraf, W. M. (2023). Hydrogen Production Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Comprehensive Review. *ACS Omega*, 8(29), 25640-25648.
https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C00963/ASSET/IMAGES/LARGE/AO3C00963_0012.JPEG
- Raizada, P., Sudhaik, A., & Singh, P. (2019). Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 509-525. <https://doi.org/10.1016/J.MSET.2019.04.007>
- Rao, Z., Xie, X., Wang, X., Mahmood, A., Tong, S., Ge, M., & Sun, J. (2019). Defect Chemistry of Er³⁺-Doped TiO₂ and Its Photocatalytic Activity for the Degradation of Flowing Gas-Phase VOCs. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(19), 12321-12334. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.9B02093/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2019-02093W_0013.JPEG
- Reena, R. S., Aslinjensipriya, A., Jose, M., & Das, S. J. (2020). Investigation on structural, optical and electrical nature of pure and Cr-incorporated cobalt oxide nanoparticles prepared via co-precipitation method for photocatalytic activity of methylene blue dye. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(24), 22057-22074. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04708-6>
- Revathi, G., & Sangari, N. U. (2023). Morphology dependent photocatalytic efficiency of nano ZnO towards Azure a dye. *Open Ceramics*, 100465.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100465>
- Reyes-Tesillo, B. G., Hernández-Padrón, G., Ferrer-Pérez, J. A., & Maciel-Cerda, A. (2025). Hybrid coating prepared with PMMA/Ti-O-Si tested under vacuum conditions for use in nanosatellites. *PLOS ONE*, 20(1), e0313785.
<https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0313785>
- Rodrigues, J. A., Silva, S., Cardoso, V. V., Benoliel, M. J., Cardoso, E., Coelho, M. R., Martins, A., & Almeida, C. M. M. (2021). Screening and Seasonal Behavior of Analgesics, Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs, and Antibiotics in Two Urban

- Wastewater Treatment Plants. *Environmental Management*, 68(3), 411-425.
<https://doi.org/10.1007/S00267-021-01496-5/FIGURES/6>
- Saleh, N. S., & Rzaij, J. M. (2025). Influence of samarium oxide mixing on the structural and optical properties of tin oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Res. Eng. Struct. Mat.* <https://doi.org/10.17515/resm2025-566ma1206rs>
- Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., Gayathri, N., & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136524>
- Scott, J. P., & Ollis, D. F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*, 14(2), 88-103. <https://doi.org/10.1002/EP.670140212>
- Shahabuddin, M., Alim, M. A., Alam, T., Mofijur, M., Ahmed, S. F., & Perkins, G. (2021). A critical review on the development and challenges of concentrated solar power technologies. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101434.
<https://doi.org/10.1016/J.SETA.2021.101434>
- Shamshad, J., & Ur Rehman, R. (2025). Innovative approaches to sustainable wastewater treatment: a comprehensive exploration of conventional and emerging technologies. *Environmental Science: Advances*, 4(2), 189-222.
<https://doi.org/10.1039/D4VA00136B>
- Shekofteh-Gohari, M., Habibi-Yangjeh, A., Abitorabi, M., & Rouhi, A. (2018). Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(10-12), 806-857. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1487227>
- Shin, W. S., Son, B., Song, W., Sohn, H., Jang, H., Kim, Y. J., & Park, C. (2021). Heat treatment effect on the microstructure, mechanical properties, and wear behaviors of stainless steel 316L prepared via selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, 806, 140805. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.140805>
- Silva, V. F. da, Wolff, D. B., & Carissimi, E. (2022). Contaminação de efluentes por amoxicilina: consequências ambientais e métodos de remoção. *Brazilian Journal of Science*, 1(2), 8-20. <https://doi.org/10.14295/BJS.V1I2.17>
- Sotomayor, F. J., Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc. Mater. Surf. Res.*, 3(2), 34-50.
- Substantia: an International Journal of the History of Chemistry: 5, 2, 2021. (2021). *Substantia: An International Journal of the History of Chemistry. - Semestrare = Six-Monthly*, 5(2), 1-168.
- Sumpter, J. P., & Overview, A. (2005). Endocrine Disrupters in the Aquatic Environment: An Overview. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33(1), 9-16.
<https://doi.org/10.1002/AHEH.200400555>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117/ASSET/GRAPHIC/J_PAC-2014-1117_FIG_010.JPG
- Tian, J., Tuo, B., Wang, J., Tang, Y., Nie, G., & Yang, Y. (2022). Preparation of different crystal types TiO₂ materials and its photodegradation performance in Congo Red wastewater. *Phase Transitions*, 95(10), 707-725.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2022.2107927>
- Torkian, N., Bahrami, A., Hosseini-Abari, A., Momeni, M. M., Abdolkarimi-Mahabadi, M., Bayat, A., Hajipour, P., Amini Rourani, H., Abbasi, M. S., Torkian, S., Wen, Y., Yazdan Mehr, M., & Hojjati-Najafabadi, A. (2022). Synthesis and characterization of Ag-ion-exchanged zeolite/TiO₂ nanocomposites for antibacterial applications and photocatalytic degradation of antibiotics. *Environmental Research*, 207,

112157. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.112157>
 UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS MARISTELA TESSARO ESTUDO DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO BAGAÇO DE MALTE COMO BIODSORVENTE. (n.d.).
- Vasiljevic, Z. Z., Dojcinovic, M. P., Vujancevic, J. D., Jankovic-Castvan, I., Ognjanovic, M., Tadic, N. B., Stojadinovic, S., Brankovic, G. O., & Nikolic, M. V. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method: Methylene blue degradation with Fe₂TiO₅. *Royal Society Open Science*, *7*(9). <https://doi.org/10.1098/rsos.200708>
- Vieira, Y., Spode, J. E., Dotto, G. L., Georgin, J., Franco, D. S. P., dos Reis, G. S., & Lima, E. C. (2024). Paracetamol environmental remediation and ecotoxicology: a review. *Environmental Chemistry Letters* *2024* *22*:5, *22*(5), 2343-2373. <https://doi.org/10.1007/S10311-024-01751-1>
- Villamayor, A., Pomone, T., Perero, S., Ferraris, M., Barrio, V. L., G-Berasategui, E., & Kelly, P. (2023). Development of photocatalytic nanostructured TiO₂ and NiO/TiO₂ coatings by DC magnetron sputtering for photocatalytic applications. *Ceramics International*, *49*(11), 19309-19317. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.03.058>
- Villarroel, R., Zambrano-Mera, D., Espinoza-González, R., Paredes-Gil, K., Pantaleone, S., Ballesteros, L., Oskam, G., García-Merino, J. A., Hevia, S. A., & González-Moraga, G. (2023). Structural and photoelectrochemical dynamics of in-situ hydrogenated anatase TiO₂ thin films grown by DC reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, *607*, 155023. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.155023>
- Vorobiev, A. K. (2023). Magnetoplasma and Cyclotron Phenomena in the High-Temperature X-Band Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Graphite. *Journal of Physical Chemistry C*, *127*(8), 4341-4350. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.2C08487/ASSET/IMAGES/LARGE/JP2C08487_0011.JPEG
- Waghchaure, R. H., Adole, V. A., & Jagdale, B. S. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. *Inorganic Chemistry Communications*, *143*, 109764. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109764>
- Wang, F. F., Li, Q., & Xu, D. S. (2017). Recent Progress in Semiconductor-Based Nanocomposite Photocatalysts for Solar-to-Chemical Energy Conversion. *Advanced Energy Materials*, *7*(23), 1700529. <https://doi.org/10.1002/AENM.201700529>
- Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., & Huo, P. (2022). A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, *43*(2), 178-214. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)
- Wang, J., & Zhuan, R. (2020). Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of The Total Environment*, *701*, 135023. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.135023>
- Wang, T., Liu, Y., Dong, Y., Yin, X., Lei, D., & Dai, J. G. (2025). Colored Radiative Cooling: from Photonic Approaches to Fluorescent Colors and Beyond. *Advanced Materials*, *37*(15), 2414300. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202414300;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:15214095;WGROUPE:STRING:PUBLICATION>
- Wang, Y., Wu, X., Liu, J., Zhai, Z., Yang, Z., Xia, J., Deng, S., Qu, X., Zhang, H., Wu, D., Wang, J., Fu, C., & Zhang, Q. (2022). Mo-modified band structure and enhanced photocatalytic properties of tin oxide quantum dots for visible-light driven degradation of antibiotic contaminants. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering*, 10(1), 107091. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.107091>
- Wei, C., Sun, S., Mandler, D., Wang, X., Qiao, S. Z., & Xu, Z. J. (2019). Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity. *Chemical Society Reviews*, 48(9), 2518-2534. <https://doi.org/10.1039/C8CS00848E>
- Willke, T., & Vorlop, K. D. (2004). Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 66(2), 131-142. <https://doi.org/10.1007/S00253-004-1733-0/FIGURES/9>
- Xia, H., Ahmad, M. A., Guo, J., & Yang, Y. (2023). Unraveling the Roles of MW/UV/TiO₂ Photocatalysis Technologies for Organic Wastewater Treatment. *Catalysts* 2023, Vol. 13, Page 754, 13(4), 754. <https://doi.org/10.3390/CATAL13040754>
- Xu, L., Li, W., Ye, X., Zhang, E., Wang, C., & Yang, J. (2020). Reaction mechanism of chloramphenicol with hydroxyl radicals for advanced oxidation processes using DFT calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 26(12), 1-13. <https://doi.org/10.1007/S00894-020-04616-W/FIGURES/12>
- Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2021.111406>
- Yang, Y., Zhao, S., Cui, L., Bi, F., Zhang, Y., Liu, N., Wang, Y., Liu, F., He, C., & Zhang, X. (2023). Recent advancement and future challenges of photothermal catalysis for VOCs elimination: From catalyst design to applications. *Green Energy & Environment*, 8(3), 654-672. <https://doi.org/10.1016/J.GEE.2022.02.006>
- Yu, J., Liu, S., Xiu, Z., Yu, W., & Feng, G. (2009). Synthesis of sulfur-doped TiO₂ by solvothermal method and its visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1-2), L23-L25. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2008.03.139>
- Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101504. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101504>
- Zhan, X., Luo, Y., Wang, Z., Xiang, Y., Peng, Z., Han, Y., Zhang, H., Chen, R., Zhou, Q., Peng, H., Huang, H., Liu, W., Ou, X., Ma, G., Fan, F., Yang, F., Li, C., & Liu, Z. (2022). Formation of multifaceted nano-groove structure on rutile TiO₂ photoanode for efficient electron-hole separation and water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 65, 19-25. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.05.007>
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., & Cai, Z. (2019). Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. *Applied Sciences* 2019, Vol. 9, Page 2489, 9(12), 2489. <https://doi.org/10.3390/APP9122489>
- Zhang, Z., Bai, L., Li, Z., Qu, Y., & Jing, L. (2019). Review of strategies for the fabrication of heterojunctional nanocomposites as efficient visible-light catalysts by modulating excited electrons with appropriate thermodynamic energy. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(18), 10879-10897. <https://doi.org/10.1039/C9TA02373A>
- Zhang, Z., Huang, G., Li, Y., Chen, X., Yao, Y., Ren, S., Li, M., Wu, Y., & An, C. (2022). Electrically conductive inorganic membranes: A review on principles, characteristics and applications. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131987. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131987>
- Zhao, H., Xing, Z., Su, S., Song, S., Li, Z., & Zhou, W. (2021). Gear-shaped mesoporous NH₂-MIL-53(Al)/CdS P-N heterojunctions as efficient visible-light-driven photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 291, 120106. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120106>
- Zhao, H., Zhang, Y., Liu, Q., Jing, X., Yang, W., Akanyange, S. N., Liu, J., Xie, H., Wang, X., Crittenden, J., Lyu, X., & Chang, H. (2023). WSe₂-loaded co-catalysts Cu₃P and CNTs: Improving photocatalytic hydrogen precipitation and photocatalytic memory performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 629, 937-947. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.135>

- Zhao, T., Fang, M., Tang, Z., Zhao, X., & Wu, F. (2019). Adsorption, aggregation and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles and nanotubes in the presence of different sources of humic acids. *Science of The Total Environment*, *692*, 660-668. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.312>
- Zhu, M., Chen, J., Peijnenburg, W. J. G. M., Xie, H., Wang, Z., & Zhang, S. (2023). Controlling factors and toxicokinetic modeling of antibiotics bioaccumulation in aquatic organisms: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *53*(15), 1431-1451. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2142033>
- Zhu, Q., Zhang, W., Cai, J., Li, J., Zhong, L., Pu, S., & Li, A. (2022). Morphology-controlled synthesis of gold nanoparticles with chitosan for catalytic reduction of nitrophenol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *640*, 128471. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.128471>

