

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

LOUISE BRANDÃO SANTOS

**OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES À BASE DE TiO₂:GRAFENO PARA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SERTRALINA**

Poços de Caldas/MG

2025

LOUISE BRANDÃO SANTOS

**OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES À BASE DE TiO₂:GRAFENO PARA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SERTRALINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) *campus* Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Tania Regina Giraldi.

Coorientador: Prof. Dr. Ailton José Moreira.

Poços de Caldas/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Santos, Louise Brandão.

Obtenção de semicondutores à base de TiO₂:grafeno para degradação fotocatalítica da sertralina / Louise Brandão Santos. - Poços de Caldas, MG, 2025.

111 f. -

Orientador(a): Tânia Regina Giraldi.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Dióxido de titânio. 2. Oxido de grafeno. 3. Sertralina. 4. Fotocatálise.
5. Precursores poliméricos. I. Giraldi, Tânia Regina, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

LOUISE BRANDÃO SANTOS

**OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES À BASE DE TiO₂:GRAFENO PARA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SERTRALINA**

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2025.

Prof. Dra. Tânia Regina Giraldi Andrade
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo
Instituição: Universidade Federal do Catalão

Prof. Dr. Roni Antonio Mendes
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Tania Regina Giraldi Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/03/2025, às 10:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1456107** e o código CRC **EFFD521C**.

Para minha mãe, Ana Carolina Amorim de Mello Brandão.

AGRADECIMENTOS

Aos grandes responsáveis para que eu obtivesse esta oportunidade: minha mãe, Ana Carolina Amorim de Mello Brandão, professora aposentada, minha maior incentivadora e meu coração fora do peito. E meu pai, Carlos Renato da Silva Santos, também professor. A minha melhor herança é a sede por educação e só estou aqui hoje por tudo o que fizeram por mim.

À Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi pela oportunidade oferecida, pela orientação excepcional, dedicação, confiança em mim e por tanto carinho. Você é o meu maior exemplo dentro da academia.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Ailton José Moreira, por todo conhecimento compartilhado, disposição e auxílio.

À minha companheira amada Indara Costa, por tanto incentivo e colaboração para tornar o período deste estudo mais leve.

Aos técnicos de laboratório da UNIFAL, *campus* Poços de Caldas: Cristiano, Eveline e Lucas, pela assistência em todos os momentos.

À Prof^a. Dr^a Sylma Carvalho Maestrelli e ao Prof. Dr. Roni Antônio Mendes, pelas contribuições na pesquisa.

Aos meus colegas da pós-graduação, Vanessa, Otávio e Yago pela boa companhia de laboratório, trocas de conhecimento e auxílios quando necessário.

À Camila e Adam, meus primeiros e eternos amigos que a UNIFAL me trouxe. Agradeço imensamente pelo apoio e amizade de vocês.

Ao Paulo, meu terapeuta, por cuidar do meu psicológico neste momento tão crucial. Você foi essencial.

À Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade.

À banca examinadora.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada.

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

"Eu sou uma pessoa que acredita, como o Nobel, que a humanidade vai tirar mais coisas boas do que ruins de novas descobertas."

Marie Curie

RESUMO

A sertralina (SRTL), um dos antidepressivos mais prescritos globalmente, tem sido frequentemente detectada em corpos d'água, levantando preocupações ambientais devido ao seu potencial impacto negativo sobre organismos aquáticos e ecossistemas. Neste contexto, a presença persistente desse fármaco em ambientes aquáticos aponta a necessidade de desenvolver métodos eficazes para sua remoção. Neste sentido, a fotocatalise, processo que utiliza semicondutores como o TiO_2 ativados com irradiação para degradar poluentes, surge como uma solução promissora. Com este intuito, o presente trabalho investigou a síntese e caracterização de compostos de dióxido de titânio:óxido de grafeno (TiO_2 :GO), obtidos pelo método dos precursores poliméricos, com o objetivo de avaliar seu desempenho na degradação fotocatalítica da SRTL em solução aquosa. As amostras foram sintetizadas com diferentes teores de óxido de grafeno (GO) (1% e 2% em massa) e submetidas a tratamentos térmicos a 400°C e 600°C, em atmosferas de ar e nitrogênio. As caracterizações permitiram analisar as propriedades estruturais, morfológicas e optoeletrônicas dos materiais, fornecendo informações para a compreensão de seu desempenho fotocatalítico. Os resultados indicaram que os materiais apresentaram excelente eficiência fotocatalítica, atingindo degradações entre 80% e 99% da SRTL após 120 minutos de irradiação UV-C (254 nm). O TiO_2 puro sintetizado a 400°C destacou-se, alcançando a máxima taxa de degradação (99%). A incorporação de GO, no entanto, não promoveu melhoria na atividade fotocatalítica, o que foi atribuído à possível desoxigenação do material durante o tratamento térmico. A degradação da SRTL resultou majoritariamente na formação de quatro subprodutos intermediários com comportamentos distintos. Enquanto alguns foram rapidamente degradados, outros apresentaram acúmulo progressivo, dependendo do fotocatalisador empregado. Além disso, observou-se que a presença de GO influenciou diretamente esses processos, inibindo ou favorecendo a formação e estabilização dos intermediários.

Palavras-chave: sertralina; TiO_2 ; óxido de grafeno; precursores poliméricos; fotocatalise; subprodutos.

ABSTRACT

Sertraline (SRTL), one of the most widely prescribed antidepressants globally, has been frequently detected in water bodies, raising environmental concerns due to its potential negative impact on aquatic organisms and ecosystems. In this context, the persistent presence of this drug in aquatic environments points to the need to develop effective methods for its removal. In this sense, photocatalysis, a process that uses semiconductors such as TiO_2 activated with irradiation to degrade pollutants, appears as a promising solution. To this end, the present work investigated the synthesis and characterization of titanium dioxide:graphene oxide (TiO_2 :GO) compounds, obtained by the polymeric precursor method, with the aim of evaluating their performance in the photocatalytic degradation of SRTL in aqueous solution. The samples were synthesized with different graphene oxide (GO) contents (1% and 2% by weight) and subjected to heat treatments at 400°C and 600°C, in oxygen (O_2) and nitrogen (N_2) atmospheres. The characterizations allowed the analysis of the structural, morphological and optoelectronic properties of the materials, providing information for understanding their photocatalytic performance. The results indicated that the materials presented excellent photocatalytic efficiency, reaching degradations between 80% and 99% of SRTL after 120 minutes of UV-C irradiation (254 nm). Pure TiO_2 synthesized at 400°C stood out, reaching the maximum degradation rate (99%). The incorporation of GO, however, did not promote an improvement in the photocatalytic activity, which was attributed to the deoxygenation of the material during the heat treatment. The degradation of SRTL resulted mainly in the formation of four intermediate byproducts with distinct behaviors. While some were rapidly degraded, others showed progressive accumulation, depending on the photocatalyst used. Furthermore, it was observed that the presence of GO directly influenced these processes, inhibiting or favoring the formation and stabilization of the intermediates.

Keywords: sertraline; TiO_2 ; graphene oxide; polymeric precursors; photocatalysis; by-products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Cloridrato de Sertralina.....	21
Figura 2 - Esquema de reações envolvidas na degradação de contaminantes na superfície de uma partícula de semicondutor	25
Figura 3 - Células unitárias das três principais estruturas cristalinas do TiO ₂ : anatase, rutilo e broquita	26
Figura 4 - Representação de uma folha de grafeno	28
Figura 5 - Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da esfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de óxido de grafeno reduzido.....	29
Figura 6 - Mecanismo reacional para o método dos precursores poliméricos	33
Figura 7 - Solução de CT sob agitação em e solução de CT límpida após 24 horas de agitação	37
Figura 8 - “Puff” macerado em almofariz de ágata e pó de TiO ₂ :GO após tratamento térmico.....	38
Figura 9 - Reator.....	42
Figura 10 - Análise térmica TG-DSC do GO.....	43
Figura 11 - Espectro FTIR do GO, tratado termicamente a 400°C e a 600°C.....	46
Figura 12 - MEV-FEG das amostras de óxido de grafeno	48
Figura 13 - Difratoograma de raios X das amostras tratadas termicamente a 400°C em atmosfera de ar.....	49
Figura 14 - Difratoograma das amostras tratadas a 600°C em atmosfera de ar.....	51
Figura 15 - Difratoograma das amostras tratadas a 600°C em atmosfera de N ₂	52
Figura 16 - Espectro FTIR das amostras sintetizadas a 400°C em atmosfera de ar.....	53
Figura 17 - Espectro FTIR das amostras sintetizadas a 600°C em atmosfera de ar.....	54
Figura 18 - Espectro FTIR das amostras sintetizadas a 600°C em atmosfera de N ₂	54
Figura 19 - Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis e Gráfico de Tauc.....	56
Figura 20 - Gráfico de Tauc da amostra 400Ti_Ar.....	57
Figura 21 - Micrografias por MEV-FEG das amostras obtidas.....	59
Figura 22 - Resultados do ensaio de adsorção de SRTL em função do tempo	61

Figura 23 - Porcentagem de SRTL degradada em diferentes fotocatalisadores	62
Figura 24 - Estudo cinético de fotocátalise de uma solução de SRTL em diferentes fotocatalisadores.....	65
Figura 25 - Gráfico de ajuste cinético de uma reação de pseudo-primeira ordem	67
Figura 26 - Estudo cinético dos subprodutos	69
Figura 27 - Espectro FTIR complementar de todas as amostras	105
Figura 28 - Cromatogramas obtidos no sistema de fotólise da SRTL	107
Figura 29 - Cromatogramas obtidos no sistema de fotocátalise da SRTL com a amostra 400Ti_Ar	109
Figura 30 - Cromatogramas obtidos no sistema de fotocátalise da SRTL com a amostra 400Ti1_Ar	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese do TiO ₂ :GO	36
Tabela 2 - Condições de tratamento térmico das amostras sintetizadas	39
Tabela 3 - Análise dos estágios de degradação do óxido de grafeno em atmosferas de O ₂ e N ₂	44
Tabela 4 - Energias de bandgap das amostras sintetizadas	57
Tabela 5 - Dados obtidos a partir dos ajustes de cinética de primeira ordem para a fotólise e para as amostras 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	– Ácido cítrico
BET	– Método de Brunauer, Emmett e Teller
BC	– Banda de condução
BV	– Banda de valência
DRS	– Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa
DRX	– Difração de raios-x
DSC	– Calorimetria exploratória diferencial
EG	– Etileno glicol
FTIR	– Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GO	– Óxido de grafeno
GOr	– Óxido de grafeno reduzido
ISRS	– Inibidor seletivo de recaptção de serotonina
IT	– Isopropóxido de titânio
IUPAC	– União internacional de química pura e aplicada
MEV-FEG	– Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
POA	– Processos oxidativos avançados
PP	– Precursores poliméricos
SRTL	– Cloridrato de sertralina
TG	– Termogravimetria
UV	– Ultravioleta
Vis	– Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR FÁRMACOS	19
3.1.1	Cloridrato de Sertralina	20
3.2	PROCESOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
3.2.1	Fotocatálise Heterogênea	24
3.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂).....	25
3.4	ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	27
3.5	TiO ₂ :GO.....	31
3.6	SÍNTESE QUÍMICA: MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	CHARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	35
4.2	SÍNTESE DOS MATERIAIS	36
4.2.1	Reagentes utilizados.....	36
4.2.2	Obtenção do TiO ₂ e TiO ₂ :GO	36
4.3.	CHARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	39
4.4	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	CHARACTERIZAÇÃO DO GO.....	43
5.2	CHARACTERIZAÇÃO DO TIO ₂ E TIO ₂ :GO.....	49
5.21	DRX	49
5.2.2	FTIR	53
5.2.3	DRS	55
5.2.4	MEV-FEG	58
5.3.	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA SERTRALINA	60
5.3.1	Ensaio de adsorção	61
5.3.2	Ensaio de fotocatalise	62

5.3.3	Cinética da fotocatalise	65
5.3.4	Subprodutos formados	68
6	CONCLUSÕES	72
7	TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	74
	APÊNDICES	98

1 INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de substâncias, dentre as quais encontram-se os fármacos, têm sido detectadas com frequência como contaminantes de águas de rios, lagos e estuários, em muitos lugares do mundo (Wilkinson *et al.*, 2021). Portanto, este tema tem sido tratado com uma crescente preocupação mundial. Os fármacos são contaminantes emergentes que podem alcançar corpos d'água e solos através de várias vias, como atividade industrial, descarte inadequado de resíduos farmacêuticos, resíduos de origem humana e animal, e descarga de efluentes de unidades de tratamento de água. Quando presentes em ambientes aquáticos, esses compostos podem afetar a saúde dos organismos existentes, interferindo em seus processos fisiológicos, reprodutivos e comportamentais. Além disso, há crescente preocupação com os efeitos da exposição crônica a baixas concentrações de fármacos na saúde humana, incluindo o desenvolvimento de resistência antimicrobiana e outros efeitos adversos à saúde (Zaied *et al.*, 2020).

O fármaco cloridrato de sertralina (SRTL) emerge como uma substância de interesse particular devido ao seu amplo uso como antidepressivo e aos potenciais impactos ambientais associados à sua presença no meio ambiente. A contaminação ambiental por SRTL representa uma preocupação significativa devido aos seus efeitos sobre os organismos aquáticos e os ecossistemas. Estudos têm demonstrado que mesmo em concentrações baixas, a SRTL pode afetar o desenvolvimento e a reprodução de organismos aquáticos, além de potencialmente interferir em processos ecológicos fundamentais (Gornik *et al.*, 2020). Para enfrentar esta questão, é essencial o desenvolvimento de métodos de tratamento eficazes e sustentáveis de águas residuais.

Considerando que os processos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na remoção de contaminantes emergentes, a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) é uma alternativa viável para a resolução deste problema (Moreira, 2019). Um dos POAs com potencial para o tratamento de águas residuais farmacêuticas é a fotocatalise heterogênea. Uma grande variedade de compostos é passível de degradação por fotocatalise, valendo citar alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, tensoativos e corantes (Ameta; Ameta, 2016). Este processo utiliza materiais semicondutores para

catalisar reações químicas que decompõem contaminantes orgânicos e inorgânicos em subprodutos, muitas vezes inofensivos, sob influência de radiação luminosa (Cristino *et al.*, 2020). O procedimento implica na criação de pares elétron-buraco por meio da exposição a fótons com energia adequada, o que resulta na transferência de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) em materiais semicondutores. Em ambientes aquosos, esses pares elétron-buraco geram radicais altamente reativos, como por exemplo os radicais hidroxila (HO^\bullet). Quando em contato com esses radicais, os contaminantes sofrem degradação por meio da perda de elétrons ou átomos de hidrogênio, ou por meio de reações químicas em ligações insaturadas (Nogueira; Jardim, 1998).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor com potencial de aplicações na descontaminação ambiental, incluindo o tratamento de águas residuais (Secundino-sánchez *et al.*, 2022). O TiO_2 apresenta alta eficiência no processo, menos toxicidade, baixo custo e estabilidade. Entretanto, a busca por um fotocatalisador combinado de TiO_2 na forma dopada, compósitos ou heteroestruturas, surge das limitações do uso desse semicondutor, como seu *bandgap* relativamente alto, entre 3,0 eV para a estrutura rutilo e 3,2 eV para a estrutura anatase, sua baixa absorção na faixa visível e na faixa do espectro solar, lenta cinética de transferência de carga e elevada taxa de recombinação eletrônica, que diminui a eficiência na geração de radicais livres e, por consequência, a eficiência na degradação dos contaminantes (Nasir *et al.*, 2022). Nesse contexto, uma opção promissora para aumentar o potencial fotocatalítico do TiO_2 é sua combinação com estruturas de carbono, como o óxido de grafeno (GO). Devido às propriedades de transferência eletrônica do GO, a união desses materiais também tem sido relatada como uma forma de reduzir a recombinação eletrônica (Teshnizi; Karimi, 2023) e ativar o fotocatalisador em comprimentos de onda na região do visível (Oliveira *et al.*, 2022). Ademais, apesar de existirem diversos estudos na literatura sobre a utilização do óxido de grafeno em conjunto com dióxido de titânio, ainda não se compreende completamente a influência do grau de oxidação do grafeno na fabricação de fotocatalisadores eficazes, nem qual seria a relação ideal entre TiO_2 e GO em termos de proporção de massa para produzir fotocatalisadores com menor recombinação elétron-buraco.

Não há dados na literatura que reportem a otimização de heteroestruturas compostas de TiO_2 :GO para degradar SRTL em meio aquoso. Portanto, o presente

trabalho visa estudar o efeito da ação combinada do GO com o TiO_2 , em diferentes proporções mássicas, por meio de caracterizações dos fotocatalisadores preparados e por meio de avaliações cinéticas de degradação da SRTL.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de materiais à base de $\text{TiO}_2\text{:GO}$ pelo método dos precursores poliméricos e aplicá-los em processos fotocatalíticos visando a degradação do fármaco Sertralina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) sintetizar $\text{TiO}_2\text{:GO}$ pelo método dos precursores poliméricos em diferentes proporções mássicas e condições de tratamento térmico;
- b) caracterizar os materiais obtidos por análise térmica (tg-dsc), difração de raios x (drx), espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (ftir), espectroscopia uv-visível por reflectância difusa (drs), e microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (mev-feg);
- c) utilizar as amostras na degradação fotocatalítica do cloridrato de sertralina (sertralina), sob radiação uvc;
- d) avaliar os subprodutos formados durante o processo de degradação fotocatalítica e suas alterações ao longo do tempo de reação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR FÁRMACOS

O aumento da contaminação, especialmente no ecossistema aquático, é consequência direta da ampla variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos que são descartados inadequadamente nos efluentes domésticos, industriais e até mesmo de produtos utilizados na agricultura e agropecuária. A grande maioria dos contaminantes orgânicos incluem fármacos, corantes, pesticidas agrícolas, e outros resíduos industriais (Bratovčić, 2023).

Os fármacos desempenham um papel crucial na melhoria da expectativa e qualidade de vida das pessoas. Anualmente, grandes quantidades desses produtos são utilizadas para tratamento humano e veterinário, porém, essa ampla utilização resulta em uma maior concentração desses compostos em águas residuais, tornando-os contaminantes emergentes preocupantes (Liu *et al.*, 2015). A presença desses contaminantes no ambiente é crescente, uma vez que os métodos convencionais de tratamento de águas residuais muitas vezes não são eficazes para removê-los, mantendo assim sua toxicidade e persistência. Devido à sua característica não biodegradável, esses compostos, frequentemente detectados em corpos d'água e até mesmo na água potável, têm recebido grande atenção para um tratamento eficiente visando ao reuso da água (Kanakaraju; Glass; Oelgemoller, 2018).

A primeira detecção de fármacos em efluentes de águas residuais ocorreu na década de 1970 (Hignite; Azarnoff, 1977), e desde então há numerosos relatos sobre a presença dessas substâncias em águas superficiais ao redor do mundo. Wilkinson *et al.* (2021) investigaram a poluição farmacêutica em rios de 104 países, observando as maiores concentrações acumulativas na África Subsaariana, sul da Ásia e América do Sul, sendo a maior em Lahore, no Paquistão (média de 70,8 µg/ L), e as substâncias mais frequentemente encontradas ao redor do mundo foram paracetamol, cafeína, atenolol, citalopram, desvenlafaxina, temazepam, dentre outros. Desbiolles *et al.* (2018) identificaram altos níveis de antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e hormônios nas águas costeiras marinhas e nas águas residuais e fluviais que deságuam no Mar Mediterrâneo. Na província de Henan (China) há ocorrência de variados fármacos e micro contaminantes químicos em ambientes aquáticos com

indicativo de alto risco para o ecossistema local (Wu *et al.*, 2019). Na Índia, um estudo de análise de efluentes locais foi realizado e comparado com os dados de países desenvolvidos. Neste estudo, foram detectadas ciprofloxacina, sulfametoxazol, amoxicilina, norfloxacin, ofloxacin em concentrações 40 vezes maior que na Europa, Austrália, Ásia e América do Norte (Balakrishna *et al.*, 2017). Até mesmo no Ártico, centenas de substâncias relacionadas a fármacos foram detectadas nas águas costeiras do mar, substâncias essas que foram liberadas principalmente por resíduos domésticos, municipais e esgotos (Kallenborn; Brorstrom-lunden; Reiersen, 2018).

No Brasil, fármacos como anti-inflamatórios e hormônios já foram detectados há mais de duas décadas em efluentes do Rio de Janeiro, incluindo em águas residuais tratadas (Stumpf *et al.*, 1999). Níveis razoáveis de medicamentos psiquiátricos como bromazepam, clonazepam e o ansiolítico diazepam, também foram encontradas no abastecimento público municipal de água do Rio de Janeiro (Ferreira, 2014), além de altas concentrações do esteroide 17 α -etinilestradiol e do antibiótico sulfametoxazol, em águas superficiais de um rio afluente na região oceânica local que sofre com lançamento de esgoto urbano não tratado (Sabino *et al.*, 2021). Santos *et al.*, (2020) analisaram a presença de 28 compostos fármacos em quatro fontes hídricas brasileiras, incluindo fontes de água potável. Os medicamentos mais comumente detectados em níveis elevados de contaminação foram betametasona, prednisona e fluconazol, enquanto aqueles que apresentaram maiores riscos toxicológicos foram loratadina, atorvastatina, norfloxacin, cafeína e ranitidina.

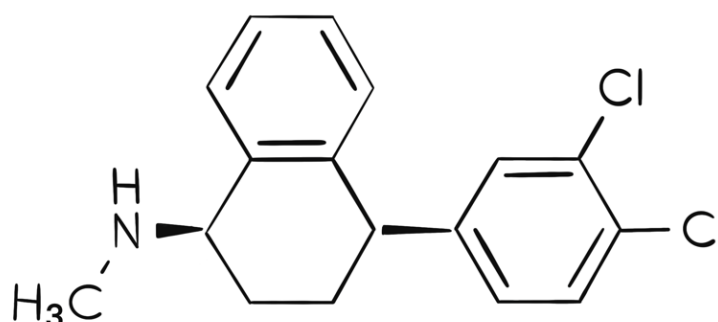
Além das preocupações ambientais, a gama de efeitos relatados resultantes da contaminação por químicos farmacêuticos incluem risco prejudicial para organismos selvagens, afetando sua fisiologia, surgimento e possibilitando sua disseminação (Bean *et al.*, 2022). Desse modo, a presença dessas substâncias no meio aquático torna-se uma prioridade significativa para agências reguladoras envolvidas na avaliação de riscos tanto para humanos, quanto para a ecologia.

3.1.1 Cloridrato de Sertralina

Entre as substâncias farmacêuticas que geram preocupação devido ao seu potencial de contaminação em ambientes aquáticos estão os inibidores seletivos de recaptção da serotonina (ISRS). Os ISRS são prescritos para depressão clínica e

alguns distúrbios compulsivos (Park, *et al.*, 2012). Em 2023, de acordo com a auditora do varejo farmacêutico IQVIA (líder global no uso de informação, tecnologia e análises avançadas), o Brasil apresentou um crescimento de faturamento na área farmacêutica de 8,15% comparado a 2022. Segundo Tiguman *et al.* (2024), em uma revisão sistemática com buscas nas bases de dados MEDLINE, Embase, Scopus, LILACS e SciELO, a cada 100 brasileiros, 4 fazem uso de antidepressivos. O ISRS Cloridrato de Sertralina ($C_{17}H_{17}Cl_2N$, Figura 1), por exemplo, está entre os 10 antidepressivos mais vendidos no Brasil em 2022 (Close-Up International, 2022). E de acordo com um estudo realizado pela companhia Vidalink, houve um aumento de 37% na aquisição de antidepressivos no país no primeiro semestre de 2023, em comparação ao mesmo período do ano anterior. Entre os fármacos mais demandados, está a SRTL (ISTOÉ Dinheiro, 2023).

Figura 1 - Fórmula estrutural do Cloridrato de Sertralina



Fonte: Da autora.

A SRTL é um dos medicamentos antidepressivos que têm sido frequentemente relatado em ambientes aquáticos (Mohamed *et al.*, 2023). A SRTL em águas residuais varia de até 273 ng L^{-1} em influentes (Golbaz *et al.*, 2023) a 1.930 ng L^{-1} em efluentes (Mole; Brooks, 2019). Como o fármaco modula diretamente algumas funções celulares e atua no sistema nervoso central em muitos organismos, a presença em variados níveis de SRTL nas águas pode influenciar diversos processos fisiológicos, incluindo: reprodução, desenvolvimento, comportamento, sistema imunológico e vias de sinalização neuroendócrina (Park *et al.*, 2012). A SRTL também se acumula em

sedimentos e organismos aquáticos, afetando a atividade locomotora, o comportamento alimentar, as interações predador-presa e a reprodução (Hedgspeth; Nilsson; Berglund, 2013; Minguez *et al.*, 2015). Grupos de pesquisa, como os de Kuzmanovic *et al.* (2016) e Osório *et al.* (2016), determinaram que a SRTL é um dos principais contaminantes emergentes que contribuem para efeitos tóxicos crônicos em quatro bacias hidrográficas na Espanha (Kuzmanovic *et al.*, 2016; Osorio *et al.*, 2016).

A maioria dos fármacos não é completamente removida por meio de sistemas de tratamento de água convencional, já que os fármacos são contaminantes orgânicos extremamente estáveis no ambiente e de difícil remoção pelos tratamentos normalmente empregados, como os físicos (peneiramento, decantação, filtração), químicos (floculação, cloração, ozonização), e biológicos (lodo ativado, reatores anaeróbicos, filtros biológicos). Por isso, a degradação dessas substâncias por meio de tratamentos avançados, é, muitas vezes, a melhor alternativa, pois os subprodutos gerados muitas vezes são inativos, menos tóxicos e menos perigosos ao meio ambiente (Moreira, 2019; Tong *et al.*, 2012). No entanto, é crucial ressaltar que no Brasil, assim como em outros países de renda média densamente povoados, há uma escassez de estudos sobre a presença desse fármaco em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e nas matrizes hídricas do país.

Para aplicações de degradação, a SRTL, em especial, possui estabilidade hidrolítica e baixa biodegradabilidade, tornando a fotodegradação potencialmente seu principal processo natural de remoção (Lam *et al.*, 2009). Gornik *et al.* (2020) estabeleceram que a SRTL se degrada por uma cinética de pseudo-primeira ordem dominada principalmente pela fotólise direta, enquanto a presença de certas espécies reativas incluindo HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ aceleram ainda mais a taxa de degradação do composto. Neste contexto, Silva *et al.* (2023) desenvolveram nanoestruturas 3D do semicondutor ZnO (óxido de zinco) e alcançaram 94% de eficiência em degradação fotocatalítica da SRTL em 60 minutos. O material foi reaproveitado e mesmo após 5 ciclos de reuso, a eficiência permaneceu em 80% (Silva *et al.*, 2023).

Em busca de melhorar a eficácia na remoção ambiental dos contaminantes emergentes, diversas técnicas de tratamento avançado têm sido exploradas. Como citado, os métodos mais comumente utilizados são os tratamentos biológicos e físico-químicos. No entanto, há possibilidade de o contaminante em questão ser resistente à biodegradação e conseqüentemente, persistente no efluente. Essa ocorrência se

deve ao fato de que os processos biológicos não são capazes de lidar eficientemente com compostos recalcitrantes, enquanto os processos físico-químicos geralmente apenas os transferem para outra fase, sem degradação completa. Diante disto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa promissora.

3.2 PROCESOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs se baseiam na criação de espécies altamente oxidantes que podem degradar compostos resistentes aos métodos convencionais, isso por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes. Um desses oxidantes é o radical HO[•], podendo ser empregado no tratamento de compostos orgânicos em fase aquosa ou absorvidos em uma matriz. Os radicais HO[•], podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂), com ou sem a presença de radiação ultravioleta (UV), semicondutores ou fotocatalisadores (TiO₂ e ZnO com UV). Radicais como HO₂[•], O₂[•] e O₂^{•-}, também contribuem para a degradação de compostos orgânicos (Luo *et al.*, 2021; Wang; Zhuan, 2020). Através dos POAs, os contaminantes são mineralizados parcial ou integralmente em CO₂, água e sais inorgânicos. Os processos que incluem catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (Marques; Stumbo; Canela, 2017; Teixeira; Jardim, 2004)

No que diz respeito aos sistemas homogêneos, a degradação do contaminante orgânico pode ocorrer através de dois mecanismos distintos. O primeiro é a fotólise direta por meio da radiação ultravioleta (UV), onde a luz é a única fonte capaz de promover a decomposição do contaminante. O segundo mecanismo envolve a formação de radicais HO[•], que possuem alta capacidade oxidante e vida útil curta, sendo responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos pela presença de catalisadores semicondutores (Teixeira; Jardim, 2004).

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

As primeiras referências ao processo de fotocatalise datam de 1964, com as publicações de Hauffe. No entanto, o trabalho que impulsionou significativamente as pesquisas nessa área foi realizado por Fujishima e Honda, em 1972, num estudo que tratava da fotoeletrolise da água utilizando radiação ultravioleta e ânodos de titânia, resultando na geração de hidrogênio e oxigênio (Fujishima; Honda, 1972; Herrmann, 2010).

O processo de fotocatalise consiste na interação do semicondutor com a radiação emitida para a formação de radicais HO[•], por meio de uma reação redox. Essa interação ocorre quando a superfície do semicondutor é exposta à radiação com uma quantidade de energia igual ou maior que seu *bandgap*, que é a energia mínima necessária para promover elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC). Isso resulta na geração de uma vacância energética (h⁺) na BV, e um excesso de elétrons (e⁻) na BC. Uma vez formado o par elétron/buraco (e⁻/h⁺), essas cargas podem migrar para a superfície da partícula, gerando sítios oxidantes na BV e redutores na BC. Os elétrons e os buracos gerados na superfície do semicondutor podem interagir com moléculas de H₂O e O₂ presentes no meio, promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila e o ânion superóxido (O₂^{•-}). Essas espécies altamente reativas são capazes de oxidar moléculas orgânicas, degradando-as em compostos de menor massa molecular ou, em casos mais eficientes, convertendo-as em CO₂ e H₂O. A eficiência do processo fotocatalítico depende, essencialmente, da capacidade de remover os elétrons excitados da superfície do semicondutor e de minimizar a recombinação do par elétron/buraco (Nogueira; Jardim, 1998). As Equações 1 a 5 e a Figura 2 apresentam o procedimento supracitado. Essa série de etapas são as responsáveis por promover o processo de mineralização dos contaminantes.

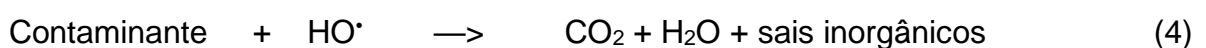
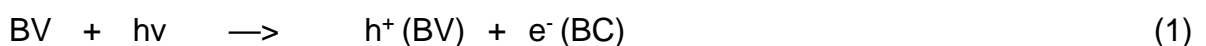
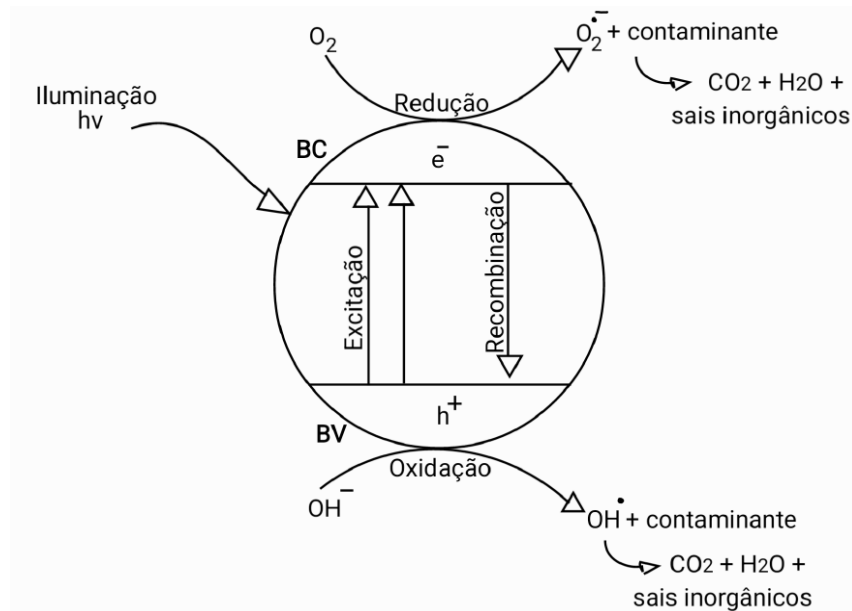




Figura 2 - Esquema de reações envolvidas na degradação de contaminantes na superfície de uma partícula de semiconductor



Fonte: Da autora.

Os semicondutores mais comumente utilizados em fotocat\u00e1lise s\u00e3o: di\u00f3xido de tit\u00e2nio (TiO_2), sulfeto de c\u00e1dmio (CdS), \u00f3xido de zinco (ZnO), tri\u00f3xido de tungst\u00e9nio (WO_3), sulfeto de zinco (ZnS), \u00f3xido de bismuto (BiO_3) e \u00f3xido de ferro (Fe_2O_3). Dentre eles, o TiO_2 \u00e9 o material mais reportado na literatura. No Brasil, o uso da fotocat\u00e1lise heterog\u00eanea no Brasil \u00e9 especialmente vantajoso devido \u00e0 abund\u00e2ncia de energia solar dispon\u00edvel, o que reduz os custos do processo.

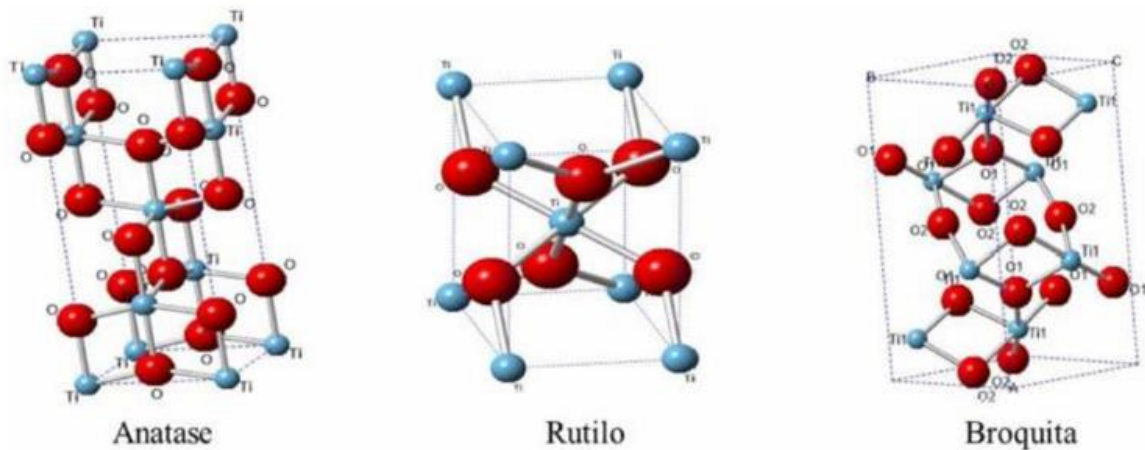
3.3 DI\u00d3XIDO DE TIT\u00c2NIO (TiO_2)

Desde a descoberta do fen\u00f4meno da divis\u00e3o fotocatal\u00edtica da \u00e1gua no eletrodo de TiO_2 sob luz ultravioleta por Fujishima e Honda (Fujishima; Honda, 1972), o TiO_2 tem atra\u00eddo muita aten\u00e7\u00e3o devido \u00e0 possibilidade de aplica\u00e7\u00e3o como transportador de catalisadores, degrada\u00e7\u00e3o de contaminantes, sensor de g\u00e1s, c\u00e9lulas fotovoltaicas e fot\u00f3lise de \u00e1gua. Al\u00e9m disso, pode-se dizer que ele est\u00e1 entre os \u00f3xidos semicondutores mais estudados com prop\u00f3sito de descontamina\u00e7\u00e3o ambiental em raz\u00e3o das propriedades f\u00edsicas e qu\u00edmicas est\u00e1veis, excelentes propriedades \u00f3pticas,

não toxicidade, grande disponibilidade no mercado, e principalmente, elevada atividade fotocatalítica (Hashimoto; Irie; Fujishima, 2005).

A atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada por sua estrutura cristalina, defeitos, impurezas e morfologia (Wang; Zhang 2011; Zioli; Jardim, 1998). Ele pode ser encontrado em três diferentes estruturas principais (ou fases) cristalinas: anatase, rutilo e broquita, as quais se diferem pela organização dos octaedros e pela posição relativa entre eles, o que afeta a estrutura eletrônica de bandas e sua densidade de massa, caracterizando a distinção de cada fase. A Figura 3 ilustra as células unitárias destas estruturas.

Figura 3 - Células unitárias das três principais estruturas cristalinas do TiO_2 : anatase, rutilo e broquita



Fonte: Santos, (2017, p.22)

Com base na alta mobilidade dos pares elétron-buraco, verifica-se uma eficiência fotocatalítica superior na fase anatase sob irradiação UV em comparação com a outras estruturas (Etacherl *et al.*, 2015; Katal *et al.*, 2020). Além disso, as faces dominantes na morfologia anatase cristalina são (011) e (001). A face (001) é altamente reativa e por consequência, é responsável por afetar positivamente a atividade fotocatalítica, estabilidade e propriedades de absorção (Daghrir *et al.*, 2013).

Amplas evidências históricas fornecem a investigação do TiO_2 em diversas aplicações fotocatalíticas. Seu potencial de degradação foi descoberto em 1929, quando Keidel avaliou que o material exposto à radiação UV promove reações químicas que ocasionam descamação de tintas e degradação de tecidos (Hashimoto, Irie e Fujishima, 2005). Posteriormente, em 1938 foi realizado o primeiro estudo

utilizando TiO_2 para fotodegradação, onde confirmou-se que a absorção de UV do material produz radicais livres que atuam como foto-oxidantes de corantes orgânicos (Goodeve, Kitchener, 1938; Hashimoto; Irie; Fujishima, 2005). Kato e Mashio reportaram em 1956 o uso do TiO_2 como fotocatalisador, utilizando partículas do semicondutor dispersas em solventes orgânicos. Com a radiação UV, investigaram a oxidação dos solventes e formação de H_2O_2 simultaneamente. Além disso, constataram uma maior atividade fotocatalítica no material de fase anatase do que na fase rutilo (Hashimoto; Irie; Fujishima, 2005). Em 1972 houve a primeira implementação de eletrodos de TiO_2 como fotossensibilizador na eletrólise da água (Fujishima; Honda, 1972). Posteriormente, em 1977, Frank e Bard atribuíram uma visão sobre a oxidação fotocatalítica de íons sulfito e cianetos aquosos, que desencadeou a incorporação de dióxido de titânio na purificação fotocatalítica da água (Frank; Bard, 1977).

Dentre os materiais fotocatalíticos à base de TiO_2 , a P-25 comercial se destaca pelo seu alto desempenho e ampla aplicação na degradação de poluentes, apresentando uma composição multifásica contendo aproximadamente 70% de anatase e 30% de rutilo. Entende-se que a mistura de fases nessa faixa de porcentagem favorece uma separação mais eficiente dos pares elétron-buraco e reduz a recombinação dos portadores de carga (Alvear-Daza *et al.*, 2021). Por esse motivo, a interação sinérgica entre as estruturas cristalinas anatase e rutilo resulta em uma atividade fotocatalítica superior em comparação ao TiO_2 monofásico.

Como citado, inúmeras pesquisas sobre o TiO_2 e suas propriedades vêm sendo realizadas desde o início do século XX. No século XXI, a principal área de investigação segue sendo sua aplicação em fotocatalise, porém, com foco na introdução de novos componentes ao semicondutor em busca de proporcionar melhores desempenhos de suas propriedades fotocatalíticas.

3.4 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Camada gráfitica individual é a definição do grafeno pela IUPAC. Seu primeiro registro de descobrimento foi em 1947, quando o físico Philip Russel Wallace propôs sua existência enquanto realizava estudos teóricos sobre o material. O termo grafeno foi proposto em 1962, quando os físicos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter

Boehm o utilizaram em seus trabalhos com compostos à base de grafite. Entretanto, quarenta anos mais tarde, o material voltou a ser objeto de interesse, até que em 2004, os pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov isolaram o grafeno e o caracterizaram pela primeira vez em uma pesquisa que lhes renderam um prêmio Nobel de física (Dresselhaus, 2010; Januario *et al.*, 2016).

Compreende-se o interesse da comunidade científica sobre o grafeno devido às suas propriedades físicas que permite a aplicabilidade em diversas áreas de interesse. O grafeno é composto por uma monocamada de carbono bidimensional constituída por átomos de carbono puro em arranjos hexagonais de hibridizações sp^2 , permitindo que sua estrutura seja compreendida como uma única folha de grafite que foi separada de sua estrutura tridimensional (Pastrana *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010). A Figura 4 ilustra uma representação esquemática de uma folha de grafeno. Sua única camada de átomos confere-se ao grafeno o material mais fino já conhecido, mais forte que o aço, de alta condutividade térmica a temperatura ambiente, grande área superficial, excelente condutividade elétrica e com alta mobilidade de cargas a temperatura ambiente (Balandin, *et al.*, 2008; Geim, 2009; Lee *et al.*, 2008;).

Figura 4 - Representação de uma folha de grafeno

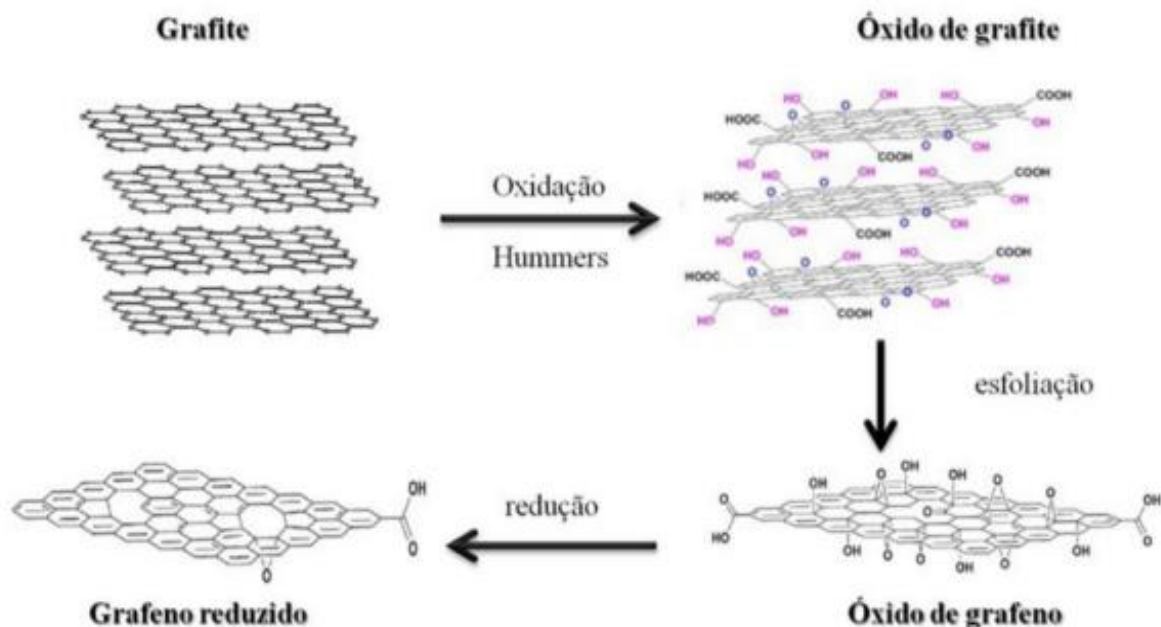


Fonte: Domingues (2013, p. 1)

No que concerne aos formatos existentes do grafeno, tem-se o óxido de grafeno reduzido (GOr), que é produto da redução do óxido de grafeno (GO) esfoliado do óxido de grafite, que por sua vez, é produzido por meio da oxidação do grafite em meio ácido, podendo considerá-lo como um material de fácil processamento. Esse

método foi proposto por Hummers e Hoffman, em 1958 (Moo, 2014), atribuindo ao material estruturas gráficas constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila (Edwards; Coleman, 2013). A Figura 5 ilustra o processo descrito.

Figura 5 - Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da esfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de óxido de grafeno reduzido



Fonte: Oliveira (2013, p. 1535)

Há na literatura alguns estudos que variam os agentes que promovem a oxidação, suas proporções e as condições de reação. Essas variações possibilitam diferentes materiais com variáveis graus de oxidação e diversos tamanhos de folhas (Bei *et al.*, 2011; Krishnamoorthy; Mohan; Kim, 2011; Zhu *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que as rotas de obtenção do óxido de grafeno reduzido (GOR) frequentemente relatadas são redução térmica e redução química. Na redução química, são empregados agentes redutores, tais como hidrazina, boro-hidreto de sódio, compostos contendo enxofre, ácido ascórbico e vitamina C. O GOR também pode ser obtido por aquecimento; neste método, a amostra seca é tipicamente

submetida a um aumento de temperatura. Esse aquecimento libera moléculas de CO, CO₂ e água. Os grupos funcionais presentes na superfície do óxido de grafeno se decompõem a partir de aproximadamente 200°C (McCallister *et al.*, 2007; Potts *et al.*, 2011).

A alteração de rede desde o material como grafite até o óxido de grafeno, reflete consequentemente seu espaçamento interplanar, passando de 0,335 nm (grafite) para aproximadamente 0,625 nm (óxido de grafeno) (Marcano *et al.*, 2010). Quando finalmente se obtém GO, o material passa a ter característica hidrofílica, compondo os grupos funcionais: carbonila, carboxila, hidroxila e epóxi (Shao *et al.*, 2012), o que permite dispersá-lo em muitos solventes polares, incluindo água. Além disso, o material torna-se dielétrico, perdendo parcialmente as hibridizações sp² para sp³, sendo necessário aplicar o processo de redução para melhoria de suas propriedades elétricas, gerando o GOr (Dreyer *et al.*, 2010; Krishnamoorthy; Mohan; Kim, 2011; Molina *et al.*, 2013).

De alto interesse tecnológico devido aos métodos de obtenção simples, o óxido de grafeno vem sendo objeto de estudo em novas linhas de pesquisa que divergem das com grafeno comum, das quais se aplicam a: membranas para purificação de água, supercapacitores, vidros condutores, materiais trocadores de íon, entre outros (Sahoo *et al.*, 2022). Li *et al.* realizou um estudo em 2015 que verificou no óxido de grafeno um material promissor para aplicações energéticas e ambientais, empregando-o em catálise para conversão de gases poluentes durante um processamento industrial. Para finalidades de purificação de água, o GO exibe alta capacidade de adsorção para Cd (II), Co (II), Au (III), Pd (II), Ga (III) e Pt (IV) (Liu *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2011;). A literatura também reporta a alta capacidade do GO adsorver corantes orgânicos (Qi *et al.*, 2017; Ramesha *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2014), principalmente o azul de metileno e a rodamina B, com eficiências de 97% e 88%, respectivamente (Molla *et al.*, 2019). Além disso, o óxido de grafeno se mostrou promissor em forma de membranas (Nair *et al.*, 2012), sendo utilizado como peneiras iônicas e moleculares ou para transporte seletivo de gases.

Atualmente, uma quantidade significativa de estudos reporta que quando composto com outros materiais semicondutores, o grafeno possui capacidade de aumentar significativamente a mobilidade eletrônica dos fotocatalisadores pelo

processo interfacial de transferência de elétrons fotoinduzido, promovendo eficiência na separação de elétrons e buracos induzidos pela luz (Nasir *et al.*, 2022).

3.5 TiO₂:GO

Modificações na estrutura do TiO₂ têm sido propostas para ampliar sua utilização e contornar duas desvantagens significativas no uso do TiO₂ como fotocatalisador: a alta energia de *bandgap* e a alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas (pares elétron-buraco). Tal fato corroborou diversos estudos que investigam fotocatalisadores compósitos à base de TiO₂ e GO, uma vez que o material resultante agrega novas propriedades sinérgicas que aumentam sua funcionalidade (Nasir *et al.*, 2022). Yu *et al.* (2022), utilizaram os compósitos para degradação fotocatalítica de corantes e obtiveram taxas de degradação acima de 90% para alaranjado de metila, azul de metileno e rodamina B. Degradações acima de 90% também foram alcançadas para o contaminante éter decabromodifenílico (Yang *et al.*, 2023) e 50%, 86% e 100% para os compostos farmacêuticos: fenazopiridina, rifampicina e azatioprina (Teshnizi; Karimi, 2023). Em particular, o emparelhamento do TiO₂ com o grafeno surgiu como um dos métodos mais eficazes para ampliar suas aplicações, uma vez que aumenta a área superficial do catalisador, resultando na introdução de mais sítios ativos para o processo redox; dificulta a recombinação do par elétron-buraco, pois o GO atua como capturador de elétrons; e melhora a capacidade do catalisador de absorver contaminantes orgânicos (Ton *et al.*, 2023).

Alguns trabalhos relatam que a ligação do dióxido de titânio com o óxido de grafeno tem a capacidade de reduzir a energia de *bandgap* do TiO₂, o que resulta no aumento de seu potencial de absorção em comprimentos de onda mais próximos da região do visível (Mahmood *et al.*, 2014). Além disso, devido a elevada capacidade de adsorção do GO, proveniente de seus grupos funcionais oxigenados e alta área superficial, o material proporciona uma grande quantidade de sítios ativos capazes de interagir com diferentes tipos de moléculas e íons, e por isso, sua junção facilita o contato do contaminante com a superfície do TiO₂ (Etacheri *et al.*, 2015). Teshnizi *et al.* estudou o compósito de TiO₂:GO, variando as concentrações de grafeno em 0% a 2%, aplicando-o em fotocatalise no tratamento de águas residuais em meio aos fármacos rifampicina, fenazopiridina e azatioprina. Os autores obtiveram degradação

total da azatioprina, 87% da rifampicina e 50% da fenazopiridina, anteriormente citadas, e concluiu melhor eficácia no material composto por 1,5% de grafeno (Teshnizi *et al.*, 2023).

Até o momento, a atividade fotocatalítica do TiO₂:GO pode ser explicada de duas maneiras. Uma delas afirma que após a incidência sobre a superfície do óxido de titânio, ocorre transferência de elétrons da BV para BC por influência de fótons com energia igual ou superior ao valor do *bandgap* do TiO₂ e, por conseguinte, esses elétrons são transferidos para o grafeno, enquanto os buracos produzidos se mantêm na superfície do TiO₂ participando das reações de oxidação e redução. Nesse sentido, pode-se dizer que o grafeno atua como uma armadilha para os elétrons fotogerados, reduzindo a velocidade de recombinação dos pares elétron-buraco (Hoffmann *et al.*, 1995). O outro modelo diz que o par elétron-buraco é gerado no próprio material carbonoso. Segundo Wang *et al.* (2005), o elétron fotogerado é transferido para a banda de condução do TiO₂, gerando radicais superóxidos via adsorção de oxigênio molecular. Dessa maneira, o material à base de carbono remove um elétron da BV do TiO₂, dando origem a um buraco. Com isso, o TiO₂ é carregado positivamente e assim reage com a água adsorvida formando radicais HO[•], (Wang *et al.*, 2005).

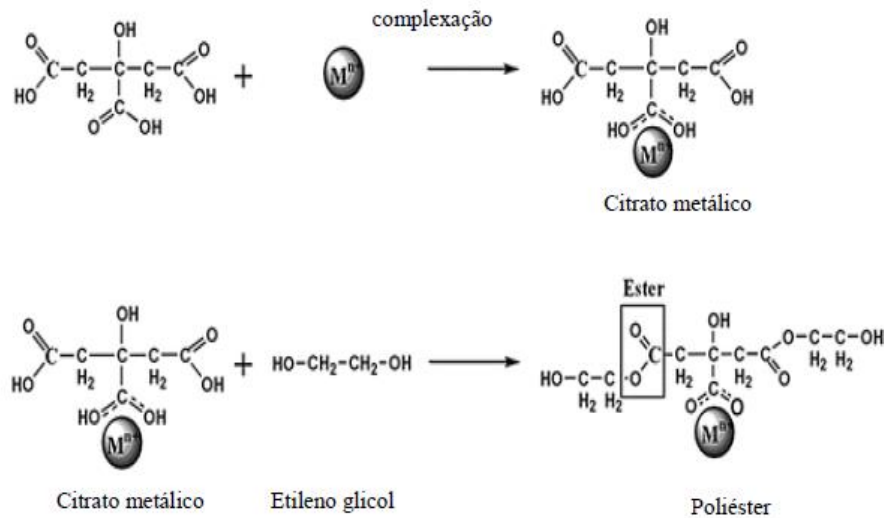
Segundo Nasir *et al.* (2022), novos compósitos à base de TiO₂ e grafeno podem ser um sinal verde no futuro da fotocatalise, visando a remediação da contaminação.

3.6 SÍNTESE QUÍMICA: MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Neste contexto, dentre diversos métodos químicos empregados na produção de materiais para tais finalidades, neste estudo específico, foi adotado o método dos precursores poliméricos (PP) para a síntese de TiO₂:GO, também conhecido como método Pechini. Esse método implica na formação de uma cadeia polimérica na qual os metais são complexados em sítios ativos (Dimesso, 2016). Inicialmente, um precursor metálico é adicionado a uma solução contendo ácido cítrico (AC), resultando na formação de um complexo metálico estável em solução aquosa, conhecido como citrato metálico. Posteriormente, o etilenoglicol (EG) é introduzido para promover a polimerização das moléculas de citrato entre os grupos álcool e ácido carboxílico, resultando na formação de uma estrutura polimérica. Após aquecimento da mistura, ocorre a pirólise da solução, o material sob tratamento térmico gera um material rico

em matéria orgânica, denominado “*puff*” que em seguida é calcinado, promovendo a cristalização e culminando na obtenção do material desejado (Braga *et al.*, 2014; Moreira, 2019). O processo de síntese descrito é ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo reacional para o método dos precursores poliméricos



Fonte: Adaptado de Dimesso (2016, p. 5); Lee *et al.* (2003, p. 2628).

De acordo com Zanetti (1997), a relação entre ácido e metal desempenha um papel crucial na estequiometria dos óxidos. O conceito fundamental desse método é assegurar uma distribuição uniforme dos diferentes íons metálicos ao longo do polímero resultante. Esta homogeneidade é de grande importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complexas, visto que a homogeneidade composicional do óxido final está diretamente relacionada à uniformidade química na distribuição de cátions em um sistema de gel (Zoccal, 2010).

Tai e Lessing (1992) realizaram uma investigação detalhada sobre as características do “*puff*” formado após a pirólise do material, em relação à massa orgânica do ácido cítrico (AC) e do etilenoglicol (EG). Verificou-se a formação de um “*puff*” altamente poroso resultante da desidratação de uma mistura adequada de AC/EG. Eles observaram a existência de uma proporção ideal na relação molar AC/EG, variando aproximadamente entre 40/60 e 60/40, dependendo das espécies químicas presentes na solução polimérica. O excesso de EG ou AC resultou em aglomeração de pós duros e multifásicos. O AC pode participar de uma reação de

autocondensação, especialmente na presença de EG. Um excesso de AC favorece essa reação, produzindo um polímero com aparência vítrea e rígida, enquanto o excesso de EG tende a evaporar durante a calcinação do polímero, prejudicando a formação do material poroso e retardando a queima das ligações químicas no poliéster, o que também contribui para um polímero vítreo e rígido (Zoccal, 2010).

Ademais, o método dos precursores poliméricos apresenta diversas vantagens, tais como simplicidade de processamento, baixo custo, reprodutibilidade, não necessita de atmosfera inerte, controle sobre a estequiometria reacional, homogeneidade composicional e obtenção de partículas finas e nanométricas (Belyakov; Kulikov, 2011). Algumas desvantagens também estão associadas a este método químico, como a considerável perda de massa. Durante a calcinação, a decomposição do material orgânico pode resultar em combustões adicionais, levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados. Assim, o controle preciso da decomposição térmica é crucial para aprimorar esse processo. No entanto, uma característica distintiva desse método é a sua flexibilidade. Ele pode ser utilizado na síntese de diversos óxidos, com diferentes estruturas, por meio de ajustes simples de variáveis (Zoccal, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, são descritas as técnicas de caracterização do óxido de grafeno utilizado, a metodologia de síntese para obtenção do dióxido de titânio puro e combinados com óxido de grafeno, bem como as técnicas empregadas para a caracterização dos materiais sintetizados e a descrição da metodologia do estudo fotocatalítico.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

O GO utilizado na síntese dos materiais foi produzido pelo CTNano/UFMG, o Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais. O material foi obtido por meio da oxidação química do grafite, seguida de esfoliação por ultrassom. Suas características incluem uma concentração de 5 g/L, entre 1 e 7 camadas, dimensões laterais de aproximadamente 5 μm , grau de oxidação de cerca de 40% em massa e teor de pureza superior a 90%.

O material foi caracterizado por análise térmica (TG-DSC), espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

A termogravimetria envolve a monitorização da variação de massa da substância conforme é submetida a uma variação controlada de temperatura. Esta análise foi realizada na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas, utilizando um equipamento TG-DSC de marca Netzsch STA 449 F3 Jupiter, sob as atmosferas de ar sintético e Nitrogênio, com vazão de 50 $\text{mL}/\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$, utilizando aproximadamente 10 mg da amostra em um cadinho de alumina tampado.

O FTIR permite verificar a presença dos grupos funcionais que compõem a estrutura do material. Esta análise foi feita em partilhas de KBr, na Embrapa Instrumentação, em São Carlos-SP, no equipamento de modelo Vertex 70, de marca Bruker (Germany), com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

O MEV-FEG é uma técnica utilizada para obter imagens de alta resolução da superfície de amostras. A morfologia e a distribuição de tamanho radial foram

caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, operada a 5 kV (Supra 35-VP, Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha). Esta análise foi feita no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, DQ-UFSCAr, em São Carlos-SP.

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Neste tópico encontra-se a descrição do método de síntese para a obtenção dos materiais compostos por dióxido de titânio com óxido de grafeno via método dos precursores polímeros, bem como as técnicas utilizadas para caracterização.

4.2.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados para a preparação do $\text{TiO}_2\text{:GO}$, assim como suas respectivas origens e graus de pureza, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese do $\text{TiO}_2\text{:GO}$

Reagentes	Fornecedores	Pureza (%)
Ácido Cítrico Anidro	Neon	99,90
Isopropóxido de Titânio (IV)	Sigma-Aldrich	97,00
Etilenoglicol	Synth	99,00
Óxido de Grafeno	CTNano/UFMG	90,00

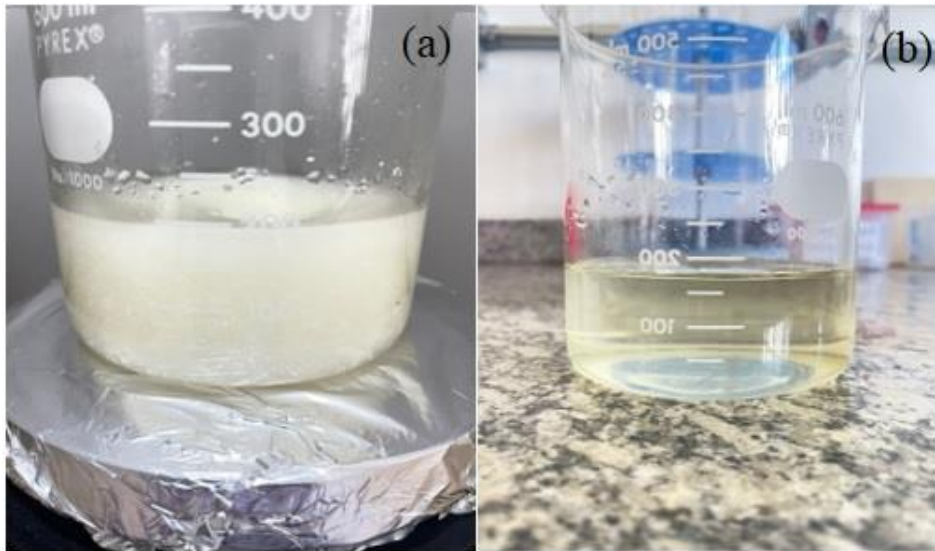
Fonte: Da autora.

4.2.2 Obtenção do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:GO}$

Inicialmente, para a obtenção do TiO_2 , foi preparado o citrato de titânio (CT). Para isso, dissolveu-se 72,05 g de ácido cítrico (AC) em água destilada, sob agitação, até a completa solubilização, obtendo-se aproximadamente 200 mL de água. Em

seguida, adicionou-se lentamente 37 mL de isopropóxido de titânio (IT), mantendo a proporção molar de 1:3 (IT:AC). A mistura permaneceu sob agitação por 24 horas, resultando em uma solução final límpida e estável, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Solução de CT sob agitação e solução de CT límpida após 24 horas de agitação



Fonte: Da autora.

Legenda: (a) Solução de CT sob agitação;

(b) Solução de CT límpida após 24 horas de agitação.

A solução de CT foi submetida a análise gravimétrica para a determinação da proporção mássica entre CT e TiO_2 . Para tal, determinada massa de CT foi adicionada a cadinhos de alumina previamente limpos e secos em estufa, sendo transferidos para uma mufla a 1000°C por 4 horas para o tratamento térmico. Este estudo foi realizado em triplicata, resultando em uma média de 0,03 g de TiO_2 obtidos a partir de 1 g de CT. A partir dessa relação, determinou-se que para obter 1 g de TiO_2 seriam necessários 33,3 g de CT.

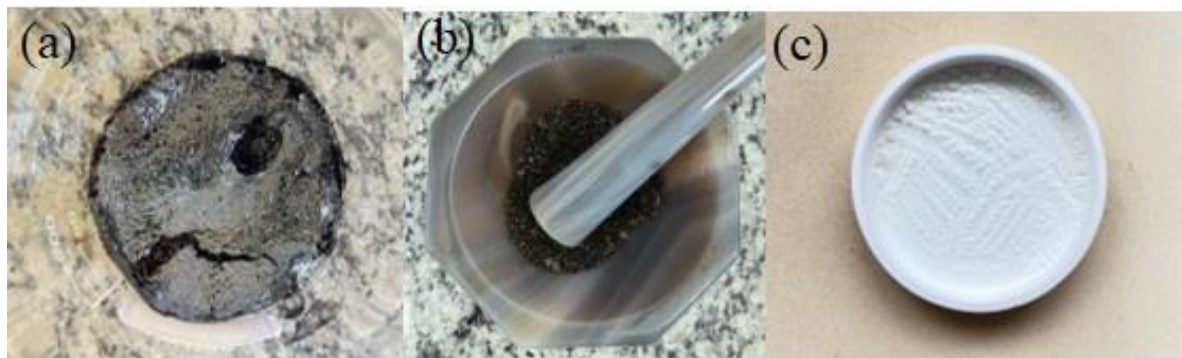
Com essa verificação, foi possível ajustar a proporção entre ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) para a razão mássica de 60:40 (AC:EG). Considerando que 72,05 g de AC correspondem a 201,38 g de CT, calculou-se que 33,3 g de CT contêm aproximadamente 11,92 g de AC. Dessa forma, para manter a relação 60:40, foram adicionados 7,95 g de EG. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a aproximadamente 200°C , formando uma solução viscosa.

Para a obtenção de TiO_2 :GO, seguiu-se o mesmo procedimento descrito na síntese do TiO_2 . No entanto, o óxido de grafeno foi previamente adicionado ao CT e

mantido sob agitação durante 30 minutos antes da adição do EG. Com isso, a proporção mássica entre TiO_2 e GO foi ajustada para as seguintes composições: TiO_2 puro, 99 TiO_2 :1GO (99:1) e 98 TiO_2 :2GO (98:2), onde para 1% de GO foram utilizados 2 mL da solução e para 2%, 4 mL.

As soluções viscosas obtidas foram submetidas a uma etapa de tratamento térmico inicial, em forno convencional tipo mufla, à 300 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min, e patamar de 2h (para eliminação da matéria orgânica e formação do “puff”), em atmosfera de ar. O “puff” (Figura 8(a)) foi macerado em um almofariz de ágata (Figura 8(b)) e o pó resultante foi então submetido a um segundo tratamento térmico para cristalização do material. Nesta etapa, variaram-se as condições de temperatura e atmosfera, distinguindo os materiais sintetizados em: tratados a 400°C por 6 horas em atmosfera de ar, tratados a 600°C por 4 horas em atmosfera de ar e tratados a 600°C por 4 horas em atmosfera de N_2 . O tratamento térmico em N_2 foi realizado em uma mufla equipada com sistema de injeção de N_2 , garantindo a atmosfera controlada durante o processo. Finalmente, após esse tratamento, foram obtidos os pós de TiO_2 e TiO_2 :GO (Figura 8(c)).

Figura 8 - “Puff” macerado em almofariz de ágata e pó de TiO_2 :GO após tratamento térmico



Fonte: Da Autora.

Legenda: (a) “Puff”;
(b) macerado em almofariz de ágata;
(c) pó de TiO_2 :GO após tratamento térmico.

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura de cada amostra, a ser utilizada no decorrer do trabalho. As codificações foram definidas de acordo com a composição e as condições de tratamento térmico das amostras.

Tabela 2 - Condições de tratamento térmico das amostras sintetizadas

Amostra	Codificação	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Atmosfera
TiO ₂	400Ti_Ar	400	6	Ar
TiO ₂ :GO 1%	400Ti1_Ar	400	6	Ar
TiO ₂ :GO 2%	400Ti2_Ar	400	6	Ar
TiO ₂	600Ti_Ar	600	4	Ar
TiO ₂ :GO 1%	600Ti1_Ar	600	4	Ar
TiO ₂ :GO 2%	600Ti2_Ar	600	4	Ar
TiO ₂	600Ti_N ₂	600	4	N ₂
TiO ₂ :GO 1%	600Ti1_N ₂	600	4	N ₂
TiO ₂ :GO 2%	600Ti2_N ₂	600	4	N ₂

Fonte: Da autora.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Os pós obtidos, para serem utilizados como fotocatalisadores, foram caracterizados por difração de raios X (DRX); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia UV-Visível por reflectância difusa (DRS) e microscopia eletrônica de varredura com emissão em campo (MEV-FEG).

A utilização da técnica de difração de raios x (DRX) na análise de materiais está primariamente associada à investigação da estrutura cristalina. Esta foi feita em equipamento Smartlab SE, modelo D500, em varredura padrão, com intervalo 2θ de 10° a 80° , operado com radiação Cu K α , tensão de 40 kV, corrente de 20 mA e comprimento de onda de K α = 1,5406 Å, alocado na UNESP em Araraquara-SP.

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, que permitiu a verificação dos grupos funcionais presentes nas amostras sintetizadas, foi realizada na UNIFAL-MG, campus Alfenas, utilizando equipamento Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific) com um diamante monolítico de reflexão única e dispositivo de alta pressão, com faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

As análises por espectroscopia de absorção na faixa do UV-Visível foram conduzidas com o intuito de determinar as alterações eletrônicas promovidas pelo processo de síntese empregando, refletindo no valor da energia de *bandgap* das amostras. Os espectros de reflectância dos materiais sintetizados foram adquiridos

utilizando um espectrofotômetro Cary 7000, acoplado a uma esfera integradora no modo de refletância difusa (DRS) na região entre 200 - 800 nm, alocado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, DQ-UFSCAr, em São Carlos-SP.

Por fim, a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), utilizada para obter imagens de alta resolução da superfície das amostras, também foi feita no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, DQ-UFSCAr, em São Carlos-SP, operada a 5 kV, em equipamento Supra 35-VP, Carl Zeiss (Oberkochen, Alemanha).

Os fundamentos destas técnicas, assim como as utilizadas para caracterização do GO, estão descritos nos Apêndices A ao E.

4.4 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Para o estudo fotocatalítico, é necessário, primeiramente, definir o tempo de equilíbrio de contato entre o fotocatalisador e a solução. Para tal, a amostra 400Ti2_Ar foi submetida a um estudo cinético de adsorção. Este ensaio foi realizado no escuro, em uma placa de agitação, contendo 10 mg do fotocatalisador em 25 mL de uma solução pré-preparada com água Mili Q e 10 mg L⁻¹ de SRTL. O fármaco utilizado neste estudo foi adquirido na farmácia de manipulação Santa Cecília, apresentando uma pureza de aproximadamente 98%. A solução foi mantida sob agitação constante, e alíquotas foram coletadas em intervalos de 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos para as análises cromatográficas .

As análises cromatográficas foram realizadas para quantificar a concentração residual de SRTL em cada alíquota, permitindo monitorar a cinética de adsorção e avaliar a eficiência do fotocatalisador. A técnica utilizada, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), se baseia na separação dos componentes da solução por meio de suas interações com a fase estacionária (coluna C18, Poroshell) e a fase móvel (mistura gradiente de acetonitrila e ácido fórmico). O detector UV-Vis, configurado para 205 nm, foi empregado para identificar e quantificar a SRTL com alta precisão, determinando o tempo de retenção específico de 9,49 minutos. O equipamento citado está alocado na UNESP em Araraquara-SP.

Para a construção da curva de calibração, foram preparadas soluções padrão de SRTL com concentrações de 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5 e 10 mg/L. Essas

soluções são analisadas no mesmo sistema cromatográfico, gerando valores de área sob os picos cromatográficos para cada concentração. Com os resultados obtidos, é construído um gráfico, onde a área do cromatograma é correlacionada com a concentração de SRTL. O resultado parte da Equação 6, que permite converter a área do cromatograma das amostras em concentrações precisas.

$$SRTL \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{área} + 1,22665}{117,21383} \quad (6)$$

Essa abordagem é fundamental para quantificar a remoção de SRTL durante os experimentos. Durante os ensaios de adsorção e fotocatalise, amostras foram coletadas ao longo do tempo e analisadas no HPLC. As áreas dos picos cromatográficos correspondentes à SRTL foram inseridas na equação da curva de calibração, fornecendo os valores de concentração residual. Os limites de detecção ($LOD = 0,072 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e quantificação ($LOQ = 0,240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) indicam a sensibilidade do método, enquanto o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,997$) confirma a alta linearidade e precisão da calibração. A porcentagem de remoção da SRTL foi então calculada comparando a concentração inicial com as concentrações residuais ao longo do experimento, revelando a eficiência do fotocatalisador. O equipamento supracitado utilizado é de marca HPLC 1260 Infinity.

Para o estudo de fotocatalise, as 9 amostras sintetizadas foram submetidas inicialmente a um período de 120 minutos de contato direto com a solução de SRTL no escuro, para a adsorção, seguido por mais 120 minutos de exposição à luz para o processo fotocatalítico. Este procedimento é realizado em um reator de bancada (Figura 9 (a) e (b)), operando com radiação UV-C, composto por uma estrutura de madeira, quatro lâmpadas de mercúrio e um sistema de refrigeração com circulação de água em uma serpentina de cobre. A água de refrigeração é bombeada por um banho termostático (Solab SL152/18), mantendo a temperatura controlada em 20°C . Além disso, o reator conta com um ventilador lateral direito de 1,4 W, garantindo a dissipação do calor. O controle de temperatura é essencial para evitar a degradação térmica do sistema.

Figura 9 - Reator



Fonte: Da autora.

Legenda: (a) vista frontal;

(b) vista superior

As análises cromatográficas em HPLC foram realizadas utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. Com base nos resultados preliminares, as amostras 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar foram selecionadas para um estudo cinético detalhado de fotocatalise, juntamente com o processo de fotólise utilizado como controle. Esse estudo foi conduzido em diferentes tempos de reação (0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos), permitindo avaliar a eficiência de degradação da SRTL e compreender a dinâmica do processo fotocatalítico. As análises de HPLC nesse estudo seguiram o mesmo protocolo.

Além disso, foi realizada uma análise detalhada dos subprodutos formados durante o ensaio cinético fotocatalítico. Para isso, as amostras coletadas ao longo do tempo foram examinadas com base em seus perfis cromatográficos, permitindo identificar intermediários majoritários gerados durante a degradação da SRTL.

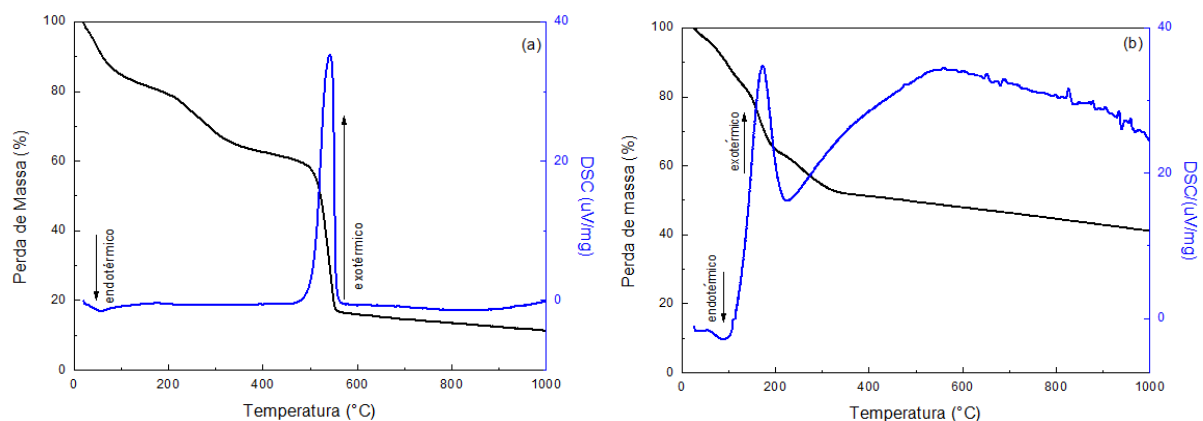
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO GO

Nessa etapa, será apresentada a caracterização do óxido de grafeno (GO) utilizado na síntese dos materiais.

A Figura 10 apresenta os resultados da análise termogravimétrica do GO realizadas (a) em atmosfera de ar sintético e (b) em atmosfera de N₂. Esta análise foi conduzida para avaliar a estabilidade térmica do material nas diferentes condições de atmosfera.

Figura 10 - Análise térmica TG-DSC do GO



Fonte: Da autora.

Legenda: (a) em atmosfera de ar;

(b) em atmosfera de N₂.

O perfil de degradação observado é semelhante ao reportado na literatura para óxido de grafeno (Vieira et al., 2017). Nas curvas TG, em ambas as condições, é possível observar uma perda de massa logo na primeira etapa de aquecimento. Geralmente, essa perda característica abaixo de 100°C está relacionada volatilização das moléculas de H₂O adsorvidas na superfície do material (Maraschin, 2016). A perda de massa subsequente, nas faixas de temperatura entre 200°C e 400°C, é atribuída à decomposição de carbono amorfo e ao desprendimento de oxigênio lábil (ligações fracas) presente nos grupos funcionais (hidroxila, epóxi e ácido carboxílico) (Phiri et

al., 2018). Dessa maneira, na termogravimetria em ambas as atmosferas (a) e (b), ocorre um perfil de decomposição semelhante até cerca de 400°C.

Em atmosfera de ar sintético (Figura 10(a)) nota-se que a maior perda de massa ocorre por volta de 550°C, em decorrência da pirólise do esqueleto de carbono do óxido de grafeno (Fathy et al., 2016), totalizando cerca de 87% de GO decomposto. Enquanto em (b), à 550°C houve decomposição de 51% do GO. A Tabela 3 apresenta as porcentagens de perda em estágios de temperatura.

Tabela 3 - Análise dos estágios de degradação do óxido de grafeno em atmosferas de O₂ e N₂.

Temperatura	0-100°C	100-200°C	200-400°C	400-600°C	600-800°C	Total
Perda de massa em ar sintético (%)	16	5	17	47	2	87
Perda de massa em N ₂ (%)	12	24	13	3	4	56

Fonte: Da autora.

Em relação à curva DSC em atmosfera de ar (Figura 10(a)), observa-se se um pequeno evento endotérmico, em torno de 100°C, associado à perda de água adsorvida e interlamelar, característica comum em materiais contendo grupos hidrofílicos, e um intenso pico exotérmico em 550°C, associado à pirólise do esqueleto de carbono, correspondente à última perda de massa observada na curva TG (Alam; Sharma; Kumar, 2017; Sahoo *et al.*, 2022). A segunda perda de massa observada na curva TG (entre aproximadamente 200°C e 500°C) não apresenta nenhum pico associado na curva DSC. Esta ausência pode ser explicada porque, possivelmente, ocorrem simultaneamente eventos endotérmicos e exotérmicos. A sobreposição desses processos resulta na ausência de pico na DSC. Por outro lado, na curva DSC obtida em atmosfera de N₂ (Figura 10(b)) observa-se um evento endotérmico, em torno de 100°C, também associado à perda de água adsorvida. E em seguida, um amplo pico exotérmico surge em aproximadamente 200°C, indicando a degradação inicial do GO com a eliminação de oxigênio lábil. Durante essa etapa, ocorre a decomposição parcial dos grupos funcionais oxigenados, levando à formação de CO

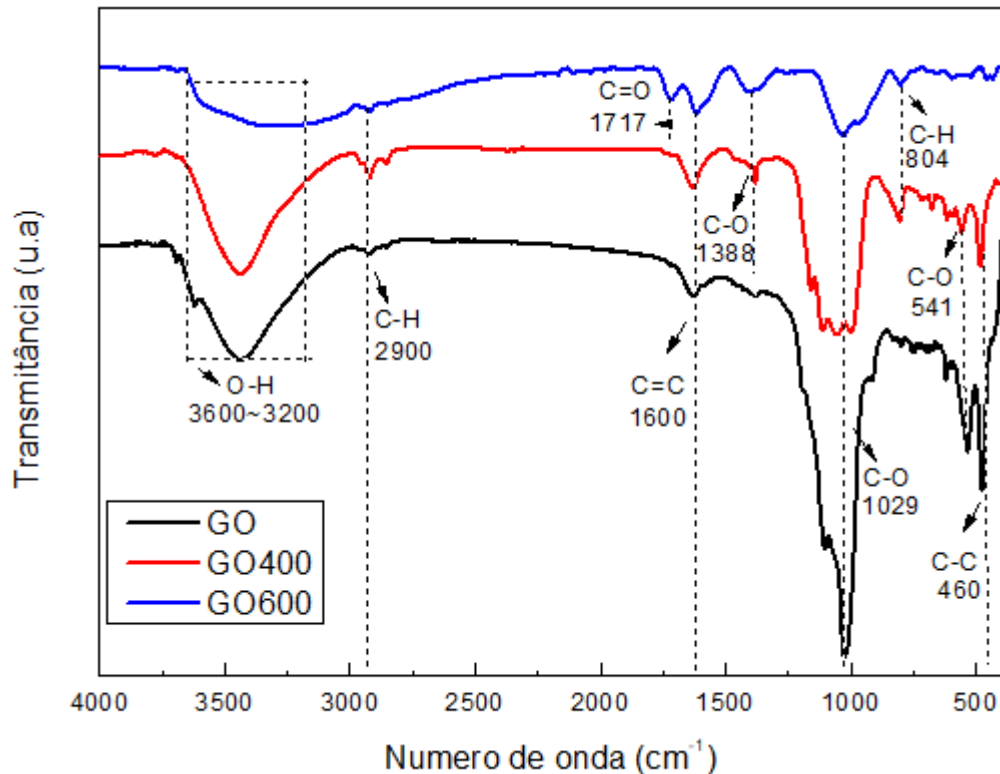
e CO_2 devido à reação entre o carbono da estrutura e o oxigênio liberado. Esse fenômeno está relacionado à instabilidade térmica dos grupos epóxi e hidroxila, os quais são removidos nesse intervalo de temperatura, promovendo redução térmica no material (Alam; Sharma; Kumar, 2017). Logo após, há um retorno de linha de base e então inicia-se uma exoterma em 230°C , que se estende até a temperatura final da análise, correspondendo a degradação parcial do esqueleto carbônico.

Com isso, comparando a análise TG do GO nas diferentes atmosferas, fica evidente que em ar sintético a amostra se decompõe em etapas bem definidas ao decorrer do aumento da temperatura, e em torno de 550°C ocorre sua decomposição quase que completa. Enquanto em N_2 a uma temperatura um pouco acima de 550°C , ainda há presença de aproximadamente 50% de massa do material, evidenciando ao GO melhor estabilidade térmica em atmosfera de N_2 . Esta maior estabilidade é devido a presença do gás inerte que impede a oxidação do material, impedindo consequentemente sua decomposição total.

Com base neste estudo, verifica-se que a 400°C parte do GO ainda se mantém tanto em atmosfera de N_2 quanto em atmosfera de ar. Já a 600°C , grande parte do GO (85%) se decompõe em atmosfera de ar, enquanto em atmosfera de N_2 , ocorreu decomposição de 53%. Diante destes resultados, o GO foi tratado termicamente a 400°C e a 600°C , em atmosfera de ar, e foi caracterizado por FTIR.

A Figura 11 apresenta o espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Como citado a análise foi realizada utilizando três amostras diferentes do óxido de grafeno: óxido de grafeno (GO), e o mesmo material tratado termicamente a 400°C (GO 400) e a 600°C (GO 600) em atmosfera de ar. Temperaturas das quais foram utilizadas no processo de síntese das amostras de $\text{TiO}_2:\text{GO}$.

Figura 11 - Espectro FTIR do GO, tratado termicamente a 400°C e a 600°C



Fonte: Da autora.

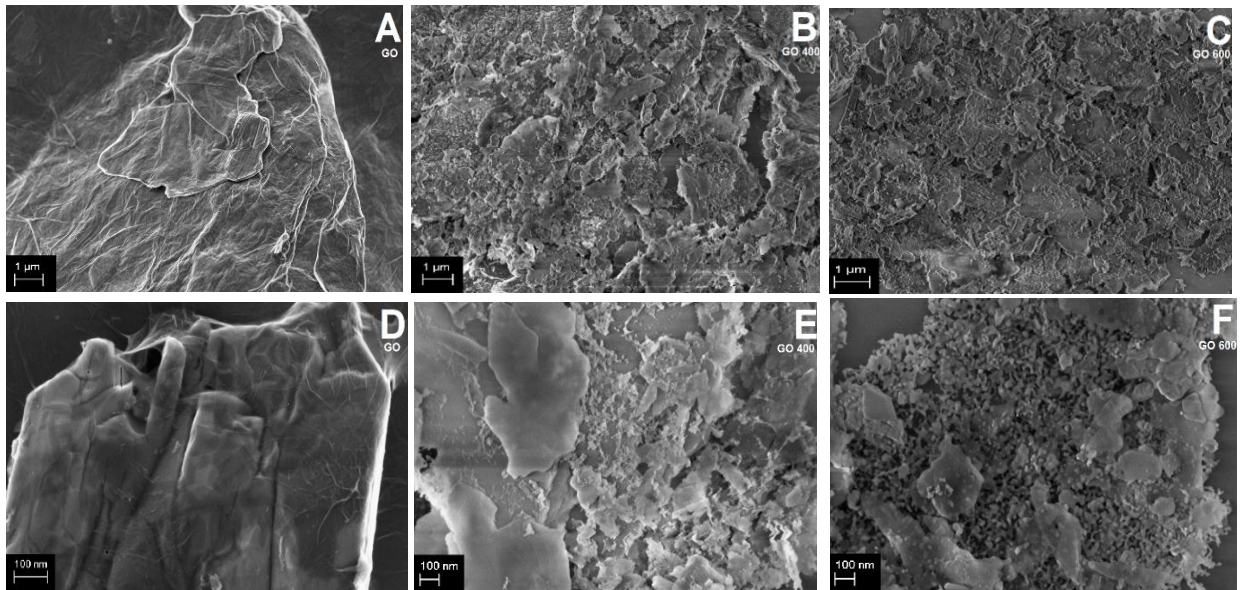
Os espectros de FTIR das amostras evidenciaram mudanças significativas nas bandas vibracionais, refletindo alterações induzidas pelos tratamentos térmicos. Entre 3600 e 3200 cm^{-1} , foi observada uma banda alargada, comumente reportada na literatura como vibração de estiramento dos grupos hidroxila (O-H), associadas à presença de água adsorvida e grupos funcionais oxigenados (Kuanyszbekov *et al.*, 2023). No entanto, a ligeira diminuição de sua intensidade com o aumento da temperatura sugere a redução gradual da quantidade de grupos O-H, coerente com a desoxigenação térmica do GO. Outra característica foi a presença de uma banda em 2900 cm^{-1} nas três amostras, atribuída às vibrações de estiramento das ligações C-H, associadas a grupos alquila residuais persistentes aos tratamentos térmicos. Em GO600, observa-se uma banda proeminente em 1717 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento de carbonilas (C=O), sugere a formação parcial de grupos carbonílicos. Já a banda em 1600 cm^{-1} , observada em todas as amostras, é atribuída às vibrações de estiramento do anel aromático de carbono (C=C) (Guliyeva *et al.*, 2023; Huitrón-segovia *et al.*, 2025), característica da estrutura gráfica do material.

Adicionalmente, uma banda em 1388 cm^{-1} , ausente em GO e presente em GO400 e GO600, foi associada às vibrações de deformação dos grupos C–O, refletindo alterações nos grupos oxigenados durante o aquecimento. A banda em 1029 cm^{-1} , atribuída às vibrações C–O, foi muito intensa em GO e apresentou redução significativa em GO400 e GO600, confirmando a eliminação progressiva desses grupos. Observou-se ainda uma banda em 804 cm^{-1} , presente apenas em GO400 e GO600, associada às deformações fora do plano das ligações C–H, também observado por Chen *et al.* (2013) e Li *et al.* (2011), o que pode ser indicativo da reorganização estrutural e do aumento da ordem gráfica. A banda em 541 cm^{-1} , presente em GO e GO400, mas ausente em GO600, foi atribuída às vibrações de deformação de ligações C–O ligadas a grupos epóxi, que foram eliminados em temperaturas mais altas. Já a banda em 460 cm^{-1} , identificada em GO e GO400, foi atribuída às vibrações de deformação das ligações C–C na rede de carbono, que também desapareceram em GO600.

Os resultados obtidos indicam que o tratamento térmico promoveu uma significativa desoxigenação dos grupos funcionais presentes no material. Como citado no subtópico 3.4, o óxido de grafeno pode ser transformado em óxido de grafeno reduzido (GO_r) quando submetido a um aumento de temperatura, ocasionando a diminuição de grupos contendo oxigênio. Esse aquecimento promove a decomposição do material, além do desprendimento de moléculas de CO, CO₂ e água. A literatura recomenda que o material produzido dessa forma receba a nomenclatura de óxido de grafeno reduzido (Saleem; Haneef; Abbasi, 2018). Observa-se que esse processo teve início em GO400 e foi intensificado em GO600, conforme evidenciado pela redução das bandas atribuídas a hidroxilas, epóxi e outros grupos oxigenados. Paralelamente, o aumento relativo das bandas correspondentes às carbonilas (C=O) aponta para uma reorganização estrutural, com maior conjugação e recuperação da rede gráfica à medida que a temperatura do tratamento térmico foi elevada.

Por fim, a caracterização final do GO utilizado consistiu na análise de sua morfologia superficial, realizada por MEV-FEG. Foram analisadas as amostras denominadas GO, GO 400 e GO 600. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 - MEV-FEG das amostras de óxido de grafeno



Fonte: Da autora.

Legenda: (A) GO com aumento de 15.000 vezes;
 (B) GO 400 com aumento de 15.000 vezes;
 (C) GO 600 com aumento de 15.000 vezes;
 (D) GO com aumento de 100.000 vezes;
 (E) GO 400 com aumento de 100.000 vezes;
 (F) GO 600 com aumento de 100.000 vezes;

A análise das micrografias apresentadas na Figura 12 (a) e (d) evidencia que o GO apresenta uma superfície irregular, caracterizada por uma estrutura lamelar composta por multicamadas dobradas e uma morfologia semelhante à de escamas. Nas amostras submetidas ao tratamento térmico a 400°C, conforme ilustrado na Figura 12 (b) e (e), observa-se uma modificação morfológica expressiva, marcada pela fragmentação das estruturas e redução na homogeneidade. Tais mudanças podem ser atribuídas à decomposição e subsequente remoção dos grupos funcionais oxigenados durante o aquecimento, resultando na liberação de gases (CO, CO₂ e vapor d'água). A eliminação desses gases induz pressão interna nas camadas do GO, promovendo uma esfoliação parcial das folhas de grafeno (Singh; Dastgheib, 2023), o que leva à formação de aglomerados dispersos na superfície.

Essa tendência à esfoliação é ainda mais evidente nas amostras tratadas a 600°C, como indicado nas micrografias das Figuras 12 (c) e (f). O aumento da temperatura intensifica a eliminação dos grupos oxigenados, acentuando as transformações morfológicas observadas. Barros *et al.* (2023), obtiveram resultados

similares, reportando a esfoliação progressiva e aglomeração de folhas de GO em função do tratamento térmico.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO TiO_2 E $\text{TiO}_2\text{:GO}$

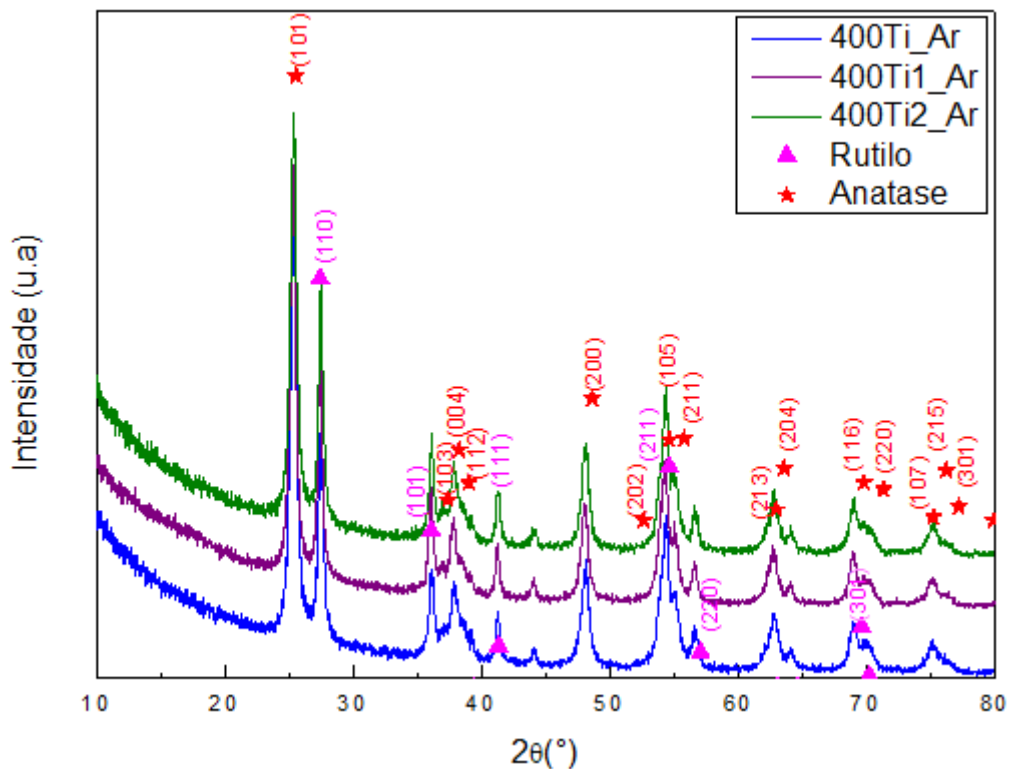
As caracterizações empregadas nas amostras sintetizadas estão descritas no item 4.3. Essas técnicas fornecem informações que permitirão a compreensão do impacto dos diferentes tratamentos térmicos e composições na estrutura e nas propriedades dos materiais.

5.2.1 DRX

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam os difratogramas de raios X das amostras obtidas neste trabalho. Os picos foram atribuídos de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 21-1272 (anatase) e 71-1166 (rutilo).

Os difratogramas do TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{:GO}$ 1% e $\text{TiO}_2\text{:GO}$ 2% tratados termicamente em atmosfera de ar a 400°C por 6 horas estão ilustrados na Figura 13.

Figura 13 - Difratograma de raios X das amostras tratadas termicamente a 400°C em atmosfera de ar



Fonte: Da autora.

Os difratogramas apresentam picos de alta intensidade, e correspondem a estrutura de TiO_2 . Ademais, verifica-se que as amostras tratadas termicamente a 400°C apresentam uma mistura de fases cristalinas anatase e rutilo, com predominância de anatase, conforme identificado pelo domínio dos planos cristalográficos indexados. Além disso, não se observa a presença de picos característicos do GO, o que pode ser atribuído ao fato de que o óxido de grafeno é predominantemente amorfo, possuindo uma estrutura desordenada que pode não apresentar planos cristalográficos bem definidos, a depender do nível de oxidação do grafeno (Krishnamoorthy *et al.*, 2013)

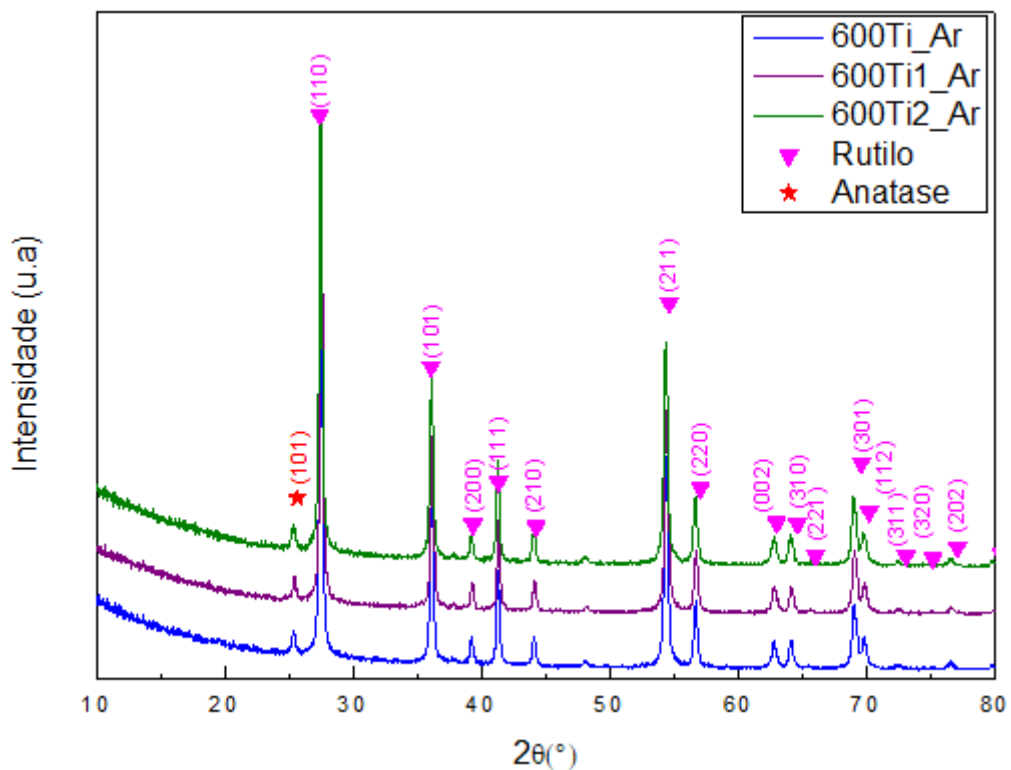
Sabe-se que o dióxido de titânio amorfo se converte em anatase a partir de 400°C , e a anatase em rutilo em temperaturas em torno de 600°C a 1200°C (Sansiviero; Faria, 2015). Diversos estudos avaliaram a modificação da estrutura cristalina com a variação de temperatura de tratamento térmico. Lima, Martins e Herbert (2018) estudaram os efeitos da temperatura de tratamento térmico na composição das fases de TiO_2 produzidas e nos seus respectivos tamanhos de cristalitos. Para isso, submeteram TiO_2 comercial (Aldrich, com pureza de 99,5%) a temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C . Após a calcinação, identificaram a presença da fase anatase em todas as amostras tratadas até 400°C , enquanto a partir de 500°C observou-se formação de rutilo. Dam, Jena e Pradh (2016) propuseram uma nova abordagem na síntese de TiO_2 denominada de método de direcionamento de polímero baseado em gel de poli(acrilamida). As temperaturas de calcinação utilizadas variaram entre 450°C e 650°C . Observou-se que até 500°C , a fase anatase foi formada, enquanto temperaturas de calcinação mais elevadas resultaram na formação da fase rutilo. Os autores ainda indicaram que a transição irreversível da fase anatase para a rutilo tem início em temperaturas acima de 500°C .

Além da temperatura, o método de síntese utilizado pode influenciar significativamente essa transição de fase. No estudo de Boytsova *et al.* (2022), onde sintetizaram nanopartículas de anatase preparadas a partir de NH_4TiOF_3 com a assistência de polietilenoglicol-400, alcançaram a presença da TiO_2 -anatase em até 1200°C . Esta pesquisa mostrou pela primeira vez a possibilidade de transição da anatase para a fase rutilo acima de 1000°C . Assim, a escolha do método de síntese, aliada ao controle da temperatura de calcinação, é fundamental para obtenção de TiO_2

com as propriedades desejadas, além da possibilidade de resultar em misturas de fases anatase e rutilo, como observado no TiO_2 comercial P25.

Como previamente citado, a literatura reporta que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados por fatores como defeitos, impurezas, estrutura cristalina, entres outros. A forma anatase dentre as fases cristalinas do TiO_2 é a preferencialmente requerida para aplicação em fotocatalise, por ser a mais fotoativa e por conter mais defeitos em sua estrutura com vacância de oxigênio, atuando como armadilha de elétrons (Santos, 2017). Para investigar tal fato, adicionalmente foram sintetizadas amostras calcinadas a 600°C por 4 horas (atmosfera ar) para obtenção de um material com fase cristalina rutilo e assim analisar o impacto da influência da estrutura do material sob sua capacidade fotocatalítica. O difratograma das amostras tratadas a 600°C em atmosfera de ar pode ser observado pela Figura 14.

Figura 14 - Difratograma das amostras tratadas a 600°C em atmosfera de ar

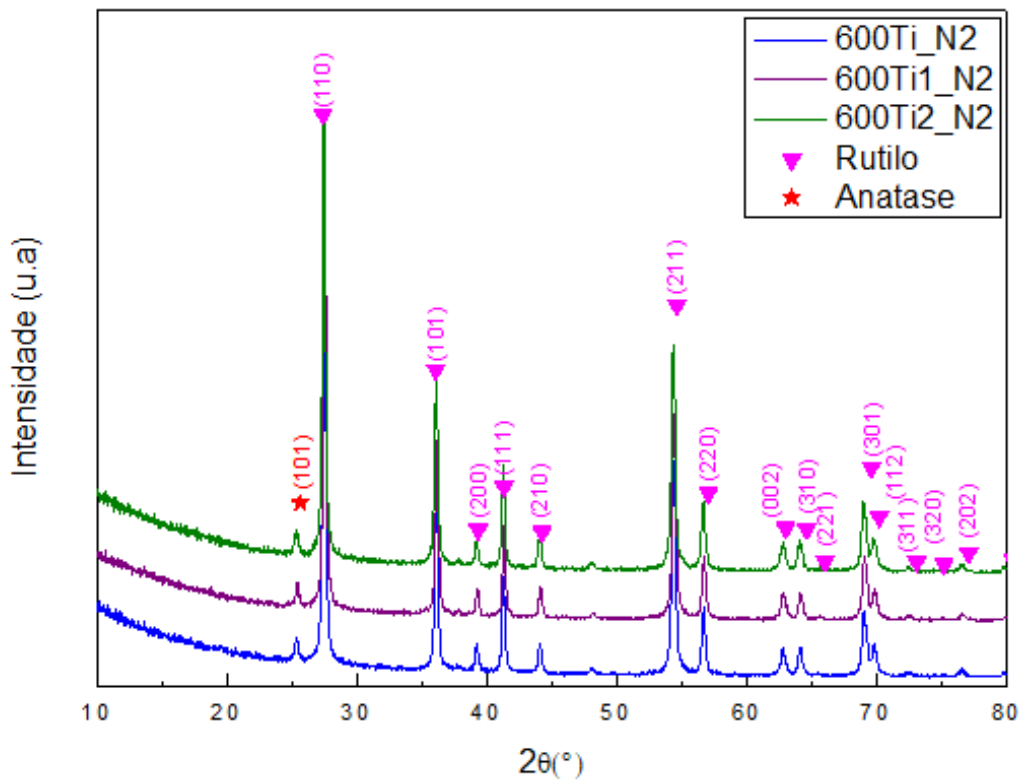


Fonte: Da autora.

As amostras calcinadas a 600°C apresentaram predominantemente a fase cristalina rutilo. Essa conclusão é respaldada pelo difratograma na Figura 14, no qual

foram identificados os planos principais dessa fase, como (110) e (101). Porém, observa-se também a fase anatase, identificada pelo plano (101) a $25,3^\circ$. Com o intuito de avaliar a permanência da fase anatase, foram sintetizadas amostras sob as mesmas condições de temperatura (600°C por 4 horas), porém, variando a atmosfera aplicada durante a calcinação. A Figura 15 a seguir apresenta o difratograma das amostras tratadas a 600°C durante 4 horas em atmosfera de N_2 .

Figura 15 - Difratograma das amostras tratadas a 600°C em atmosfera de N_2



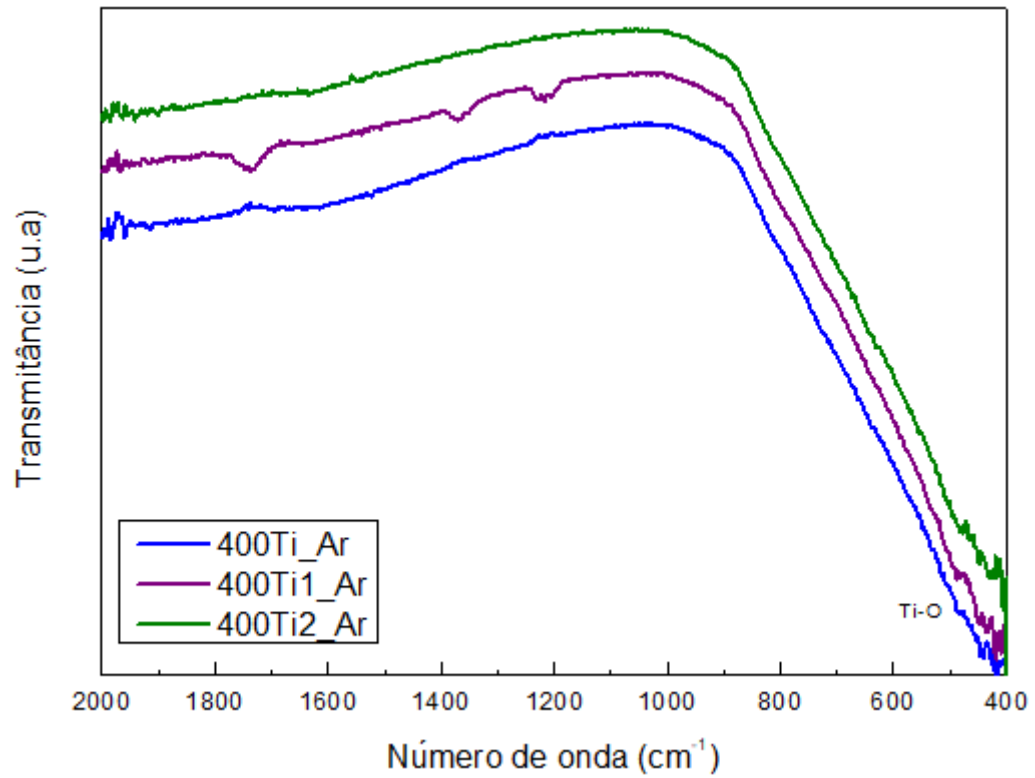
Fonte: Da autora.

Os difratogramas das amostras tratadas termicamente, tanto em atmosfera de ar quanto em N_2 , não apresentaram diferenças significativas. A literatura reporta que atmosferas inertes, como o N_2 , podem retardar a transição da fase anatase para rutilo, devido à redução da disponibilidade de oxigênio, que limita o crescimento dos cristais e a reorganização estrutural. Contudo, no presente estudo, a alta temperatura de calcinação utilizada teve maior influência na cristalização, obtendo-se estruturas similares às obtidas com a calcinação em ar.

5.2.2 FTIR

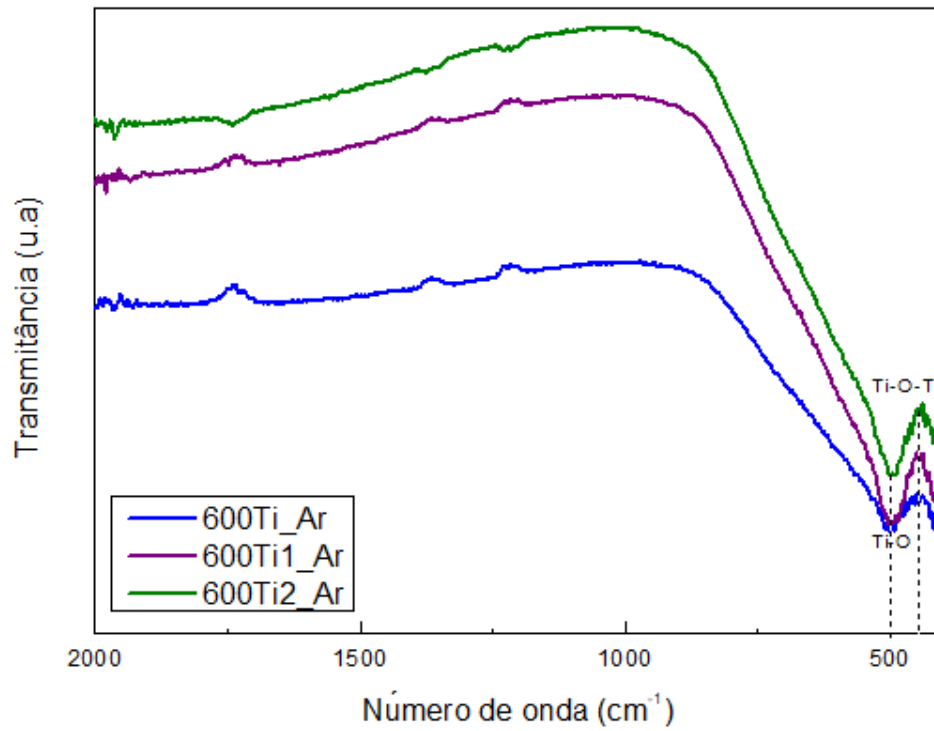
As Figuras 16, 17 e 18 apresentam o FTIR das amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:GO}$ sintetizadas nas diferentes condições de temperatura e atmosfera de tratamento.

Figura 16 - Espectro FTIR das amostras sintetizadas a 400°C em atmosfera de ar

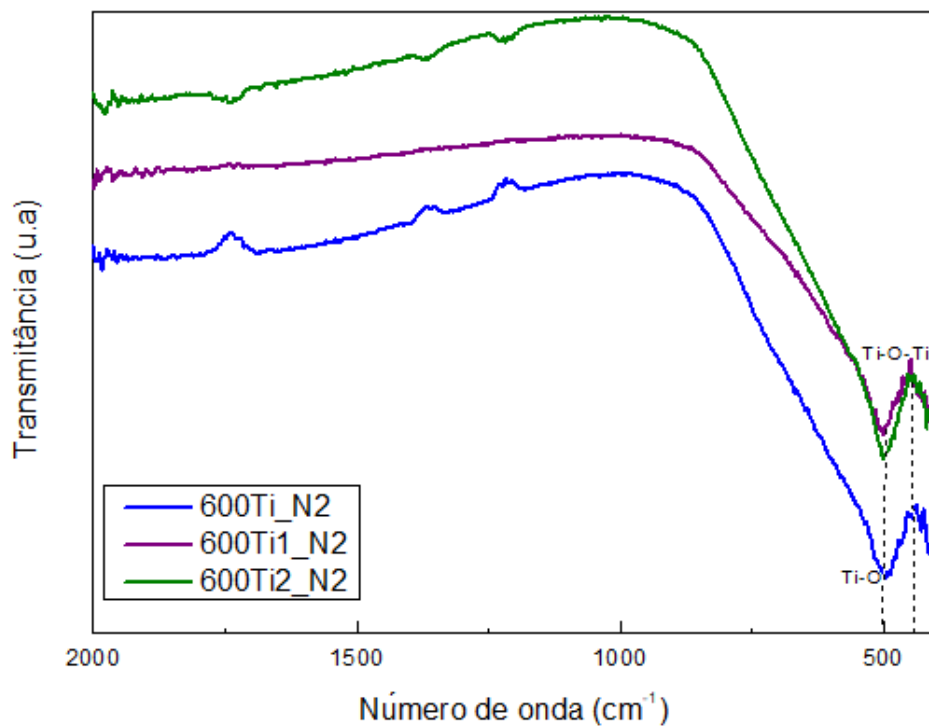


Fonte: Da autora.

Figura 17 - Espectro FTIR das amostras sintetizadas a 600°C em atmosfera de ar



Fonte: Da autora.

Figura 18 - Espectro FTIR das amostras sintetizadas a 600°C em atmosfera de N_2 

Fonte: Da autora.

A banda principal atribuída ao TiO_2 , característica da ligação metal-oxigênio, foi observada em todos os espectros entre 900 e 500 cm^{-1} , referente a vibração de estiramento Ti-O. Nas amostras tratadas a 600°C (Figuras 17 e 18), observa-se ainda uma banda na região de 450 cm^{-1} , atribuída às ligações O-Ti-O na rede TiO_2 , conforme também observado por Gohari, Mohammadi e Akbari (2020) e Mohamed *et al.* (2020). Vale ressaltar que, nessa faixa de temperatura, a fase rutilo do TiO_2 coexiste com a fase anatase, enquanto a 400°C há predominância da fase anatase, conforme indicado pelos resultados de DRX (Figuras 13, 14 e 15) e pela literatura (Sansiviero; Faria, 2015). Segundo Teixeira (2015), essa diferença no espectro entre as estruturas cristalinas ocorre porque na fase rutilo as ligações são mais fortes.

É importante salientar que as pequenas bandas registradas nas Figuras 16, 17 e 18, na faixa entre 2000 e 1000 cm^{-1} , não refletem as características do material analisado, mas sim a artefatos ou inconsistências provenientes do equipamento utilizado. Para uma interpretação mais precisa dessa região espectral, foi incluído um FTIR suplementar no Apêndice F, contendo esclarecimentos adicionais sobre essas observações.

Ademais, não foram observadas diferenças relevantes entre os espectros dos materiais compostos por $\text{TiO}_2:\text{GO}$ e apenas TiO_2 . Ou seja, não foi possível identificar o espectro FTIR do GO, como apresentado na Figura 11. Isso pode ser atribuído à pequena quantidade de GO presente, ou ainda, a uma distribuição não uniforme do GO nas amostras.

5.2.3 DRS

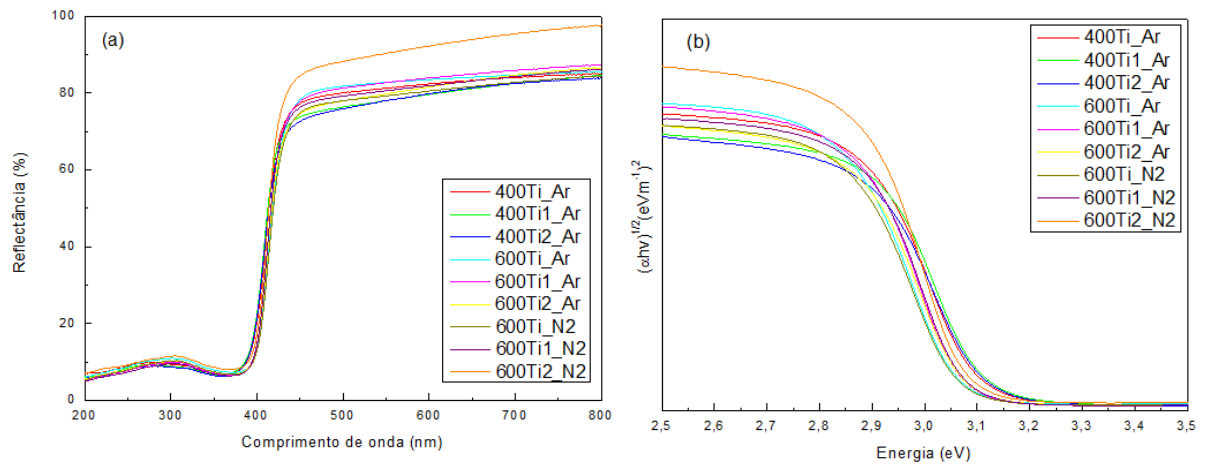
A DRS é uma técnica utilizada para investigar as propriedades ópticas de materiais. A determinação da energia de *bandgap* pode ser realizada por meio da aplicação da equação de Kubelka-Munk, que estabelece uma relação entre a reflectância difusa absoluta, o coeficiente de absorção e o coeficiente de dispersão do material (Gonçalves; Otavio, 2007). A partir dos dados obtidos no espectro de reflectância difusa, a energia de *bandgap* é calculada utilizando a equação de Tauc.

As equações de Kubelka-Munk e de Tauc encontram-se descritas no Apêndice D (Equações 15 e 16). O cálculo utilizando a equação de Tauc requer a consideração da natureza da transição eletrônica no material. No caso do TiO_2 , a transição

eletrônica predominante é caracterizada como uma transição permitida indireta (Anton; Braga, 2015; Fujishima; Zhang; Tryk, 2008), o que implica a adoção do valor de $\gamma = \frac{1}{2}$.

Os espectros de reflectância difusa dos materiais analisados, bem como os gráficos de Tauc em função da energia, estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis e Gráfico de Tauc



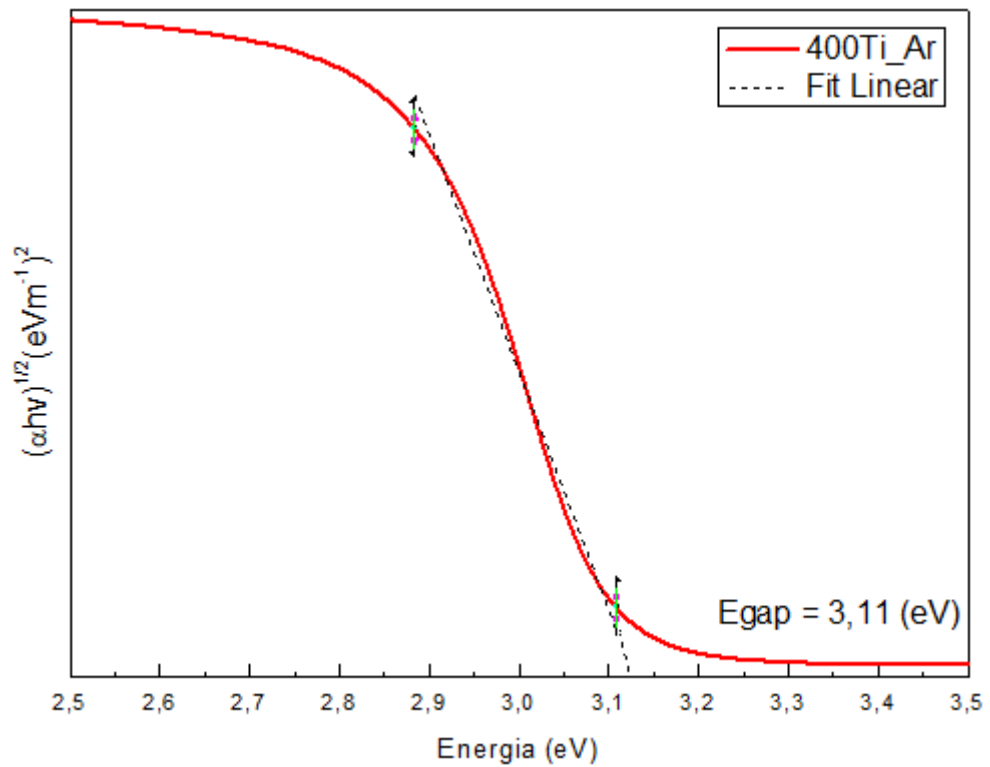
Fonte: Da autora.

Legenda: (a) Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis;

(b) Gráfico de Tauc.

A partir da extrapolação da curva, o ponto onde essa reta corta o eixo das abscissas (energia do fóton), obtém-se o valor de *bandgap*, como exemplificado na Figura 20.

Figura 20 - Gráfico de Tauc da amostra 400Ti_Ar



Fonte: Da autora.

A Tabela 4 contém os valores de energias de *bandgap* de todas as amostras observados pela Figura 19 (b).

Tabela 4 - Energias de *bandgap* das amostras sintetizadas

Amostra	Bandgap (eV)
400Ti_Ar	3,11
400Ti1_Ar	3,11
400Ti2_Ar	3,11
600Ti_Ar	3,07
600Ti1_Ar	3,07
600Ti2_Ar	3,07
600Ti_N2	3,07
600Ti1_N2	3,07
600Ti2_N2	3,07

Fonte: Da autora.

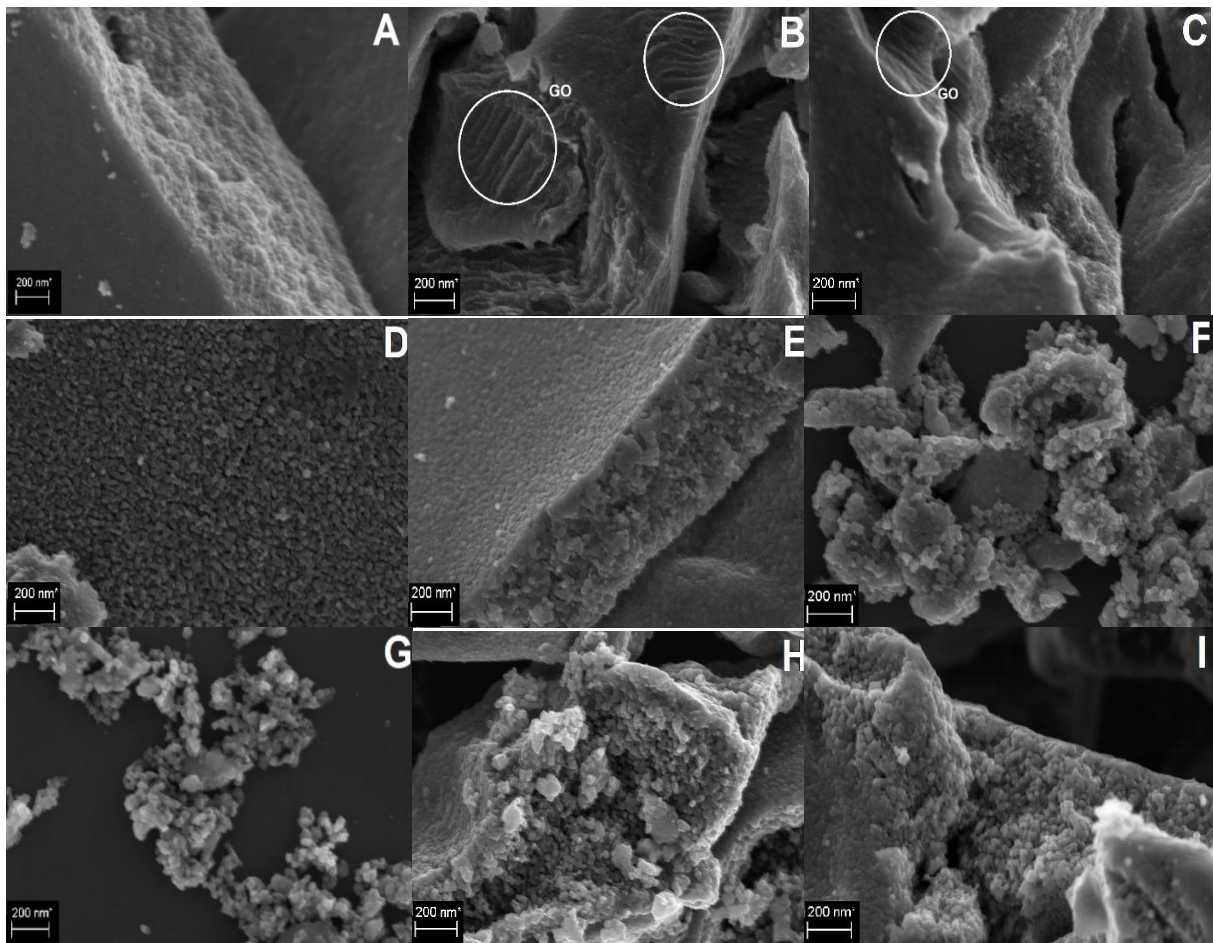
Primeiramente, é importante destacar que os materiais tratados a 400°C são predominantemente anatase, enquanto os tratados a 600 °C são predominantemente rutilo, conforme confirmado pelos resultados de DRX (Figuras 13, 14 e 15). Por meio da Tabela 4, verifica-se que todas as amostras apresentam valores de *bandgap* próximos aos relatados na literatura para o TiO₂, sendo aproximadamente 3,0 eV para a estrutura cristalina rutilo e 3,2 eV para anatase (Nasir *et al.*, 2022). Essa diferença nos valores de *bandgap* entre as estruturas pode ser explicada pelas diferentes configurações eletrônicas e interações dos estados de banda de condução e valência em cada estrutura cristalina. A literatura descreve que o rutilo possui uma maior densidade eletrônica e uma menor separação entre as bandas, o que resulta em um valor de *bandgap* inferior ao da anatase (Reyes-coronado *et al.*, 2008).

Os espectros também indicam que os valores de *bandgap* do TiO₂ não sofreram alterações com a adição de GO, nem apresentam diferenças significativas em relação à variação da atmosfera de tratamento térmico.

5.2.4 MEV-FEG

A Figura 21 apresenta as micrografias de todas as amostras sintetizadas em diferentes condições, todas com aumento de 100.000 vezes.

Figura 21 - Micrografias por MEV-FEG das amostras obtidas



Fonte: Da autora.

Legenda: a) 400Ti_Ar;
 b) 400Ti1_Ar;
 c) 400Ti2_Ar;
 d) 600Ti_Ar;
 e) 600Ti1_Ar;
 f) 600Ti2_Ar;
 g) 600Ti_N₂;
 h) 600Ti1_N₂;
 i) 600Ti2_N₂.

Observa-se a formação de diferentes aglomerados de variados tamanhos, atribuíveis às partículas de TiO₂, cuja morfologia é caracterizada por grãos arredondados. Na amostra 400Ti_Ar (Figura 21(a)), as partículas apresentam morfologia compatível com dimensões reduzidas, embora o aumento das micrografias

não permita determinar precisamente o tamanho. Esse perfil está de acordo com o observado por Dias *et al.* (2021), que relataram partículas de TiO_2 com tamanhos na escala nanométrica em condições similares de síntese, destacando que os tamanhos reduzidos das partículas são esperados em temperaturas mais baixas, uma vez que seu crescimento é limitado pela menor difusividade atômica.

Nas amostras 400Ti1_Ar e 400Ti2_Ar (Figuras 21(b) e 20(c)), observa-se a presença do GO em forma de camadas finas e empilhadas, como descrito por Santana *et al.* (2022). A morfologia do GO exibe rugosidades relacionadas ao dobramento de suas folhas, o que também foi relatado por Loryuenyong *et al.* (2013). Essas características são consistentes com as micrografias apresentadas. A comparação com o MEV-FEG do GO caracterizado previamente (Figura 12) reforça a presença de GO nas amostras tratadas a 400°C , indicando boa dispersão das folhas de grafeno nas partículas de TiO_2 . Além disso, observa-se que as amostras tratadas a 600°C (Figuras 21 (d), (e) (f), (g), (h) e (i)) não exibem as características morfológicas típicas do GO, independentemente da atmosfera de tratamento empregada.

Ademais, nas amostras tratadas a 600°C , observa-se um aumento significativo no tamanho médio das partículas em comparação com as tratadas a 400°C . Esse comportamento pode ser atribuído à maior difusividade atômica promovida pelas altas temperaturas, que favorece o crescimento das partículas e a transição para a fase rutilo. De acordo com Dias *et al.* (2021), a morfologia das partículas de TiO_2 é significativamente influenciada pela fase cristalina. A fase rutilo, formada em temperaturas mais elevadas, tende a gerar partículas com grãos mais densos e alongados. Em contraste, a fase anatase, típica de temperaturas mais baixas, apresenta partículas menores e esféricas.

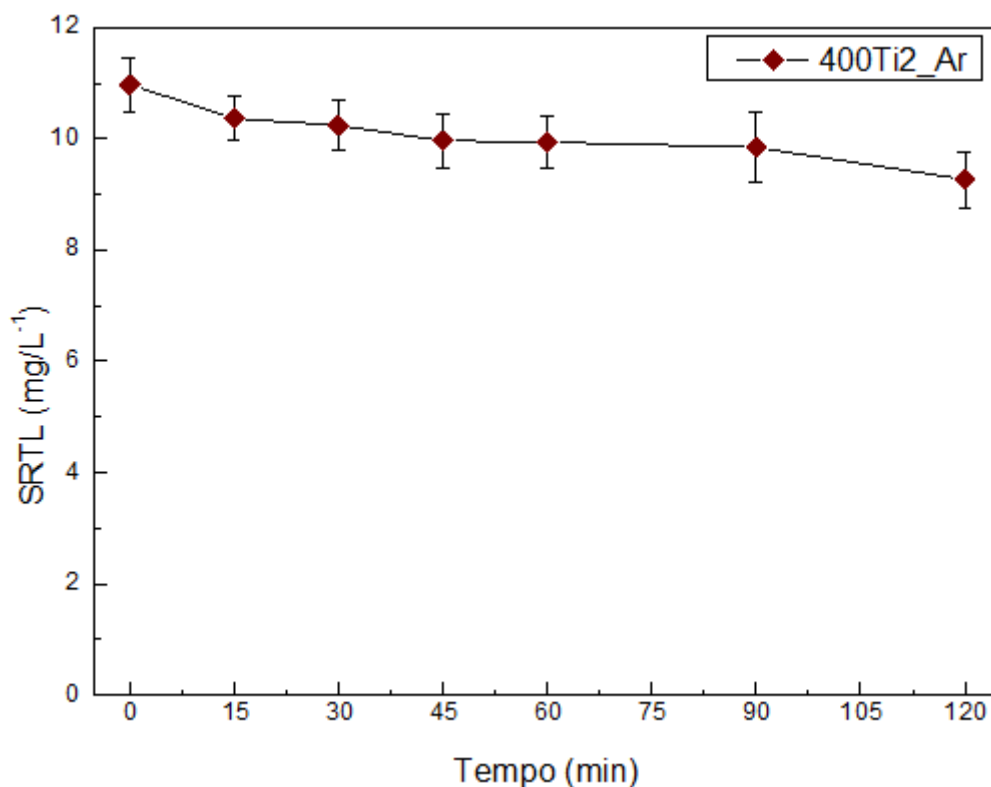
5.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA SERTRALINA

Os ensaios discutidos a seguir foram realizados conforme as condições descritas no subtópico 4.4, utilizando 10 mg de fotocatalisador em 25 mL de solução aquosa de sertralina (SRTL) 10 mg L^{-1} .

5.3.1 Ensaio de adsorção

A amostra 400Ti₂_Ar foi inicialmente submetida a um estudo cinético de adsorção para avaliar a possível interação do fármaco com a superfície do material. Sua escolha foi motivada pela maior concentração de GO, e pela presença majoritária da fase anatase.

Figura 22 - Resultados do ensaio de adsorção de SRTL em função do tempo



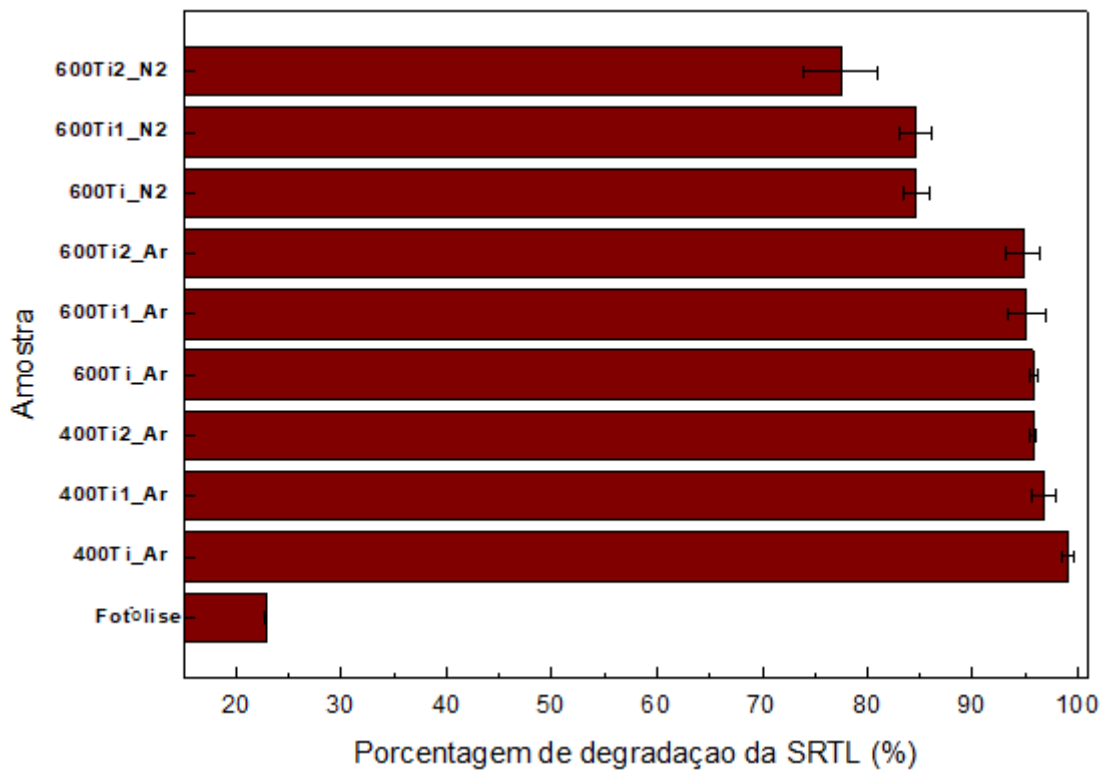
Fonte: Da autora.

Os resultados apresentados na Figura 22 mostram que, em diferentes intervalos de tempo, a concentração de SRTL variou entre 11 mg·L⁻¹ e 9 mg·L⁻¹, indicando uma baixa adsorção do fármaco no material. Diante disso, estabeleceu-se um tempo de contato de 120 minutos para o equilíbrio de adsorção antes da realização dos ensaios de fotocatalise.

5.3.2 Ensaio de fotocatalise

A atividade fotocatalítica dos semicondutores foi então estudada a partir da degradação da SRTL. Como citado anteriormente, neste experimento, os materiais ficaram 120 minutos no escuro para adsorção, seguidos de 120 minutos de fotocatalise. A Figura 23 apresenta as porcentagens de degradação alcançadas com os semicondutores, bem como com a atividade de fotólise, sem catalisador.

Figura 23 - Porcentagem de SRTL degradada em diferentes fotocatalisadores



Fonte: Da autora.

Analisando os resultados obtidos, observa-se, primeiramente, que todas as amostras tratadas em atmosfera de ar proporcionaram elevada porcentagem de degradação da SRTL. Por outro lado, a adição de GO não promoveu melhorias na atividade fotocatalítica. Acredita-se que estes resultados estão atrelados ao método de síntese escolhido para a obtenção dos materiais.

A literatura aponta que outras rotas de síntese para compósitos de TiO_2 :GO têm demonstrado melhorias significativas na atividade fotocatalítica, com destaque para

métodos como sol-gel (Li *et al.*, 2022; Quiroz-cardoso *et al.*, 2022) e hidrotérmico (Jiang *et al.*, 2021; Usharani; Manivannan, 2022). Esses processos, realizados em temperaturas inferiores a 200°C, permitiram preservar as propriedades estruturais e eletrônicas do GO, favorecendo a formação de heterojunções eficientes com TiO₂ e minimizando a recombinação de portadores de carga. A síntese em condições mais brandas parece ser um fator determinante para evitar a degradação térmica do GO, garantindo maior estabilidade do compósito.

A comparação entre os diferentes métodos de síntese revela que, embora o método dos precursores poliméricos seja amplamente utilizado na obtenção de nanopartículas de TiO₂, sua aplicação na formação de compósitos de TiO₂:GO é mais desafiadora, especialmente devido às altas temperaturas que o GO foi submetido. A eficiência do GO na melhoria da atividade fotocatalítica está diretamente relacionada à integridade estrutural do material incorporado. Como o método envolve etapas de aquecimento e calcinação em altas temperaturas, observou-se a ocorrência de degradação parcial do GO, justificado pelos resultados de TG-DSC e FTIR (Figuras 10 e 11), levando a alteração de suas propriedades estruturais e eletrônicas, o que comprometeu uma possível melhoria na atividade fotocatalítica do composto. Durante o tratamento térmico, a remoção incompleta das funcionalidades de oxigênio no GO podem resultar em defeitos estruturais. Segundo Nasil *et al.* (2022), as propriedades elétricas do grafeno podem ser aprimoradas se minimizado seus defeitos, que funcionam como centros de espalhamento e inibem o transporte de carga. No entanto, durante a restauração do carbono sp², a remoção incompleta ou parcial de oxigênio pode resultar na geração de imperfeições que comprometem sua condutividade elétrica. O GO com mais defeitos apresenta menor condutividade em comparação com uma monocamada de grafeno livre de imperfeições. Essa diminuição prejudica a eficiente separação e transferência de cargas durante a fotocatalise, reduzindo o desempenho na degradação de contaminantes. Já nas amostras tratadas a 600°C, acredita-se que todo o GO tenha se decomposto.

É possível observar que o material que apresentou a maior eficiência no processo de degradação fotocatalítica do fármaco foi o 400Ti_Ar, alcançando 99,14% de remoção. Entretanto, apesar da alta porcentagem de remoção, pretendia-se alcançar maiores valores com a adição de GO ao TiO₂, porém, a presença do GO não resultou em uma melhoria da atividade fotocatalítica; pelo contrário, os materiais

contendo 1% e 2%, tratados a 400 °C, apresentaram uma pequena redução na eficiência, alcançando 96,85% e 95,73% de degradação, respectivamente. Essa diminuição nas amostras 400Ti1_Ar e 400Ti2_Ar pode estar associada ao próprio método de síntese utilizado, como citado anteriormente.

Os materiais tratados a 600 °C em atmosfera de N₂ apresentaram os menores índices de degradação entre todas as amostras analisadas. O 600Ti_N₂ atingiu uma eficiência de degradação de 84,66%, enquanto 600Ti1_N₂ e 600Ti2_N₂ alcançaram 84,60% e 77,48%, respectivamente. Esses resultados indicam que o tratamento térmico em atmosfera inerte de N₂, nas condições deste estudo, não foi eficaz em preservar ou melhorar as propriedades fotocatalíticas dos materiais. A escolha dessa atmosfera foi motivada pelas análises térmicas do GO, que sugeriam que condições sem oxigênio poderiam minimizar sua degradação. Em particular, observou-se que, em atmosfera de N₂, o GO se decompõe cerca de 50% a 600°C. No entanto, as demais caracterizações realizadas não foram suficientes para confirmar ou descartar a presença de GO nas amostras tratadas nessa condição, o que limita uma conclusão definitiva sobre sua contribuição para a fotocatalise.

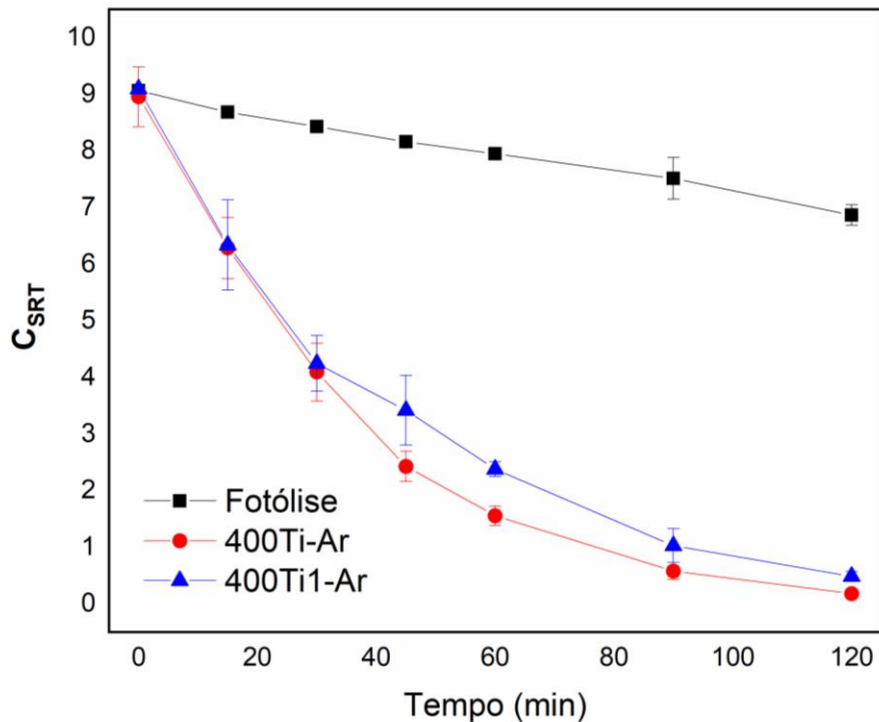
Por fim, os resultados deste estudo mostram que, embora o GO seja amplamente estudado como um promotor potencial para otimizar as propriedades fotocatalíticas, sua incorporação ao TiO₂ pelo método de síntese utilizado neste trabalho não resultou em melhorias nas condições avaliadas. No entanto, o método dos precursores poliméricos se destacou por sua eficiência na obtenção de um material altamente eficaz na degradação da SRTL e por sua versatilidade em permitir o controle das fases cristalinas, possibilitando ajustes direcionados às propriedades do material para diferentes aplicações.

Com base nesses resultados preliminares de fotocatalise, os materiais que apresentaram os melhores desempenhos foram selecionados para uma análise cinética detalhada, utilizando 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar. Este estudo foi realizado monitorando a degradação da SRTL em solução aquosa em diferentes intervalos de tempo: 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

5.3.3 Cinética da fotocatalise

A Figura 24 mostra o perfil de degradação da SRTL em até 120 minutos, quando submetida ao processo fotocatalítico com 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar, além da fotólise.

Figura 24 - Estudo cinético de fotocatalise de uma solução de SRTL em diferentes fotocatalisadores



Fonte: Da autora

Os resultados indicam que o 400Ti_Ar apresentou um desempenho ligeiramente superior em comparação ao 400Ti1_Ar. Considerando que a concentração inicial de SRTL neste estudo é de $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, observa-se que aproximadamente 45% da degradação foi alcançada nos primeiros 30 minutos de reação para ambas as amostras, e aproximadamente 98% em 120 minutos. Em contraste, a fotólise apresentou uma eficiência de apenas 24,5% nos 120 minutos, evidenciando seu impacto limitado e destacando a relevância do processo fotocatalítico para a degradação do fármaco, uma vez que a simples exposição à radiação UV, sem a presença do catalisador, é insuficiente para alcançar taxas significativas de remoção.

Segundo Rahman *et al.* (2013), a degradação fotocatalítica depende apenas da concentração do fármaco, uma vez que a concentração de água é muito maior do que a do fármaco. Isto indica que apenas a concentração da SRTL varia durante a fotocatalise, portanto seguindo a cinética de uma reação de pseudo-primeira ordem. O estudo cinético foi realizado a partir do ajuste da curva de degradação fotocatalítica para uma reação de pseudo-primeira ordem a partir da relação entre a concentração de fármaco e o tempo, expressa pela Equação 7 (Rahman *et al.*, 2013).

$$-\ln(C_{SRTL}) = k't \quad (7)$$

sendo:

C_{SRTL} : concentração da sertralina;

$k' = k [SA]$, k é a constante de velocidade e $[SA]$ é a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador.;

t : tempo.

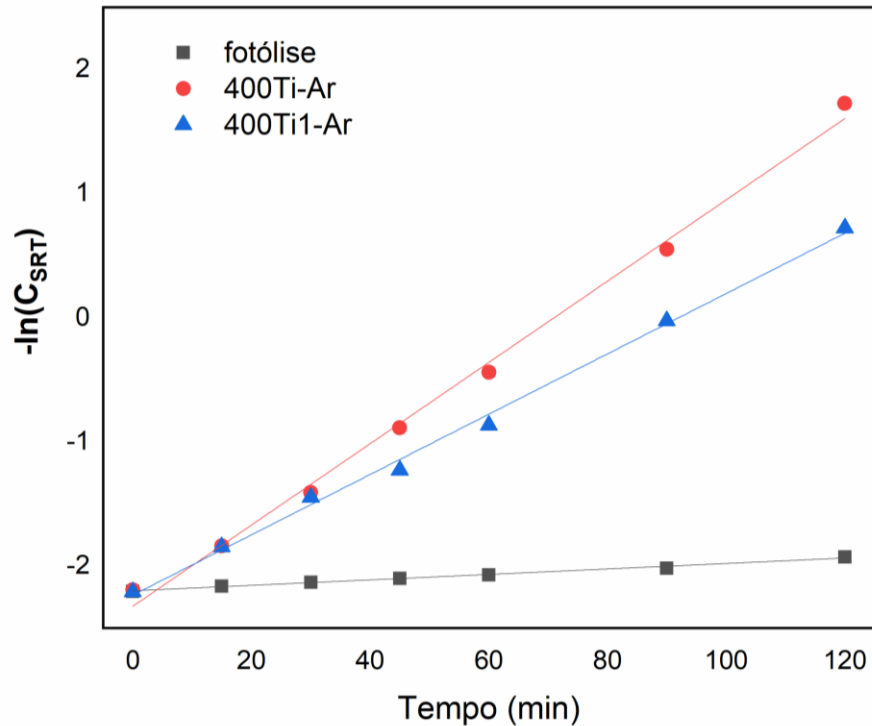
A partir da Equação 7 foi possível calcular o tempo de meia vida, como descrito na Equação 8 (Rahman *et al.*, 2013).

$$t_{1/2} = \ln(2)/k' \quad (8)$$

onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida.

Na Figura 25 estão representados gráficos do $-\ln(C_{SRTL})$ pelo tempo, obtidos a partir do gráfico da Figura 24 e pela Equação 7. Os resultados estão compilados na Tabela 5.

Figura 25 - Gráfico de ajuste cinético de uma reação de pseudo-primeira ordem



Fonte: Da autora.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir dos ajustes de cinética de primeira ordem para a fotólise e para as amostras 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar

Parâmetros	Fotólise	400Ti_Ar	400Ti1_Ar
K' (10^{-2} min^{-1})	0,22	3,28	2,43
R^2	0,99	0,99	0,99
$t_{1/2}$ (min)	313,6	21,0	28,3

Fonte: Da autora.

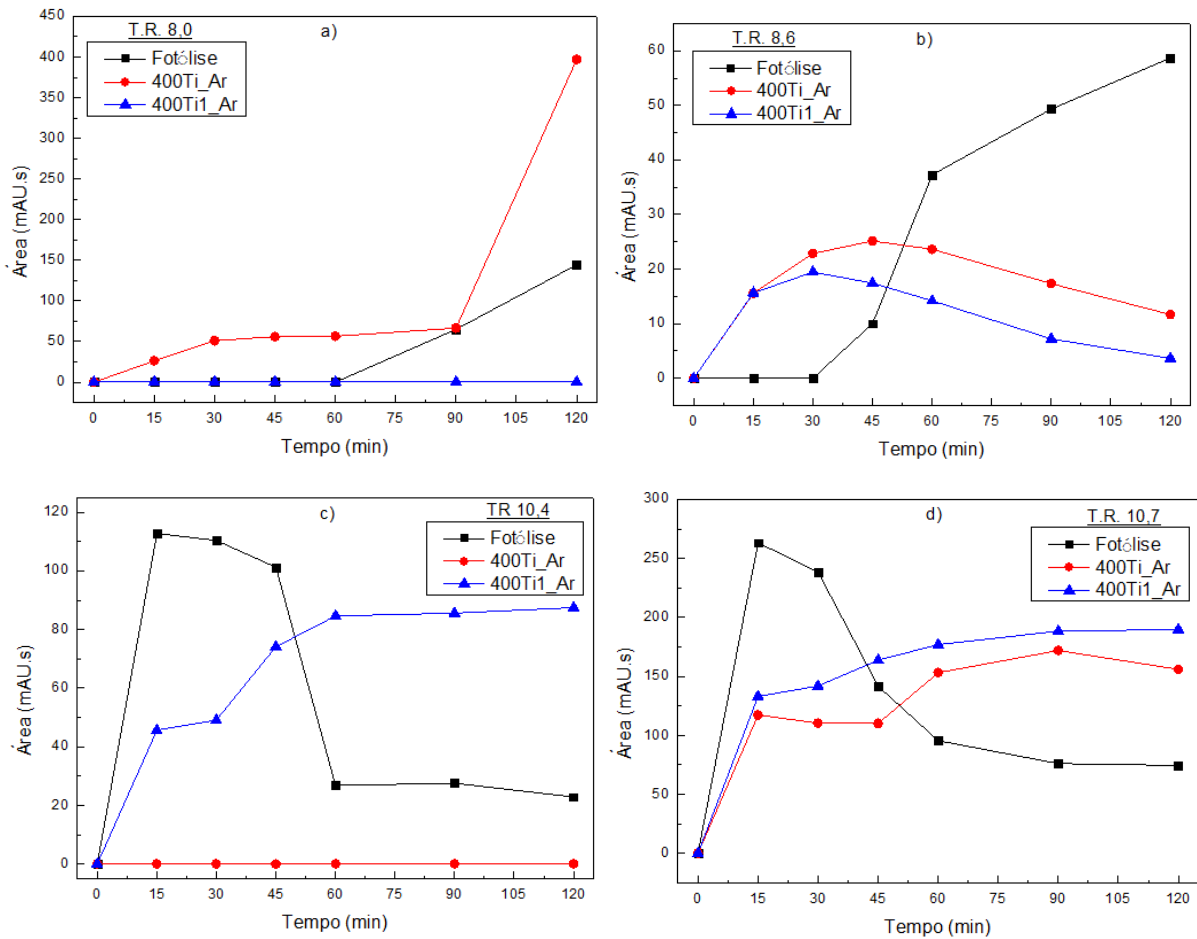
A partir dos valores da constante de velocidade k' é possível constatar que os fotocatalisadores apresentam velocidade de degradação muito superior a fotólise. Adicionalmente, os fotocatalisadores apresentaram comportamento semelhantes entre si, conforme já mencionado na discussão da Figura 24. Ao analisar o tempo de meia-vida, verifica-se que a solução de SRTL na ausência dos fotocatalisadores levaria mais de 5 horas para atingir 50% da concentração inicial, enquanto com as amostras 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar, esse tempo diminuiu para uma média de 21 a 28 minutos.

Ademais, considerando a importância de compreender não apenas a eficiência dos materiais na degradação da SRTL, mas também avaliar os produtos formados durante o processo de fotocatalise, foi realizada uma análise detalhada dos subprodutos gerados neste estudo.

5.3.4 Subprodutos formados

A análise dos diferentes picos no cromatograma revelou a presença de diferentes subprodutos formados durante o processo de degradação da SRTL. Estes foram identificados com base em seus tempos de retenção (T.R) como T.R 8,0, T.R 8,6, T.R 10,4 e T.R 10,7, expressados em valor de área (mAU.s). Esses subprodutos apresentaram comportamentos distintos em relação à área dos picos cromatográficos, refletindo as diferenças na degradação e formação de compostos intermediários nos sistemas de fotólise, 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar. A Figura 26 apresenta a área referente destes subprodutos em função do tempo de reação.

Figura 26 - Estudo cinético dos subprodutos



Fonte: Da autora.

Legenda: a) T.R 8,0;

b) T.R 8,6;

c) T.R 10,4;

d) T.R 10,7.

O subproduto T.R 8,0 (Figura 26(a)) foi formado exclusivamente nas reações de fotólise e na fotocatalise com a amostra 400Ti_Ar. Na fotólise, sua formação ocorreu após 60 minutos, com área crescente até atingir 144,278 mAU.s a 120 minutos. No 400Ti_Ar, observou-se uma formação exponencial iniciando em 15 minutos e atingindo 397,153 mAU.s ao final do experimento. Já no 400Ti1_Ar, o subproduto não foi detectado. Este comportamento sugere que a presença de GO foi capaz de inibir a formação do subproduto T.R 8,0, possivelmente devido a mecanismos mais eficientes de oxidação ou supressão de vias reacionais específicas. O subproduto T.R 8,6 (Figura 26(b)) foi identificado em todos os sistemas. Na fotólise,

sua formação iniciou após 30 minutos, apresentando aumento progressivo até atingir 58,711 mAU.s em 120 minutos. No 400Ti_Ar, houve início da formação em 15 minutos (15,139 mAU.s) e redução subsequente, indicando degradação do subproduto após seu acúmulo inicial. O comportamento no 400Ti1_Ar foi semelhante, mas com menores áreas e redução mais acentuada ao longo do tempo, sugerindo que o GO contribui para a degradação mais rápida deste subproduto. O terceiro subproduto avaliado foi o T.R 10,4 (Figura 26(c)), que apresentou comportamento oposto dos outros analisados. Na fotólise, foi detectado após 15 minutos com área inicial de 112,760 mAU.s, decaindo gradualmente até 22,882 mAU.s a 120 minutos. Na fotocátalise com a amostra 400Ti_Ar, este subproduto não foi identificado, enquanto no 400Ti1_Ar, observou-se um comportamento crescente e sustentado, atingindo 87,461 mAU.s em 120 minutos. Este resultado indica que o GO pode facilitar a formação e estabilização de compostos específicos em determinados caminhos reacionais. E por último, o subproduto T.R 10,7 (Figura 26(d)) foi detectado em todos os sistemas, mas com comportamentos distintos. Na fotólise, iniciou com alta área de 263,203 mAU.s em 15 minutos, reduzindo continuamente até 74,547 mAU.s em 120 minutos. Na fotocátalise com a amostra 400Ti_Ar, apresentou aumento progressivo até 90 minutos (171,955 mAU.s), seguido de leve redução. E na fotocátalise com a amostra 400Ti1_Ar, houve comportamento crescente constante, atingindo 205,790 mAU.s a 120 minutos, indicando uma possível estabilização do subproduto, possivelmente devido à presença do GO.

Silva *et al.* (2023) investigaram o mecanismo de degradação da SRTL utilizando espectrometria de massas, identificando e categorizando seis produtos de transformação gerados ao longo do processo. De acordo com o estudo, a degradação da SRTL inicia-se pela desprotonação do grupo amina e pela desalogenação do anel aromático, resultando na formação dos subprodutos TP-211 e TP-235. O TP-235, por sua vez, segue o mecanismo de degradação com a ruptura da ligação fenil, dando origem aos intermediários TP-118 ou TP-169. Na etapa final, o TP-169 sofre quebra das ligações π dos anéis aromáticos, formando os subprodutos TP-157 e TP-102. Embora os subprodutos identificados por Silva *et al.* (2023) possam estar relacionados aos observados no presente trabalho, essa correlação não pode ser confirmada, necessitando análises mais detalhadas para estabelecer uma relação de forma conclusiva.

De modo geral, esses resultados ressaltaram a complexidade dos processos de degradação, sendo a formação de subprodutos um aspecto a ser considerado na avaliação de estratégias da descontaminação ambiental. A presença desses compostos intermediários podem apresentar toxicidade comparável ou até superior à do poluente original (Malafatti *et al.*, 2021), tornando imprescindível sua identificação e caracterização. Isso é essencial não apenas para garantir a eficiência do processo, mas também para assegurar sua viabilidade em termos de segurança ambiental.

Apesar da relevância desse tipo de análise, estudos voltados à formação de subprodutos em processos fotocatalíticos e seus níveis de toxicidade permanecem limitados na literatura, especialmente no caso de compostos orgânicos complexos como a SRTL.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos evidenciam que o método dos precursores poliméricos é eficaz na síntese de TiO_2 com elevado desempenho fotocatalítico, além de viabilizar a formação de diferentes fases cristalinas, determinadas pela temperatura de tratamento térmico. A fase anatase do TiO_2 foi confirmada nas amostras tratadas a 400°C , enquanto nas amostras tratadas a 600°C houve predominância da fase rutilo. Apesar de a incorporação de GO na estrutura do TiO_2 não ter sido plenamente confirmada em todas as sínteses, observou-se que sua degradação térmica parcial impactou o desempenho fotocatalítico. Por meio da análise por MEV-FEG foi possível verificar a presença de GO apenas nas amostras 400Ti1_Ar e 400Ti2_Ar.

Das amostras estudadas, a que apresentou melhor desempenho fotocatalítico foi a amostra 400Ti_Ar, atingindo 99,14% de degradação da SRTL após 120 minutos de irradiação UV. Em contrapartida, as amostras contendo GO apresentaram desempenho inferior de aproximadamente 3%. Ainda assim, todos os materiais sintetizados alcançaram entre 80% e 99% de degradação, ou seja, até 330% mais eficiente que o sistema de fotólise.

Os ensaios de degradação evidenciaram a formação de subprodutos intermediários, cujas características variaram significativamente conforme as amostras utilizadas. Observou-se que a amostra 400Ti_Ar promoveu a formação de subprodutos com comportamentos distintos em relação à amostra 400Ti1_Ar, como exemplificado pelo subproduto T.R 8,0, identificado na fotocatalise com 400Ti_Ar e ausente no sistema com 400Ti1_Ar. Tal comportamento mostra a influência do GO na modulação das vias reacionais, seja inibindo a geração de determinados subprodutos ou acelerando sua degradação. Esses resultados enfatizam a complexidade dos mecanismos envolvidos na degradação fotocatalítica, destacando a relevância de estudos detalhados para compreender as rotas de degradação e os impactos ambientais associados à formação e persistência de subprodutos intermediários.

7 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, pretende-se aprofundar as análises dos subprodutos formados durante o processo de degradação fotocatalítica, utilizando medidas de espectrometria de massas. A identificação e quantificação desses subprodutos fornecerão importantes informações sobre os mecanismos de degradação, permitindo avaliar não apenas a eficiência do material na remoção do contaminante primário, mas também a formação de intermediários potencialmente tóxicos.

Embora o método dos precursores poliméricos tenha se mostrado eficaz, os resultados apontaram para a degradação parcial do óxido de grafeno durante o processo de calcinação. Assim, espera-se que a exploração de novas abordagens com temperaturas e tempos de tratamento controlados seja capaz de melhorar a interação entre o GO e o TiO_2 , promovendo maior eficiência na separação de cargas.

Além disso, os materiais sintetizados demonstraram um excelente desempenho fotocatalítico, alcançando altas taxas de degradação. Em vista disso, pretende-se em estudos futuros explorar a aplicação desses materiais em matrizes mais complexas, como efluentes domésticos, substituindo a água ultrapura, permitindo avaliar a robustez dos materiais em condições mais realistas.

REFERÊNCIAS

- ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). **Graphene**, Irvine, v. 6, n. 1, p. 1–18, 1 jan. 2017. DOI: 10.4236/graphene.2017.61001. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=73348>. Acesso em: 20 jun. 2023.
- ALVEAR-DAZA, J. J. *et al.* Facile photocatalytic immobilization strategy for P-25 TiO₂ nanoparticles on low density polyethylene films and their UV-A photo-induced super hydrophilicity and photocatalytic activity. **Catalysis Today**, Netherlands, v. 372, p. 11–19, 15 jun. 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.029. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/343652226_Facile_photocatalytic_immobilization_strategy_for_P-25_TiO2_nanoparticles_on_low_density_polyethylene_films_and_their_UV-A_photo-induced_super_hydrophilicity_and_photocatalytic_activity. Acesso em: 19 out. 2023.
- AMETA, R.; AMETA, S. C. **Photocatalysis: Principles and Applications**. Boca Raton: CRC Press, nov. 2016. DOI: 10.1201/9781315372396. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/345219043_Photocatalysis_Principles_and_Applications. Acesso em: 17 jul. 2023.
- ANTON, L. B.; BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, Manaus, v. 4, n. 2, p. 36–59, 20 ago. 2015. Disponível em: <https://scientiaamazonia.org/index.php/sciamaz/article/view/248>. Acesso em: 15 mai. 2023.
- BALAKRISHNA, K.; *et al.* A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, CA, v. 137, p. 113–120, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651316304675?via%3Dihub>. Acesso em: 22 ago. 2023.
- BARROS, N. G.; *et al.* Graphene Oxide: A Comparison of Reduction Methods. **Journal of Carbon Research**, Switzerland, v. 9, n. 3, p. 73, jul. 2023. DOI: 10.3390/c9030073. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/372713315_Graphene_Oxide_A_Comparison_of_Reduction_Methods. Acesso em: 8 dez. 2024.

BEAN, T. G.; *et al.* Do Pharmaceuticals in the Environment Pose a Risk to Wildlife. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New Jersey, v. 46, nov. 2022. DOI: 10.1002/etc.5528. Disponível em: <https://academic.oup.com/etc/article/43/3/595/7728753>. Acesso em: 21 dez. 2024.

BEI, F. *et al.* Interfacing Colloidal Graphene Oxide Sheets with Gold Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, Weinheim, Germany v. 17, p. 5958–5964, maio 2011. DOI: 10.1002/chem.20100360. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/51053140_Interfacing_Colloidal_Graphene_Oxide_Sheets_with_Gold_Nanoparticles. Acesso em: 09 maio 2023.

BELYAKOV, A. V.; KULIKOV, N. A. Production of nanopowders of yttrium-aluminum garnet by the Pechini method. **Refractories and Industrial Ceramics**, New York, EUA, v. 52, n. 1, p. 61–62, maio 2011. DOI: 10.1007/s11148-011-9366-1. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/251419025_Production_of_nanopowders_of_yttrium-aluminum_garnet_by_the_Pechini_method. Acesso em: 07 maio 2023.

BOYTSOVA, O. *et al.* The Anatase-to-Rutile Phase Transition in Highly Oriented Nanoparticles Array of Titania with Photocatalytic Response Changes. **Nanomaterials**, Switzerland, v. 12, n. 24, p. 4418, dez. 2022. DOI: 10.3390/nano12244418. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/24/4418>. Acesso em: 15 ago. 2023.

BRAGA, A. N. S. *et al.* Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Brasil**, v. 9, n. 2, p. 60–73, jul. 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/431/309>. Acesso em: 10 jun. 2023.

BRATOVČIĆ, A. Recent Achievements in Photocatalytic Degradation on Organic Water Contaminants. **Kemija u Industriji – Journal of Chemists and Chemical Engineers**, [s. i.], v. 72, p. 573–583, set. 2023. DOI: 10.15255/KUI.2022.058. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/374003095_Recent_Achievements_in_Photocatalytic_Degradation_of_Organic_Water_Contaminants. Acesso em: 20 nov. 2024.

CHEN, J. *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, England, v. 64, p. 225–229, 1 nov. 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.055. Disponível em: <https://www.scilit.net/publications/3c832bd867e34b6332ee93b46bf50e11>. Acesso em: 25 ago. 2023.

CLOSE-UP INTERNATIONAL. **Guia da Farmácia: Ranking dos 10 antidepressivos mais vendidos no Brasil em unidades**. São Paulo, 6 abr. 2022. Disponível em: <https://guiadafarmacia.com.br/tag/close-up-international-medicamentos-mais-vendidos/>. Acesso em: 25 jul. 2023.

CRISTINO, V. *et al.* Photoelectrochemical degradation of pharmaceuticals at β 25 modified WO_3 interfaces. **Catalysis Today**, Netherlands, v. 340, p. 302–310, 15 jan. 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.09.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092058611830765X?via%3Dihub>. Acesso em: 30 set. 2023.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 10, p. 3581–3599, 12 fev. 2013. DOI: 10.1021/ie303468t. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie303468t>. Acesso em: 20 ago. 2023.

DAM, T.; JENA, S. S.; PRADH, D. K. Equilibrium state of anatase to rutile transformation for nano-structures Titanium Dioxide powder using polymer template method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, England, v. 115, 012038, 2016. DOI: 10.1088/1757-899X/115/1/012038. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/115/1/012038>. Acesso em: 10 jun. 2023.

DESBIOLLES, F. *et al.* Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? **Science of The Total Environment**, Netherlands, v. 639, n. 15, p. 1334-1348, 18 out. 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.351. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969718315341>. Acesso em: 15 set. 2023.

DIMESSO, L. Pechini Processes: An alternate approach of the sol–gel method, preparation, properties, and applications. **Sol-Gel Science and Technology**, Germany, p1-22, 1 jan. 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-19454-7_123-1. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-19454-7_123-1. Acesso em: 20 nov. 2023.

DOMINGUES, S. H. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/FILMES-FINOS%2C-TRANSPARENTES-E-CONDUTORES-BASEADOS-Domingues/c595ae02fcc93117555361fb6b8dcb3488bee426>. Acesso em: 5 fev. 2024.

DRESSELHAUS, M. S. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. **ACS Nano**, Washington, DC, v. 4, p. 6297–6302, 23 nov. 2010. DOI: 10.1021/nn1029789. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn1029789>. Acesso em: 12 mar. 2024.

DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, Washinton, DC, v. 39, p. 228–240, jan 2010. DOI: 10.1039/b917103g. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cs/b917103g>. Acesso em: 18 mar. 2024.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, England, v. 5, p. 38-51, jan 2013. DOI: 10.1039/C2NR32629A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/nr/c2nr32629a>. Acesso em: 25 abr. 2024.

ETACHERI, V. *et al.* Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Netherlands, v. 25, p. 1–29, dez. 2015. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1389556715000441>. Acesso em: 30 mai. 2024.

FATHY, M. F. *et al.* Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic behavior by kinetic and isothermal models. **Applied Nanoscience**, Germany, v. 6, p. 1105–1117, 22 jul. 2016. DOI: 10.1007/s13204-016-0537-8. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-016-0537-8>. Acesso em: 30 jul. 2023.

FERREIRA, A. P. Environmental Investigation of Psychiatric Pharmaceuticals: Guandu River, Rio De Janeiro State, Southeast Brazil. **Journal of Chemical Health Risks**, England, v. 4, n. 3, 2014. DOI: 10.22034/jchr.2018.544072. Disponível em: <https://www.jchr.org/index.php/JCHR/article/view/405>. Acesso em: 8 jul. 2024.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. **Journal of Physical Chemistry**, England, v. 81, n. 15, p. 1484-1488, 1 jul. 1977. DOI: 10.1021/j100530a011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100530a011>. Acesso em: 15 ago. 2024.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, Germany, v. 238, p. 37-38, 7 jul. 1972. DOI: 10.1038/238037a0. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/238037a0>. Acesso em: 22 set. 2024.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, Netherlands, v. 63, n. 12, p. 515-582, 15 dez. 2008. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167572908000757>. Acesso em: 21 maio 2024.

GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, New Jersey, v. 324, p. 1530-1534, 19 jun. 2009. DOI: 10.1126/science.1158877. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1158877>. Acesso em: 27 out. 2024.

GOHARI, G.; MOHAMMADI, A.; AKBARI, A. Titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) promote growth and ameliorate salinity stress effects on essential oil profile and biochemical attributes of *Dracocephalum moldavica*. **Scientific Reports**, Germany,

v. 10, n. 912, 22 jun. 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-57794-1. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-57794-1>. Acesso em: 1 jul. 2024.

GOLBAZ, S. *et al.* Occurrence and removal of psychiatric pharmaceuticals in the Tehran South Municipal Wastewater Treatment Plant. **Environmental Science and Pollution Research**, Germany, v. 30, p. 27041-27055, fev. 2023. DOI: 10.1007/s11356-022-23667-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-23667-5>. Acesso em: 21 dez. 2023.

GONÇALVES, I. G.; OTAVIO, P. C. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim. **Revista Escola de Minas**, Brasil, v. 60, n. 3, p. 491-496, set. 2007. DOI: 10.1590/S0370-44672007000300009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rem/a/RxJ3Q5fWQ7bbPdpMcHDhTtB/>. Acesso em: 28 set. 2024.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. The Mechanism of Photosensitisation by Solids. **Transactions of the Faraday Society**, England, v. 34, p. 902-908, 1938. DOI: 10.1039/TF9383400902. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1938/tf/tf9383400902>. Acesso em: 17 abr. 2024.

GORNIK, T. *et al.* Determination and photodegradation of sertraline residues in aqueous environment. **Environmental Pollution**, Germany, v. 256, n. 113431, jan. 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113431. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749119344422>. Acesso em: 21 ago 2023.

GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2. ed. **New York: John Wiley & Sons**, 30 jun. 2006. DOI: 10.1002/047010631X. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/047010631X>. Acesso em: 29 nov. 2024

GULIYEVA, N. A.; ABASZADE, R. G.; KHANMAMMADOVA, E. A.; AZIZOV, E. M. Synthesis and analysis of nanostructured graphene oxide. **Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials**, England, v. 15, n. 1, p. 23-30, jan. 2023.

DOI: 10.15251/JOBM.2023.151.23. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/367509189_Synthesis_and_analysis_of_nanostructured_graphene_oxide. Acesso em: 21 jan. 2024.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, England, v. 44, n. 12, p. 8269, 8 dez. 2005. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269. Disponível em:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.44.8269>. Acesso em: 24 jan. 2024.

HEDGESPETH, M. L.; NILSSON, P. A.; BERGLUND, M. Ecological implications of altered fish foraging after exposure to an antidepressant pharmaceutical. **Aquatic Toxicology**, EUA, v. 151, p. 84-87, jan 2013. DOI: 10.1016/j.aquatox.2013.12.011. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/259510209_Ecological_implications_of_altered_fish_foraging_after_exposure_to_an_antidepressant_pharmaceutical. Acesso em: 20 fev. 2024.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Netherlands, v. 99, p. 461-468, 9 set. 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310002110>. Acesso em: 21 jan. 2025.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, England, v. 20, p. 337-341, 15 jan. 1977. DOI: 10.1016/0024-3205(77)90329-0. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0024320577903290>. Acesso em: 21 jan. 2025.

HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, England, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1 jan. 1995. DOI: 10.1021/cr00033a004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00033a004>. Acesso em: 21 jan. 2025.

HUITRÓN-SEGOVIA, E. A. *et al.* Influence of raw material on the morphology and photocatalytic properties of graphene oxide. **Diamond and Related Materials**,

Switzerland, v. 152, 111951, fev. 2025. DOI: 10.1016/j.diamond.2025.111951.
Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925963525000081>. Acesso em: 21 jan. 2025.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos de Termogravimetria/ Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Carlos: Giz Editorial, 2004. 96p. Disponível em: https://www.academia.edu/38090089/Livro_Giolito. Acesso em 8 out. 2023.

ISTOÉ Dinheiro. **Uso de antidepressivos cresceu 37% no Brasil em 2023, aponta estudo**. 2024. Disponível em: <https://www.istoedinheiro.com.br/uso-de-antidepressivos-cresceu-37-no-brasil-em-2023-aponta-estudo/>. Acesso em: 21 jan. 2024.

JIANG, M. *et al.* Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO₂/graphene nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, [s. i.], v. 432, 134104, 1 mar. 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.134104. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894721056783>. Acesso em: 27 fev. 2024.

KATAL, R. *et al.* A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, England, v. 384, 123384, 15 mar. 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123384. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894719327974>. Acesso em: 1 maio 2023.

KALLENBORN, R.; BRORSTRÖM-LUNDÉN, E.; REIERSEN, L. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Arctic environments: indicator contaminants for assessing local and remote anthropogenic sources in a pristine ecosystem in change. **Environmental Science and Pollution Research**, Germany, v. 25, p. 33001-33013, 31 jul. 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-9726-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-9726-6>. Acesso em: 12 jan. 2024.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of**

Environmental Management, England, v. 219, p. 189-207, 1 ago. 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479718304912>. Acesso em: 21 jan. 2024.

KRISHNAMOORTHY, K.; MOHAN, R.; KIM, S.-J. Graphene oxide as a photocatalytic material. **Applied Physics Letters**, Germany, v. 98, 244101, 13 jun. 2011. DOI: 10.1063/1.3599453. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3599453>. Acesso em: 17 jun. 2023.

KRISHNAMOORTHY, K. *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, England, v. 53, p. 38-49, mar. 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.10.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622312008263>. Acesso em: 18 jan. 2024.

KUANYSHBEKOV, T. *et al.* Thermally reduced graphene oxide membranes from local Kazakhstan graphite "Ognevsky". **Chemistry Select**, v. 8, n. 42, 8 nov. 2023. DOI: 10.1002/slct.202301746. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202301746>. Acesso em: 27 jun. 2024.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, Germany, v. 12, p. 593-601, 1931. Disponível em: <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=1264627>. Acesso em: 22 nov. 2023

KUZMANOVIC, M. *et al.* Ecotoxicological risk assessment of chemical pollution in four Iberian river basins and its relationship with the aquatic macroinvertebrate community status. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 540, p. 324-333, 1 jan. 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.112. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715303089>. Acesso em: 21 mar. 2024.

LAM, M. W. *et al.* Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. **Environmental Chemistry**, New Jersey v. 23, p. 143-1440, 5 nov. 2009. DOI:

10.1897/03-421. Disponível em:

<https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1897/03-421>. Acesso em: 7 set. 2023.

LEE, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, New Jersey, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 18 jul. 2008. DOI: 10.1126/science.1157996. Disponível em:

<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1157996>. Acesso em: 15 out. 2023.

<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1157996>. Acesso em: 15 out. 2023.

LEE, H. *et al.* A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**,

Netherlands, v. 13, p. 2626–2632, 2003. DOI: 10.1039/B303980C. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2003/jm/b303980c>. Acesso em: 1 fev. 2024.

LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, Switzerland, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989. Disponível em:

<https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=1294043>. Acesso em: 23 nov. 2023

LI, F. *et al.* Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. **Nano Energy, USA**, v. 16, p. 488–515, jul. 2015. DOI:

10.1016/j.nanoen.2015.07.014. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/282534529_Graphene_oxide_A_promising_Nanomaterial_for_energy_and_environmental_applications. Acesso em: 13 set. 2023.

LI, Z. *et al.* Enhanced Photocatalysis of Black TiO_2 /Graphene Composites Synthesized by a Facile Sol–Gel Method Combined with Hydrogenation Process.

Materials, Netherlands, v. 15, p. 3336, 6 maio 2022. DOI: 10.3390/ma15093336.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/3336>. Acesso em: 18 dez. 2023.

LIMA, F. M.; MARTINS, F. M.; HERBERT, P. Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer's equation. **Revista Matéria**,

Brazil, v. 23, p. 1–9, jan. 2018. DOI: 10.1590/S1517-707620170001.0301.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/dVM7dNW6vz4bh9Bn5dNRgcb/>. Acesso em: 22 jun. 2023.

LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications**, New Jersey, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 1 jun. 2012. DOI: 10.1016/j.optcom.2012.02.049. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030401812002027>. Acesso em: 7 ago. 2023.

LIU, L. *et al.* Adsorption of Au (III), Pd (II), and Pt (IV) from aqueous solution onto graphene oxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, England, v. 58, p. 209–216, 20 dez. 2012. DOI: 10.1021/je300551c. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je300551c>. Acesso em: 9 mai. 2023.

LIU, Y. J. *et al.* Removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by electrocoagulation–flotation with a cationic surfactant. **Separation and Purification Technology**, Netherlands, v. 152, p. 148-154, 25 set. 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586615301507>. Acesso em: 30 jul. 2023.

LORYUENYONG, V. *et al.* Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. **Advances in Materials Science and Engineering**, England, p. 1–5, 8 set. 2013. DOI: 10.1155/2013/923403. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2013/923403/>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LUO, H. *et al.* Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, , England, v. 407, 127191, 1 mar. 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127191. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720333180>. Acesso em: 15 dez. 2023.

MAHMOOD, H. *et al.* Band gap reduction of titania thin films using graphene nanosheets. **Materials Science in Semiconductor Processing**, England, v. 24, n. 1, p. 193-199, ago. 2014. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.03.038. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/261372475_Band_gap_reduction_of_titania_thin_films_using_graphene_nanosheets. Acesso em: 8 jul. 2023.

MALAFATTI, J. O. D. et al. Prozac® removal promoted by HAP:Nb₂O₅ nanoparticles system: by-products, mechanism, and cytotoxicity assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, New Jersey, v. 9, 104820, abr. 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104820. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720311696>. Acesso em: 11 out. 2023.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: E-papers**. Serviços Editoriais, 2002. Disponível em: <https://pdfcoffee.com/portugues-mannheimer-microscopia-dos-materiaispdf-pdf-free.html>. Acesso em: 30 maio 2024.

MARASCHIN, T. G. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – PUCRS, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/6729>. Acesso em: 30 nov. 2024.

MARCANO, D. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, Washington, DC, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 22 jul. 2010. DOI: 10.1021/nn1006368. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn1006368>. Acesso em: 25 mar. 2024.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Strategies and materials used in heterogeneous photocatalysis applied to hydrogen generation through water photolysis. **Química Nova**, São Paulo, Brazil, v. 40, n. 5, p. 561-571, 10 fev. 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170015. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/pdf/RV20160335>. Acesso em: 3 dez. 2024.

MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, Netherlands, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 25 maio 2007. DOI: 10.1021/cm0630800. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0630800>.
Acesso em: 28 mar. 2024.

MINGUEZ, L. *et al.* Transgenerational effects of two antidepressants (Sertraline and Venlafaxine) on *Daphnia magna* life history traits. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 49, n. 2, p. 1148-1155, 15 dez. 2015.
DOI: 10.1021/es504808g. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es504808g>.
Acesso em: 17 out. 2024.

MOHAMED, H. *et al.* Mechanical and microstructural properties of geopolymer mortars from meta-halloysite: effect of titanium dioxide TiO₂ (anatase and rutile) content. **SN Applied Sciences**, Germany, v. 2, n. 1573, 27 ago. 2020.
DOI: 10.1007/s42452-020-03396-5. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-020-03396-5>.
Acesso em: 24 fev. 2024.

MOHAMED, Z. H. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of the antidepressant sertraline in aqueous solutions by zinc oxide nanoparticles. **Water**, Switzerland, v. 15, n. 11, p. 2074, 30 maio 2023.
DOI: 10.3390/w15112074. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/15/11/2074>.
Acesso em: 2 dez. 2024.

MOLE, R. A.; BROOKS, B. W. Global scanning of selective serotonin reuptake inhibitors: occurrence, wastewater treatment and hazards in aquatic systems. **Environmental Pollution**, New Jersey, v. 250, p. 1019-1031, jul. 2019.
DOI: 10.1016/j.envpol.2019.04.118. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749118356367?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jul. 2024.

MOLINA, J. *et al.* Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide. **Applied Surface Science**, England, v. 279, p. 46–54, 15 ago. 2013.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.04.020. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433213007095?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

MOLLA, A. *et al.* Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: Theoretical and experimental analysis. **Applied Surface Science**, Netherlands, v. 464, p. 170–177, 15 jan 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.056. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433218324735?via%3Dihub>. Acesso em: 22 jun. 2023.

MOO, J. G. *et al.* Graphene oxides prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's methods: Dramatic influences on heavy-metal-ion adsorption. **ChemPhysChem**, [s. i.], v. 15, n. 14, p. 2922–2929, 17 jul. 2014. DOI: 10.1002/cphc.201402279. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.201402279>. Acesso em: 5 jul. 2023.

MOREIRA, A. J. Explorando diferentes energias em processos fotolíticos e fotocatalíticos visando à degradação de fármacos. 2019. 152 f. **Tese** (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas – MG, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unifal-mg.edu.br/handle/123456789/1502>. Acesso em: 17 jul. 2023.

NAIR, R. R. *et al.* Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. **Science**, New Jersey, 335, n. 6067, p. 442–444, 27 jan 2012. DOI: 10.1126/science.1211694. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1211694>. Acesso em: 10 ago. 2023.

NASIR, A. *et al.* A review on the progress and future of TiO₂/graphene photocatalysis. **Energies**, [s. i.], v. 15, n. 17, p. 6248, 27 ago. 2022. DOI: 10.3390/en15176248. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/17/6248>. Acesso em: 22 ago. 2023.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, Brazil, v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998. DOI: 10.1590/S0100-40421998000100011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/s76bvqpyZMZK38CWzWFF9DR/?lang=pt>. em: 2 set. 2023.

OLIVEIRA, A. J. G. Z. E. M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis. **Química Nova**, São Paulo, Brazil, v. 36, p. 1533–1539, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013001000009. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/3JPDgp4ZqLGYGf68grgZ5w/?lang=pt>. Acesso em: 14 set. 2023.

OLIVEIRA, C. P. M. *et al.* TiO₂-Graphene oxide nanocomposite membranes: A review. **Separation and Purification Technology**, [s. i.], v. 280, 119836, 1 jan. 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119836. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586621015434?via%3Dihub>. Acesso em: 26 set. 2023.

OSORIO, V. *et al.* Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 540, p. 267–277, 1 jan. 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.143. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715303351?via%3Dihub>. Acesso em: 7 out. 2023.

PARK, J. *et al.* Global gene expression in larval zebrafish (*Danio rerio*) exposed to selective serotonin reuptake inhibitors (fluoxetine and sertraline) reveals unique expression profiles and potential biomarkers of exposure. **Environmental Pollution**, New Jersey, v. 167, p. 163–170, ago. 2012. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.03.039. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749112001698>. Acesso em: 09 out. 2023.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics**, Washington, DC, v. 16, n. 3, p. 729–732, 1977. DOI: 10.1364/AO.16.000729. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/fulltext.cfm?uri=ao-16-3-729&id=20340>. Acesso em: 05 jun. 2023.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M. *et al.* Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, Netherlands, v. 123–124, p. 241–256, 23 jul. 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.045. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337312001920>. Acesso em: 28 set. 2024.

POTTS, J. R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, England, v. 52, n. 1, p. 5–25, jan 2011. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.042. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/256830576_Graphene-Based_Polymer_Nanocomposites. Acesso em: 22 abr. 2024.

QI, Y. *et al.* Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science** San Diego, CA, v. 486, p. 84–96, 15 jan 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.09.058. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979716307214>. Acesso em: 12 jul. 2023.

QUIROZ-CARDOSO, O. *et al.* Synthesis of Ni/GO-TiO₂ composites for the photocatalytic hydrogen production and CO₂ reduction to methanol. **Topics in Catalysis**, Netherlands, v. 65, p. 1015–1027, 15 jul. 2022. DOI: 10.1007/s11244-022-01643-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11244-022-01643-0>. Acesso em: 25 set. 2024.

RAMESHA, G. *et al.* Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, CA, v. 361, n. 1, p. 270–277, 1 set. 2011. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.050. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979711006308>. Acesso em: 06 nov. 2023.

RAHMAN, Q. I. *et al.* Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, Netherlands, v. 91, p. 170–174, 1 jan 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.09.044. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X12013109>. Acesso em: 10 jul. 2024.

REN, H. *et al.* Competitive adsorption of dopamine and rhodamine 6G on the surface of graphene oxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, DC, v. 6, n. 4, p. 2459–2470, 23 jan. 2014. DOI: 10.1021/am404881p. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am404881p>. Acesso em: 08 out. 2023.

REYES-CORONADO, D. *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, England, v. 19, n. 14, 145605, 5 mar. 2008. DOI:

10.1088/0957-4484/19/14/145605. Disponível em:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/14/145605>. Acesso em: 14 dez. 2024.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, England, v. 2, p. 65–71, 1969. DOI: 10.1107/S0021889869006558. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889869006558>. Acesso em: 12 jun. 2023.

SABINO, J. A. *et al.* Occurrence of organic micropollutants in an urbanized sub-basin and ecological risk assessment. **Ecotoxicology**, Netherlands, v. 30, p. 130–141, jan. 2021. DOI: 10.1007/s10646-020-02304-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-020-02304-2>. Acesso em: 17 ago. 2024.

SAHOO, P. *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide and graphene from coal. **Materials Today: Proceedings**, Netherlands, v. 56, p. 2421–2427, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.08.206. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785321056443>. Acesso em: 27 out. 2023.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, Switzerland, v. 204, p. 1–7, 15 jan 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058417308027>. Acesso em: 29 jun. 2023.

SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, Brazil, v. 38, n. 1, p. 55–59, jan 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20140267. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/NcQ9PgkqnLDkxqPHJgbQ55p/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 09 ago. 2023.

SANTANA, J. G. *et al.* Synergistic effect of e-beam irradiation and graphene oxide incorporation on thermal, mechanical, and barrier properties of poly (ethylene-co-vinyl alcohol) film. **Radiation Physics and Chemistry**, England, v. 199, 110343,

out. 2022. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.110343. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0969806X22003863>. Acesso em: 12 dez. 2024.

SANTOS, A. V. *et al.* Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in water supply systems in Brazil. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 746, p. 141011, 1 dez. 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141011. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32763601/>. Acesso em: 14 out. 2023.

SANTOS, L. M. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017. **Tese** (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19993>. Acesso em: 06 jun. 2023.

SECUNDINO-SÁNCHEZ, O. *et al.* Controlled synthesis of electrospun TiO₂ nanofibers and their photocatalytic application in the decolouration of Remazol Black B azo dye. **Catalysis Today**, Netherlands, v. 392–393, p. 13–22, mar. 2022. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.10.003. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/355215073_Controlled_synthesis_of_electrospun_TiO2_nanofibers_and_their_photocatalytic_application_in_the_decolouration_of_Remazol_Black_B_azo_dye. Acesso em: 17 dez. 2024.

SHAO, G. *et al.* Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal of Materials Science**, EUA, v. 47, p. 4400–4409, 9 fev. 2012. DOI: 10.1007/s10853-012-6294-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-012-6294-5>. Acesso em: 25 jul. 2023.

SILVA, T. E. M. *et al.* Hierarchical structure of 3D ZnO experimentally designed to achieve high performance in the sertraline photocatalysis in natural waters. **Chemical Engineering Journal**, England, v. 475, 146235, 1 nov. 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146235. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894723049665?via%3Dihub>. Acesso em: 03 nov. 2024.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7. ed. **New York: John Wiley & Sons**, set. 2007. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Spectrometric+Identification+of+Organic+Compounds%2C+7th+Edition-p-9780470616376>. Acesso em: 20 jun. 2023.

SINGH, S. B.; DASTGHEIB, S. A. Physicochemical transformation of graphene oxide during heat treatment at 110–200 °C. **Carbon Trends**, England, v. 10, 100251, mar. 2023. DOI: 10.1016/j.cartre.2023.100251. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667056923000068>. Acesso em: 12 ago. 2024.

SMITH, B. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. 2. ed. **Boca Raton: CRC Press**, 2011. Disponível em: <https://www.routledge.com/Infrared-Spectral-Interpretation-A-Systematic-Approach/Smith/p/book/9781420069297>. Acesso em: 11 nov. 2024.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Cap. 4. **New York: Wiley & Sons**, 25 jun. 2004. DOI: 10.1002/0470011149. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470011149>. Acesso em: 05 jun. 2023.

STUMPF, M. *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 225, p. 135–141, 12 jan. 1999. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00339-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969798003398>. Acesso em: 16 out. 2023.

STYRISHAVE, B.; HALLING-SORENSEN, B.; INGERSLEV, F. Environmental risk assessment of three selective serotonin reuptake inhibitors in the aquatic environment: a case study including a cocktail scenario. **Environmental Toxicology and Chemistry**, England, v. 30, p. 254–261, 6 out. 2011. DOI: 10.1002/etc.372. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/etc.372>. Acesso em: 21 set. 2024.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified-intermediate processing of perovskite powders: Part II: Processing for fine, nanoglomerated Sr-doped lanthanum chromites

powders. **Journal of Materials Research**, EUA, v. 7, p. 511–519, 1992. DOI: 10.1557/JMR.1992.0511. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/JMR.1992.0511>. Acesso em: 18 dez. 2024.

TAUC, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, [s. i.], v. 3, p. 37–46, 1968. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90023-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0025540868900238>. Acesso em: 08 ago. 2023.

TONG, A. Y. C. *et al.* TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals — a review. **Central European Journal of Chemistry**, Poland, v. 10, n. 4, p. 989–1027, 29 maio 2012. DOI: 10.2478/s11532-012-0049-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.2478/s11532-012-0049-7>. Acesso em: 02 set. 2023.

TEIXEIRA, A. R. F. A. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador. 2015. 123 f. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/6963>. Acesso em: 14 nov. 2023.

TESHNIZI, M. S.; KARIMI, M. TiO₂/Graphene composite nanofibers for efficient photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds: Rifampin, Phenazopyridine, Azathioprine. **Environmental Science and Pollution Research, England**, v. 30, p. 107956–107969, 25 set. 2023. DOI: 10.1007/s11356-023-29869-9. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-023-29869-9>. Acesso em: 05 dez. 2024.

TIGUMAN, G. M. B. *et al.* Prevalence of antidepressant use in Brazil: a systematic review with meta-analysis. **Brazilian Journal of Psychiatry**, Brazil, v. 46, 24 abr. 2024. DOI: 10.47626/1516-4446-2023-3095. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbp/a/kY9JgZwm7xtGBWHgwFdpnKh/>. Acesso em: 08 ago. 2024.

TON, N. N. T. *et al.* Insight into the mechanism of excellent visible-light photocatalytic activity of TiO₂/graphene nanocomposite for photodegradation of organic pollutants

in water. **Research on Chemical Intermediates**, England, v. 49, p. 3867–3880, 21 jul. 2023. DOI: 10.1007/s11164-023-05075-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-023-05075-7>. Acesso em: 04 out. 2024.

USHARANI, B.; MANIVANNAN, V. Enhanced photocatalytic activity of reduced graphene oxide–TiO₂ nanocomposite for picric acid degradation. **Inorganic Chemistry Communications**, Netherlands, v. 142, 109660, ago. 2022. DOI: 10.1016/j.inoche.2022.109660. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387700322004683>. Acesso em: 01 dez. 2023.

VIEIRA, M. A. *et al.* Estudo através de RMN de ¹³C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos. **Química Nova**, São Paulo, Brazil, v. 40, n. 10, p. 1164–1171, out. 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170129. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320436983_ESTUDO_ATRAVES_DE_RM_N_DE_13C_NO_ESTADO_SOLIDO_SOBRE_A_SINTESE_DE_OXIDO_DE_GRAFITE_UTILIZANDO_DIFERENTES_PRECURSORES_GRAFITICOS. Acesso em: 09 set. 2024.

WANG, F; ZHANG, K. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Netherlands, v. 345, p. 101-107, 5 jul. 2011. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.05.026. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320436983_ESTUDO_ATRAVES_DE_RM_N_DE_13C_NO_ESTADO_SOLIDO_SOBRE_A_SINTESE_DE_OXIDO_DE_GRAFITE_UTILIZANDO_DIFERENTES_PRECURSORES_GRAFITICOS. Acesso em: 08 out. 2024.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of The Total Environment**, Netherlands, v. 701, 135023, 20 jan. 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719350156?via%3Dihub>. Acesso em: 18 dez. 2023.

WANG, W. *et al.* Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. **Journal of Molecular Catalysis A:**

Chemical, *Netherlands*, v. 235, n. 1–2, p. 194–199, 1 jul. 2005. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.02.027. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116905001731?via%3Dihub>. Acesso em: 11 nov. 2024.

WARREN, B. E. *X-ray Diffraction*. **New York: Dover Publications**, 1990. Disponível em: <https://archive.org/details/xraydiffraction0000warr>. Acesso em: 14 ago. 2024.

WILKINSON, J. *et al.* Pharmaceutical pollution of the world's rivers. **Environmental Sciences**, Washington, DC, v. 119, n. 8, 10 dez. 2022. DOI: 10.1073/pnas.2113947119. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2113947119>. Acesso em: 03 jun. 2024.

WU, D. *et al.* The Occurrence and Risks of Selected Emerging Pollutants in Drinking Water Source Areas in Henan, China. **Environmental Research and Public Health**, *Switzerland*, v. 16, n. 21, p. 4109, 25 out. 2019. DOI: 10.3390/ijerph16214109. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/21/4109>. Acesso em: 20 jul. 2023.

YANG, M. *et al.* TiO₂ nanoparticles anchored on graphene oxide nanosheets as a highly active photocatalyst for decabromodiphenyl ether degradation. **Carbon Letters**, Japan, v. 33, p. 1333-1341, 10 jan. 2023. DOI: 10.1007/s42823-022-00456-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42823-022-00456-1>. Acesso em: 13 dez. 2024.

YU, L. *et al.* Titanium dioxide-reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation of dyes in water. **Catalysts**, *Switzerland*, v. 12, p. 11, 2 nov. 2022. DOI: 10.3390/catal12111340. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/11/1340>. Acesso em: 30 out. 2024.

ZAIED, B. K. *et al.* A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. **Science of the Total Environment**, *Netherlands*, v. 726, n. 138095, 15 jul. 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138095. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720316089?via%3Dihub>. Acesso em: 02 dez. 2023.

ZANETTI, S. M. Filmes finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos. 1997. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9040>. Acesso em: 17 jul. 2023.

ZHANG, H. *et al.* P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. **ACS Nano**, Washington, DC, v. 4, p. 380–386, jan. 2010. DOI: 10.1021/nn901221k. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn901221k>. Acesso em: 09 out. 2024.

ZHANG, Y. *et al.* Improving the photocatalytic performance of graphene-TiO₂ nanocomposites via a combined strategy of decreasing defects of graphene and increasing interfacial contact. **Physical Chemistry Chemical Physics**, England, v. 14, n. 25, p. 9167–9175, 26 abr. 2012. DOI: 10.1039/c2cp41318c. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cp/c2cp41318c>. Acesso em: 05 jun. 2023.

ZHAO, G. *et al.* Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. **Environmental Science Technology**, Washington, DC, v. 45, p. 10454–10462, 9 nov. 2011. DOI: 10.1021/es203439v. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es203439v>. Acesso em: 25 set. 2024.

ZHU, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906-3924, 29 jun. 2010. DOI: 10.1002/adma.201001068. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201001068>. Acesso em: 10 dez. 2023.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, Brazil, v. 21, n. 3, p. 319-325, jun. 1998. DOI: 10.1590/s0100-40421998000300013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/MhQNqHLgz89LPNTqMBmV8Sf/?lang=pt>. Acesso em: 28 ago. 2024.

ZOCCAL, J. V. M. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico. 2010. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) –

Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP. Disponível em:
<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/2397>. Acesso em: 04 set. 2023.

APÊNDICE A – Análise Térmica (TG-DSC)

Segundo Ionashiro (2004), a TG baseia-se na medição contínua da massa de uma amostra enquanto esta é submetida a um aquecimento controlado em uma atmosfera específica. Essa técnica permite identificar perdas de massa associadas à eliminação de água adsorvida, decomposição de grupos funcionais oxigenados e fragmentação térmica do material. A variação de massa (Δm) em função da temperatura T é descrita pela Equação 9:

$$\Delta m = m_i - m_f \quad (9)$$

onde m_i representa a massa inicial da amostra e m_f a massa final após o aquecimento. A taxa de perda de massa ($\frac{dm}{dT}$) fornece informações sobre as temperaturas críticas nas quais ocorrem eventos de degradação, sendo um indicador direto da estabilidade térmica do material.

Paralelamente, a análise DSC mede o fluxo de calor diferencial entre a amostra e uma referência inerte durante o aquecimento, permitindo a detecção de eventos endotérmicos e exotérmicos (Ionashiro, 2004). A variação do fluxo de calor (ΔQ) é expressa em função da temperatura ou do tempo, descrita pela Equação 10:

$$\Delta Q = C_p * \Delta T \quad (10)$$

onde C_p representa a capacidade calorífica da amostra. Picos endotérmicos na curva DSC indicam processos como a desidratação e fusão, enquanto picos exotérmicos estão associados à decomposição e oxidação.

APÊNDICE B - Difração de Raios X (DRX)

A DRX é uma técnica utilizada para investigar a estrutura cristalina, determinar parâmetros de rede e identificar fases cristalinas. Esse método baseia-se na interação de um feixe colimado e monocromático de raios X com um material cujos átomos estão dispostos de maneira periódica, característica fundamental das estruturas cristalinas. Quando os raios X incidem sobre o cristal, ocorre a difração, resultando em padrões específicos que fornecem informações detalhadas sobre a organização atômica do material.

A difração ocorre em ângulos específicos que obedecem à Lei de Bragg, expressa matematicamente pela Equação 11:

$$n\lambda = 2 * d * \text{sen}(\theta) \quad (11)$$

onde: n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado e d é a distância interplanar hkl , para uma célula cúbica, dada pela Equação 12:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (12)$$

onde a é o parâmetro de rede e h , k e l correspondem aos índices de Miller (LESSING, 1989).

A técnica de DRX permite não apenas a identificação de fases cristalinas, mas também a determinação do tamanho médio de cristalitos, da microdeformação do reticulado e da orientação preferencial dos cristais. A análise do alargamento dos picos de difração fornece informações sobre a microestrutura, como tensões residuais e o tamanho das regiões coerentes de difração. O tamanho de cristalito pode ser estimado por meio da Equação 13, de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (13)$$

onde K é uma constante de forma (geralmente 0,89), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β representa o alargamento do pico em radianos na largura a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg (Warren, 1990).

A DRX também possibilita a análise quantitativa de fases cristalinas por meio do método de Rietveld, que ajusta os dados experimentais de difração a um modelo teórico, permitindo determinar frações de fases, parâmetros de rede, posições atômicas e fatores térmicos de vibração (Rietveld, 1969).

APÊNDICE C - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica verifica vibrações moleculares do material analisado, permitindo identificar compostos e analisar interações químicas. Grupos funcionais podem ser associados a bandas de absorção infravermelha características, que correspondem às vibrações fundamentais desses grupos, fornecendo informações detalhadas sobre a composição dos materiais (Stuart, 2004; Smith, 2011).

A radiação infravermelha ocupa uma faixa do espectro eletromagnético com comprimentos de onda entre 730 nm e 105 μm , situada entre a luz visível e as micro-ondas. Essa faixa é subdividida em três regiões: infravermelho próximo (NIR, 0,78–2,5 μm), infravermelho médio (MIR, 2,5–25 μm) e infravermelho distante (FIR, 25–1000 μm) (Griffiths; Haseth, 2006). O infravermelho médio é particularmente importante, pois é nessa região que ocorrem as principais transições vibracionais de ligações químicas, resultando na absorção ou transmissão de radiação que gera um espectro característico.

Quando a radiação infravermelha interage com a matéria, moléculas absorvem radiação em frequências específicas, causando vibrações nas ligações químicas. A absorção ocorre quando a frequência da radiação incidente coincide com a frequência vibracional da molécula, gerando um espectro de absorção que funciona como uma impressão digital molecular (Stuart, 2004). Cada grupo funcional, como C-H, O-H ou C=O, apresenta bandas de absorção características em diferentes regiões do espectro, permitindo a identificação e diferenciação de compostos.

Na FTIR, a radiação infravermelha é dividida em dois feixes: um fixo e outro móvel. A variação nos percursos ópticos cria padrões de interferência detectados como um interferograma. Esse sinal é convertido por meio da transformada de Fourier, passando do domínio do tempo para o domínio das frequências e resultando em um espectro detalhado (Silverstein; Webster; Kiemle, 2007). A Equação 14, que expressa a transformada de Fourier de um sinal $I(t)$, é:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)e^{-2\pi i\nu t} dt \quad (14)$$

onde $I(\nu)$ é a intensidade da radiação em função da frequência ν , e t representa o tempo. Esse processo permite mapear as frequências vibracionais das

ligações químicas, resultando em um espectro de alta resolução que reflete a estrutura molecular do material analisado (Griffiths; Haseth, 2006).

As vibrações moleculares observadas no espectro infravermelho podem ser classificadas como vibrações de estiramento (deformações axiais) e de flexão (deformações angulares). As vibrações de estiramento ocorrem quando há variações na distância entre átomos ligados, podendo ser simétricas ou assimétricas. As vibrações de flexão envolvem mudanças nos ângulos das ligações e são divididas em modos de tesoura, balanço, sacudida e torção (Smith, 2011; Stuart, 2004).

Além de sua sensibilidade e precisão, a FTIR apresenta vantagens significativas sobre as técnicas tradicionais de infravermelho dispersivo (IR), como maior velocidade de aquisição de dados, alta resolução espectral e análise simultânea de uma ampla faixa de frequências.

APÊNDICE D - Espectroscopia UV-Visível por Reflectância Difusa (DRS)

A DRS permite a análise de propriedades ópticas, como a absorção e *bandgap*. A técnica se baseia na interação da radiação eletromagnética com a superfície de um material sólido. Quando um feixe de luz incide sobre o material, parte da radiação é refletida na forma de radiação especular, enquanto outra parte penetra nas camadas superficiais, sofrendo múltiplas reflexões internas antes de ser espalhada de volta para fora do material. Essa componente espalhada, conhecida como reflectância difusa, é analisada na DRS (Kubelka; Munk, 1931).

Um dos principais modelos matemáticos utilizados na DRS é a equação de Kubelka-Munk, que relaciona a reflectância difusa absoluta com o coeficiente de absorção e dispersão do material. A Equação 15 é expressa por:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \approx \frac{k}{s} \quad (15)$$

onde a reflectância difusa absoluta do feixe é representada por R, enquanto F(R) corresponde à função de Kubelka-Munk, conforme descrito por Patterson, Shelden e Stockton (1977). Os coeficientes *k* e *s* indicam os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente, da amostra em análise. De acordo com Liu e Li (2012), o coeficiente *s* varia de forma gradual, tornando F(R) uma representação eficaz do espectro de absorção do material.

A partir do espectro de reflectância difusa, é possível determinar a energia de *bandgap* de materiais semicondutores por meio da construção de gráficos de Tauc. A Equação 16, de Tauc é expressa por:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = A (h\nu - E_g) \quad (16)$$

onde α é o coeficiente de absorção, *h* é a constante de Planck, *v* é a frequência da radiação incidente, *A* é uma constante, *E_g* representa a energia de *bandgap* e γ assume valores diferentes de acordo com a transição eletrônica, podendo ser 1/2, 2/3, 2 e 1/3 para transição permitida direta, transição proibida direta, transição permitida indireta e transição proibida indireta, respectivamente (Tauc, 1974).

APÊNDICE E – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão em Campo (MEV-FEG)

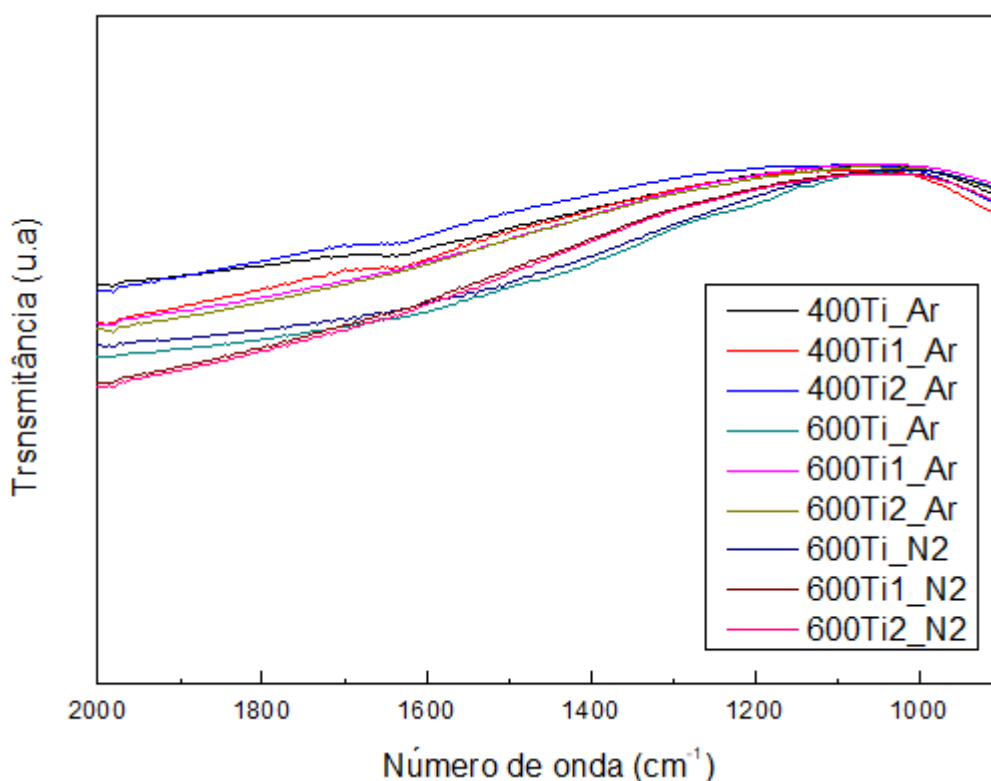
A técnica discutida permite a análise morfológica e estrutural do material em escala nanométrica. Diferente da microscopia eletrônica de varredura convencional (MEV), o MEV-FEG utiliza um canhão de emissão de campo (FEG) para gerar um feixe de elétrons altamente colimado e de baixa divergência, resultando em imagens com resolução significativamente superior, podendo alcançar cerca de 1 nm. Seu princípio de funcionamento baseia-se na emissão de elétrons por efeito de campo, onde um intenso campo elétrico é aplicado à ponta de tungstênio do emissor, promovendo a emissão de elétrons sem a necessidade de altas temperaturas. Minimizando a dispersão térmica, promove-se uma maior estabilidade do feixe, aumentando a precisão das análises (Mannheimer, 2002). Como consequência, o MEV-FEG proporciona uma relação sinal-ruído superior e permite a obtenção de imagens com alto nível de detalhamento em materiais que apresentam características complexas ou delicadas. A imagem resultante ainda apresenta aparência de tridimensionalidade.

Durante o processo de análise, o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra, gerando uma variedade de sinais, incluindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados, transmitidos, absorvidos e *Auger*, sendo os dois primeiros os mais utilizados. Os elétrons secundários são fundamentais para a obtenção de imagens topográficas de alta resolução, revelando a morfologia superficial com detalhes tridimensionais. Por outro lado, os elétrons retroespalhados fornecem informações sobre a composição química e a distribuição de fases do material, permitindo a identificação de regiões com diferentes densidades atômicas (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

APÊNDICE F- Análise Complementar por FTIR na Região de 2000 a 1000 cm^{-1}

Neste apêndice, a Figura 27 ilustra o espectro FTIR detalhado da região de 2000 a 1000 cm^{-1} , em modo ATR. Este espectro foi obtido utilizando o equipamento FTIR Cary 630, da marca Agilent Technologies, com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} , localizado na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), campus de Poços de Caldas.

Figura 27 - Espectro FTIR complementar de todas as amostras



Fonte: Da autora.

A realização desta análise foi motivada pelas bandas observadas no FTIR utilizado para a discussão dos resultados (Figuras 16, 17 e 18), no qual não poderiam ser atribuídas a rede do TiO_2 . No FTIR discutido previamente, o equipamento permitia leituras em uma faixa de números de onda mais ampla, abrangendo até 400 cm^{-1} , sendo essencial para a caracterização das bandas atribuídas ao TiO_2 , especialmente aquelas associadas às vibrações de estiramento Ti-O e O-Ti-O na região abaixo de 500 cm^{-1} . Contudo, as bandas observadas na região entre 2000 e 1000 cm^{-1} suscitaram dúvidas quanto à sua origem. Para investigar se tais bandas eram

características do material ou artefatos do equipamento, optou-se por realizar uma nova análise em um equipamento diferente, restringindo-se à região espectral em questão.

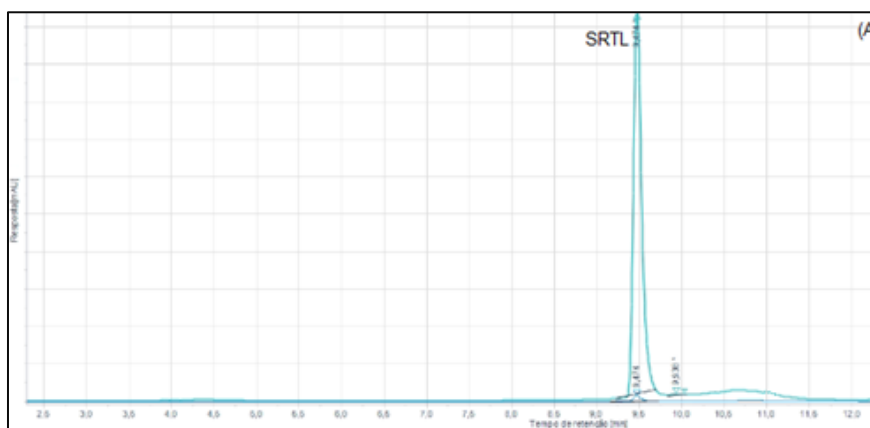
O espectro obtido na Figura 27 demonstra a ausência de bandas na faixa analisada (2000 a 1000 cm^{-1}), reforçando a hipótese de que as bandas observadas nas Figuras 16, 17 e 18 se tratam de artefatos do equipamento utilizado anteriormente, e não de características intrínsecas do material.

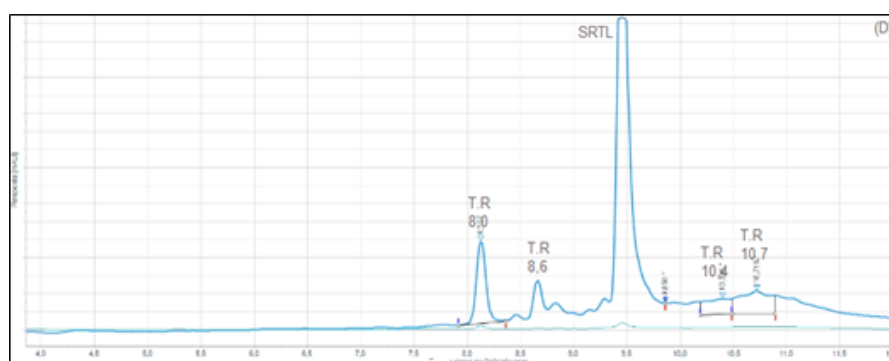
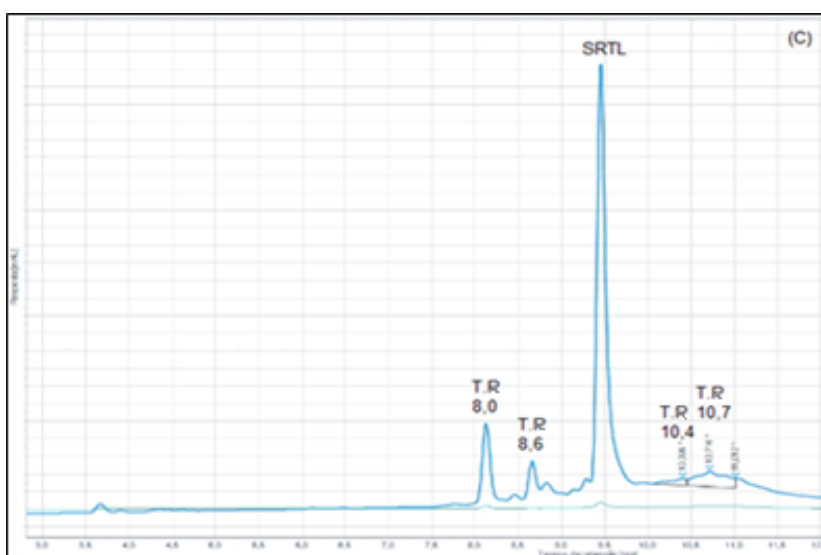
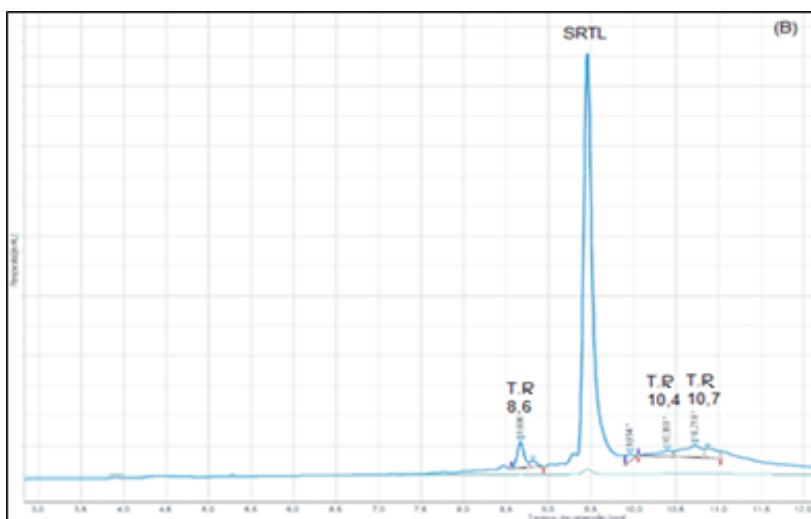
APÊNDICE G – Informação Suplementar

Para visualização de como são os gráficos do cromatograma, o presente apêndice compõe os cromatogramas obtidos no estudo cinético de degradação da SRTL nos sistemas de fotólise, 400Ti_Ar e 400Ti1_Ar, nos tempos de 0, 60, 90 e 120 minutos.

Como citado no subtópico 4.4, o equipamento utilizado é de propriedade da UNESP. Por essa razão, os resultados deste estudo foram coletados por meio de um programa que espelha o computador alocado em Araraquara-SP, acoplado ao HPLC, que permite a coleta dos dados das áreas dos picos. Devido a limitações, não foi possível exportar as imagens do cromatograma diretamente do programa vinculado ao equipamento. Assim, as Figuras 28, 29 e 30 apresentadas neste apêndice possuem baixa resolução, pois foram obtidas por meio de captura de tela. Por este motivo, vale ressaltar que os cromatogramas a seguir possuem no eixo x: Resposta (mAu) e no eixo y: Tempo de retenção (min).

Figura 28 - Cromatogramas obtidos no sistema de fotólise da SRTL





Fonte: Da autora:

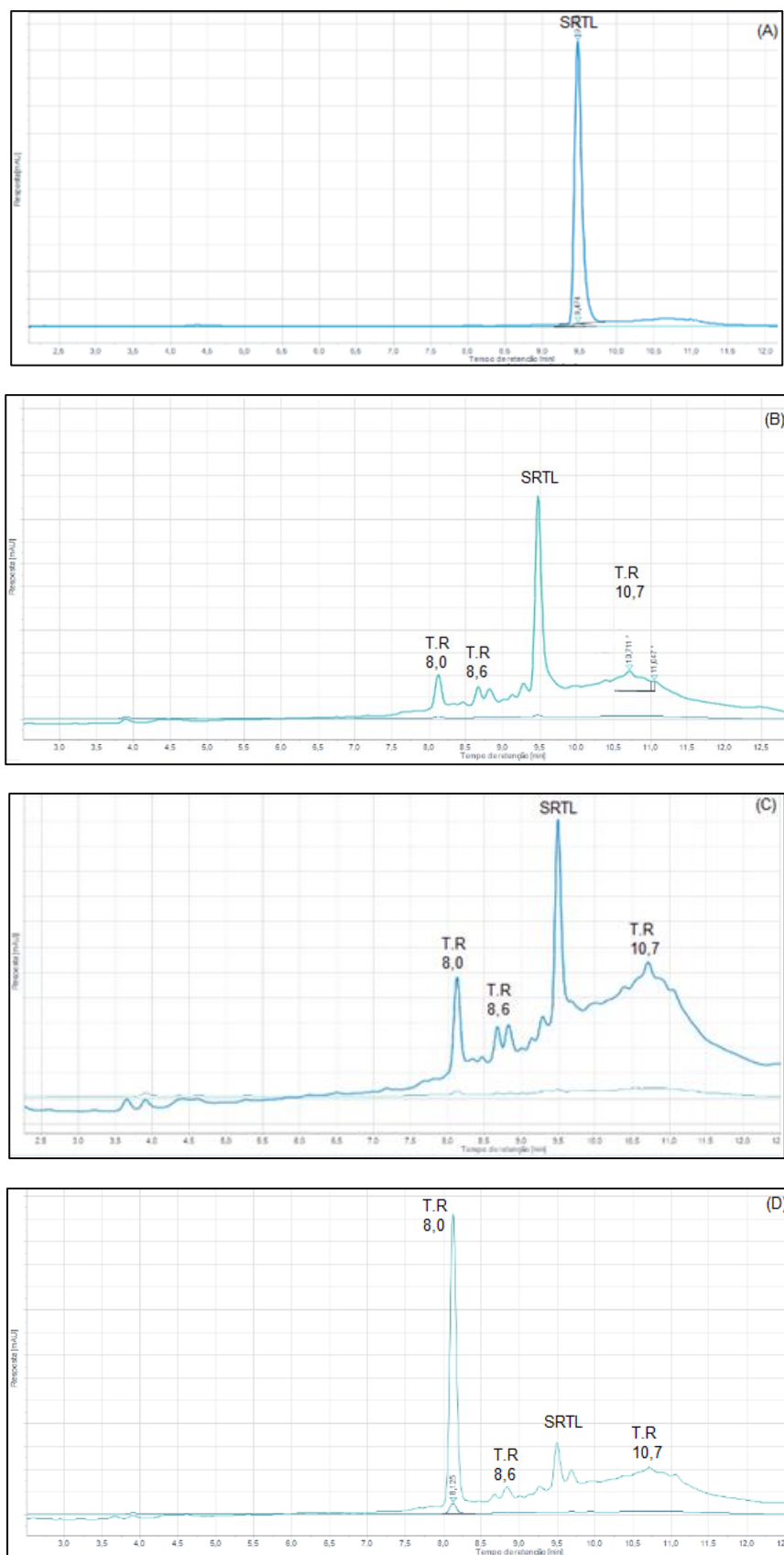
Legenda: (A) Por período de 0 min;

(B) Por período de 60 min;

(C) Por período de 90 min;

(D) Por período de 120 min.

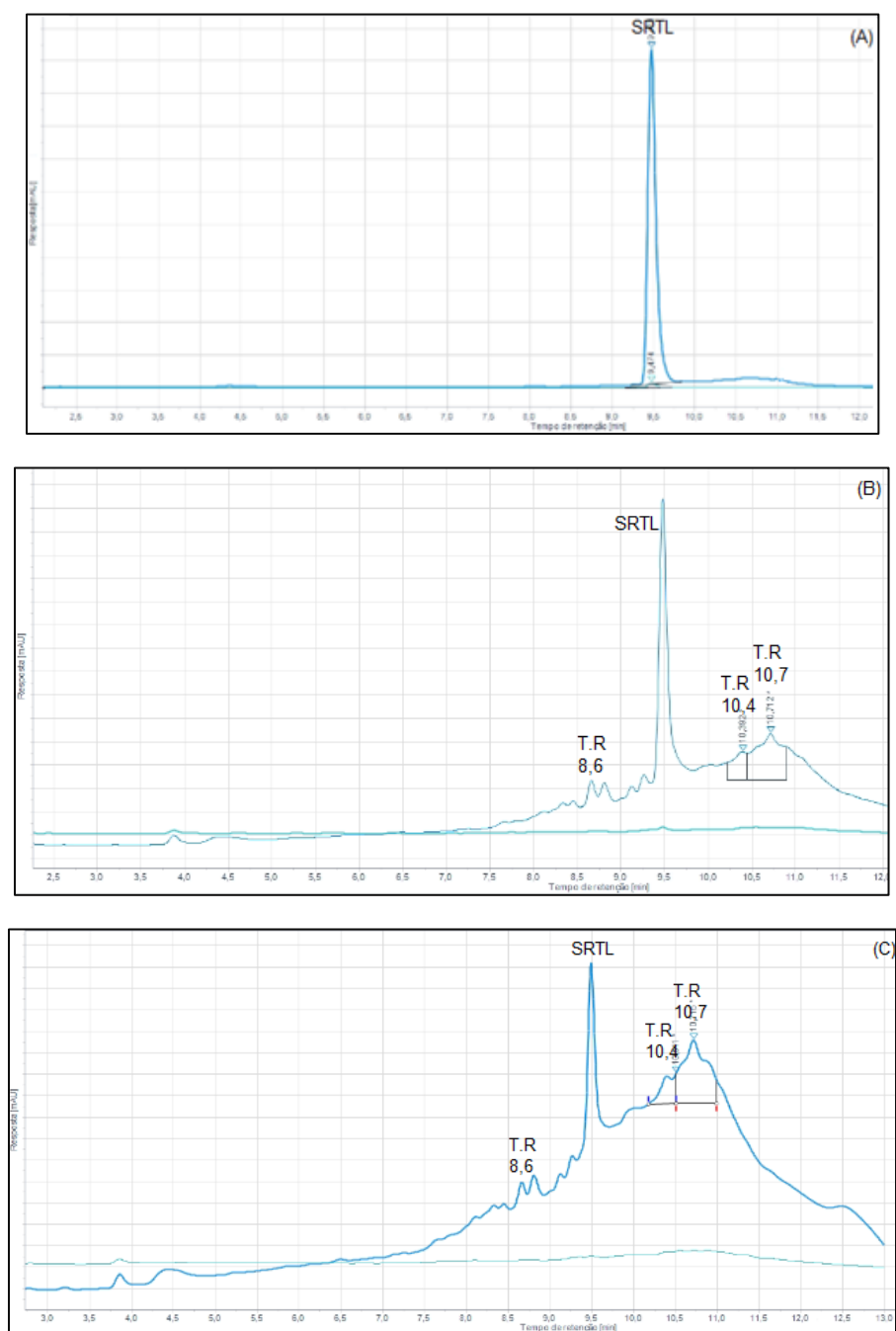
Figura 29 - Cromatogramas obtidos no sistema de fotocatalise da SRTL com a amostra 400Ti_Ar

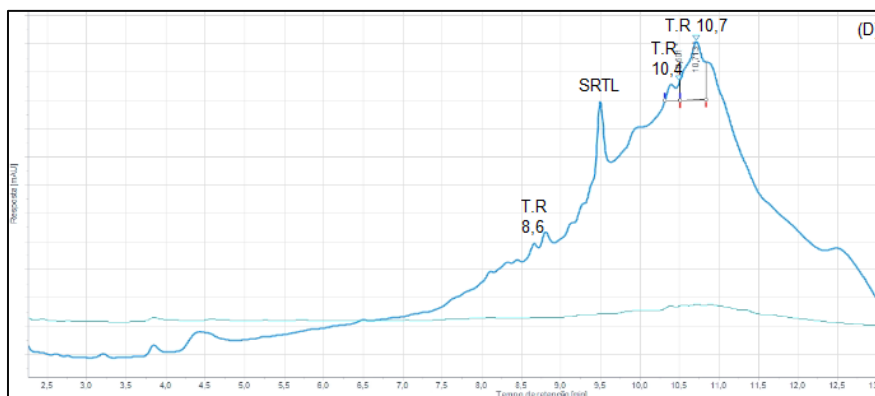


Fonte: Da autora

- Legenda: (A) Por período de 0 min;
(B) Por período de 60 min;
(C) Por período de 90 min;
(D) Por período de 120 min.

Figura 30 - Cromatogramas obtidos no sistema de fotocatalise da SRTL com a amostra 400Ti1_Ar





Fonte: Da autora.

Legenda: (A) Por período de 0 min;

(B) Por período de 60 min;

(C) Por período de 90 min;

(D) Por período de 120 min.