

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO PAULO REIS GREGATTI

**POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR ASSOCIADO A
HETEROESTRUTURA DE CdS e TiO₂ PARA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE FLUOXETINA: UMA AVALIAÇÃO DA AÇÃO DA
ENERGIA MICRO-ONDAS**

Poços de Caldas/MG

2026

JOÃO PAULO REIS GREGATTI

**POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR ASSOCIADO A
HETEROESTRUTURA DE CdS e TiO₂ PARA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE FLUOXETINA: UMA AVALIAÇÃO DA AÇÃO DA
ENERGIA MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas. Orientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi.

Poços de Caldas/MG

2026

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

Gregatti, João Paulo Reis.

Polímeros de impressão molecular associado a heteroestrutura de CdS e TiO₂ para degradação fotocatalítica de fluoxetina

: Uma avaliação da ação da energia micro-ondas / João Paulo Reis Gregatti.

- Poços de Caldas, MG, 2026.

148 f. : il. -

Orientador(a): Gian Paulo Giovanni Freschi.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2026.

Bibliografia.

1. Polímeros de impressão molecular. 2. Fotocatalise. 3. Heteroestrutura de CdS e TiO₂. 4. Micro-ondas. 5. Fluoxetina. I. Freschi, Gian Paulo Giovanni, orient. II. Título.

POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR ASSOCIADO A HETEROESTRUTURA DE CdS e TiO₂ PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FLUOXETINA: UMA AVALIAÇÃO DA AÇÃO DA ENERGIA MICRO-ONDAS

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

Aprovada em: 12 de fevereiro de 2026.

Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Ailton José Moreira
Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Roberto Bertholdo
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Gian Paulo Giovanni Freschi, Professor do Magistério Superior**, em 19/02/2026, às 08:00, 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 **1718655** e o código CRC **9990DABC**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder saúde, persistência e paciência para enfrentar as dificuldades que se apresentaram ao longo desse caminho.

Agradeço imensamente a meu namorado, João Pedro, que sempre me apoiou em todas as minhas decisões e me ajudou diariamente para a conclusão desse trabalho. Sem você isso não seria possível.

Agradeço aos meus pais, Renata e Anilton, por sempre me incentivar a trilhar o caminho do conhecimento e do aprendizado. Esse trabalho é fruto do que vocês me ensinaram. Agradeço a minha irmã Gabriela por ser meu exemplo de determinação e apoio. Muito obrigado.

Ao professor Gian Freschi, por sua competência, companheirismo e experiência realmente me orientaram durante todo o trabalho e juntamente com seu entusiasmo sempre me incentivando a produzir ciência e acima de tudo acreditar que era possível.

Aos professores do PPGEQ pelos ensinamentos adquiridos. A Unifal e todos os seus funcionários pela disponibilização de materiais, equipamentos e espaço físico, além da parceria para execução de novos projetos. E aos companheiros do CEMARA pelo apoio auxílio e acolhimento.

Ao Laboratório da UNESP em Araraquara (SP) pelo apoio e realização das análises em especial ao pesquisador Ailton por realizá-las e prestar suporte.

Este trabalho foi realizado com o apoio da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG.

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

RESUMO

O impacto ambiental decorrente do descarte incorreto de fármacos como a fluoxetina e a ausência de processos de tratamentos eficientes para a sua remoção de corpos de água, afeta não só o ecossistema como a saúde humana. Os processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise, mostram-se uma tecnologia eficaz para a remediação ambiental, para a degradação de contaminantes orgânicos persistentes (POPs) como a fluoxetina. O atual trabalho traz o desenvolvimento da síntese de polímeros de impressão molecular (MIP) associados a heteroestruturas de TiO₂ e CdS produzidos via micro-ondas e aplicados para fotodegradação de fluoxetina por luz visível em amostras de interesse ambiental. Foi avaliado o processo de síntese no micro-ondas, massa e tipo de heteroestrutura incorporada. A heterojunção CdS/TiO₂ apresentou um *band gap* de 2,25 eV e tamanho médio de partícula de 726 nm, já o TiO₂/CdS foi de 2,37 eV e 326 nm o tamanho médio de partícula. O material produzido foi semi cristalino para a estrutura de CdS composta por uma mistura de fases alfa e beta e um material de característica amorfa para o TiO₂. As combinações de semicondutores com polímeros de impressão molecular apresentaram múltiplos *band gap*, variando entre 1,66 e 2,1 eV para as transições menos energéticas e 3,85 a 4,65 eV para as mais energéticas. Com alta afinidade dos materiais na adsorção da FLX atingindo o equilíbrio em tempos próximos a 3 min e promovendo taxas de adsorção acima de 90%, apresentando seletividade para a fluoxetina em relação ao paracetamol mas não para o diclofenaco. A fotodegradação dos materiais produzidos utilizando luz visível, teve desempenho superiores a 97% na remoção da fluoxetina. Com mecanismo distintos para a fotodegradação UV por meio da fotocatalise direta e a visível de maneira indireta na degradação da FLX. A aplicação de energia de micro-ondas na síntese de polímeros molecularmente impressos associados a heteroestruturas mostrou-se um processo eficiente, reduzindo o tempo de síntese, e gerando materiais capazes de operar na luz visível, aprimorando os materiais aplicados à fotodegradação.

Palavras-chave: fluoxetina; polímero de impressão molecular (MIP); heteroestrutura TiO₂ e CdS; fotocatalise; micro-onda.

ABSTRACT

The environmental impact stems from the disposal of medications such as fluoxetine and the lack of efficient treatment processes for its removal from water bodies, affecting not only the ecosystem but also human health. Advanced oxidation processes (AOPs), such as photocatalysis, have proven to be an effective technology for environmental remediation and for handling persistent organic contaminants (POPs) such as fluoxetine. This work presents the development and description of molecularly imprinted polymers (MIPs) associated with TiO₂ and CdS heterostructures produced via microwaves and applied to the visible light photodegradation of fluoxetine in samples of environmental interest. The non-microwave synthesis process, mass, and type of incorporated heterostructure were evaluated. The CdS/TiO₂ heterojunction presented a band gap of 2.25 eV and an average particle size of 726 nm, while the TiO₂/CdS heterojunction showed a band gap of 2.37 eV and an average particle size of 326 nm. The material produced was semicrystalline for the CdS structure, composed of a mixture of alpha and beta phases, and an amorphous material for the TiO₂. Semiconductor transfers with molecularly imprinted polymers contained multiple band gaps, ranging from 1.66 to 2.1 eV for the less energetic transitions and 3.85 to 4.65 eV for the more energetic ones. With high affinity of the materials in the adsorption of FLX, equilibrium was reached in times close to 3 min and adsorption rates were achieved above 90%, showing selectivity for fluoxetine compared to paracetamol but not for diclofenac. The photodegradation of the produced materials using visible light showed performance exceeding 97% in the removal of fluoxetine. Distinct mechanisms were observed for UV photodegradation via direct photocatalysis and visible photodegradation indirectly in the degradation of FLX. The application of microwave energy in the synthesis of molecularly imprinted polymers associated with heterostructures proved to be an efficient process, reducing synthesis time and generating materials capable of operating in visible light, improving the materials applied to photodegradation.

Keywords: fluoxetine; molecularly imprinted polymer (MIP); TiO₂/CdS heterostructure; photocatalysis; microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da fluoxetina	24
Figura 2 – Diagrama do mecanismo da fotocatalise	27
Figura 3 – Materiais fotocatalíticos comumente usados em fotocatalise.....	30
Figura 4 – Fases Cristalinas do dióxido de titânio	31
Figura 5 – Estruturas cristalinas do CdS a temperatura ambiente.	33
Figura 6 – Arranjo esquemático dos tipos de heterojunções de semicondutores.....	34
Figura 7 – Representação da transferência de carga interfacial em nanocompósitos	36
Figura 8 – Etapas de formação das cavidades seletivas do polímero de impressão molecular	40
Figura 9 – Monômeros utilizados na síntese de polímeros de impressão molecular	41
Figura 10 – Agentes de reticulação (crosslinking) empregados em polímeros de impressão molecular	42
Figura 11 – Agentes de iniciação radicalar aplicados a síntese de polímeros de impressão molecular	43
Figura 12 – Espectro eletromagnético	44
Figura 13 – Comparativo do mecanismo de aquecimento por imersão e/ou elétrico X aquecimento por microondas.....	46
Figura 14 – Fluxograma do processo de síntese do CdS.....	59
Figura 15 – Fluxograma do processo de síntese do TiO ₂	60
Figura 16 – Fluxograma do processo de síntese do MIPs NIPs	63
Figura 17 – Fluxograma do processo de lavagem do MIPs NIPs	64
Figura 18 – Fluxograma do estudo cinético	68
Figura 19 – Fluxograma da capacidade máxima adsortiva	69
Figura 20 – Fluxograma do estudo de seletividade.....	70
Figura 21 – Fluxograma do estudo da fotólise.....	71
Figura 22 – Fluxograma do estudo da fotocatalise.....	72
Figura 23 – Controle de temperatura e potência em função do tempo para as sínteses assistido em micro-ondas para os fotocatalisadores CdS, TiO ₂ , CdS/TiO ₂ , TiO ₂ /CdS.....	75
Figura 24 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos fotocatalisadores obtidos	78

Figura 25 – Espectros de absorção na região do infravermelho do grupo controle de MIPs e NIPs.....	80
Figura 26 – Comparação dos espectros entre materiais com diferentes massas (MIPH III e V) com 150 mg e os demais com 50mg, materiais incorporados distintos (MIPH II) e tempo de rampa(MIPH IV e V) com 5min e os demais com 2,5min	81
Figura 27 – Espectro de reflectância dos fotocatalisadores	82
Figura 28 – Band gap óptico dos fotocatalisadores sintetizados	83
Figura 29 – Espectro de reflectância dos MIP e NIP com e sem heteroestrutura CdS/TiO ₂ e estimativa dos band gaps indiretos.....	84
Figura 30 – Espectro de reflectância polímeros com a heteroestrurua de (NIPHs) com variação de potência de rampa e potência de permanência	85
Figura 31 – Espectro de reflectância e estimativa do gap óptico das amostras variação fotocatalisador, massa incorporada e tempo de rampa	86
Figura 32 – Isotermas de adsorção em fase gasosa obtidas com N2 para os materiais	90
Figura 33 – Histerese de N2 para os materiais.....	91
Figura 34 – Comparativo de Análises Termogravimétricas (TGA) para a heteroestrutura produzida, o grupo controle composto pelos materiais (MIP, MIPH I, NIP e NIPH II) e variações de síntese	93
Figura 35 – Comparativo em análises de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) para os materiais sintetizados.....	95
Figura 36 – Difractogramas dos fotocatalisadores sintetizado.....	96
Figura 37 – Histograma da distribuição de Tamanho de partícula	98
Figura 38 – MEV-FEG/EDS da amostra de CdS/TiO ₂	101
Figura 39 – MEV-FEG/EDS da amostra de TiO ₂ /CdS.....	102
Figura 40 – MEV-FEG/EDS das amostras NIP E MIP	104
Figura 41 – MEV-FEG/EDS da amostra NIPH II.....	105
Figura 42 – MEV-FEG/EDS da amostra MIPH IV.....	106
Figura 43 – Gráficos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as Heteroestrutura e MIPHs.....	108
Figura 44 – Modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich	110
Figura 45 – Capacidades máximas adsortivas dos materiais sintetizado com variações do processo de composição utilizando a fluoxetina como adsorvente..	112

Figura 46 – Variação da concentração inicial de FLX e TP após ensaio de degradação. Condições: 30 mL de 10 mg/L de FLX com 15mg de fotocatalisadores, irradiação no sistema UV nos tempos de 5 a 60 min	119
Figura 47 – Mecanismo proposto de degradação da FLX após processos fotolíticos. Condições: 10 mL de FLX $4,23 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ , pHo = 7,22	121
Figura 48 – Remoção de Fluoxetina pelo processo de fotodegradação visível	124
Figura 49 – Mecanismo proposto de degradação da FLX por LC-MS	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fator de perda para diferentes solventes	46
Tabela 2 – Programa de aquecimento Micro-ondas síntese CdS	59
Tabela 3 – Programa de aquecimento Microondas síntese TiO ₂	60
Tabela 4 – Programas de aquecimento do micro-ondas para síntese dos polímeros de impressão molecular.....	74
Tabela 5 – Estimativa de band gap das amostras de polímeros de impressão molecular e incorporação da heteroestrutura	84
Tabela 6 – Resultados para análises de área superficial e tamanho de poros por BET	88
Tabela 7 – Cristalinidade e tamanho de cristalito para os semicondutores produzidos	97
Tabela 8 – Modelos de isotermas de adsorção propostos.....	111
Tabela 9 – Capacidade máxima adsortiva e tempo para atingir	113
Tabela 10 – Parâmetros adsortivos dos polímeros obtidos nos estudos de seletividade	114
Tabela 11 – Remoção de FLX após 60 min de irradiação	120
Tabela 12 – Conversão (%) da FLX em seus respectivos TPs (PPMA e TFMP)	122

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1 – Revisão da literatura sobre a aplicação de heteroestruturas aplicadas a processos fotocatalíticos na remoção de contaminantes orgânicos persistentes.....37
- Quadro 2 – Revisão da literatura sobre a aplicação de energia micro-ondas na síntese de heteroestruturas e polímeros de impressão molecular.51
- Quadro 3 – Intermediários identificados por LC-MS para o reator visível, para os materiais (CdS/TiO₂, TiO₂/CdS, MIPH I, II, III, IV e V, NIPH II), além do estudo de fotólise 126
- Quadro 4 – Dados comparativos de degradação de FLX e formação de TP, quando aplicados diferentes processos de degradação 128

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

λ	Comprimento de onda
ACN	Acetonitrila
AIBN	2,2'-Azobis(2-metil-propionitrila)
BET	Brunauer, Emmett e Taller
BG	Do inglês, Band gap – Lacuna de banda
CB	Do inglês, Conduction band – Banda de condução
CEs	Contaminantes emergentes
DRS	Do inglês, diffuse reflectance spectroscopy – Reflectância difusa especular
DRX	Difração de raio-X
e-	Elétron
EGDMA	Etilenoglicol dimetacrilato
eV	Elétron volt
ETAR	Estações de tratamento de águas residuais
FLX	Fluoxetina
FTIR	Do inglês, Fourier-transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier
h	Constante de Planck
h+	“Buraco”, do inglês hole
HPLC	Do inglês, High Performance liquid Chromatography – Cromatografia líquida de alta eficiência
ISRS	Inibidores Seletivos de Recaptação de Serotonina
LC/MS Q-TOF	Do inglês, liquid Chromatography/Mass Spectrometer Quadrupole Time-Of-Flight
LOD	Do inglês, limite Of Detection
LOQ	Do inglês, limite Of Quantification
MAA	Metacrílico
MAEB	álcool α -[2-(metilamino)etil] benzílico
MM	Molécula Modelo, Molécula Molde
MF	Monômero Funcional
MIP	Do inglês, Molecular Imprinted Polymer – Polímero de impressão

molecular

MIPH	Polímeros de impressão molecular com heteroestrutura
MW	Micro-ondas
NIP	Do inglês, Non-Imprinted Polymer – Polímero não impresso
NIPH	Polímeros de não impressão molecular com heteroestrutura
PFA	Polímero Polifluorado
pH	Potencial hidrogeniônico
PhAC	Do inglês, Pharmaceutical Active Compounds – Compostos ativos farmacêuticos
PPMA	3-(fenilpropil) metilamina
POAs	Processos de oxidação avançada
COP	Contaminantes orgânicos persistentes
VB	Do inglês, Valence band – Banda de valência
TAN δ	Fator de perda ou dissipação
TFMP	4-(trifluorometil)fenol
TP	Do inglês, Transformation Products – Produtos de transformação
UV	Ultravioleta

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	JUSTIFICATIVA	20
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1	CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES	22
4.1.1	Fluoxetina	24
4.2	FOTOCATÁLISE	26
4.2.1	Conceitos básicos	26
4.2.2	Materiais Fotocatalíticos	29
4.2.3	Dióxido de Titânio (TiO₂).....	30
4.2.4	Sulfeto de Cadmio.....	32
4.2.5	Heterojunção	34
4.3	POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR.....	38
4.3.1	Conceitos básicos	38
4.3.2	Síntese dos MIPs	39
4.4	MICRO-ONDAS	44
4.4.1	Conceitos básicos	44
4.4.2	Aplicação em sínteses	48
4.3.3	Aplicação em fotocatalise.....	53
5	MATERIAIS E MÉTODOS	56
5.1	REAGENTES, PADRÕES E SOLVENTES	56

5.2	EQUIPAMENTOS	57
5.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DE MATERIAIS	59
5.3.1	Síntese de Sulfeto cadmio (CdS).....	59
5.3.2	Síntese de Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	60
5.3.3	Síntese da heteroestrutura de (CdS/TiO ₂).....	61
5.3.4	Síntese da heteroestrutura de (TiO ₂ /CdS).....	61
5.3.5	Síntese dos polímeros de impressão molecular	61
5.3.6	Limpeza dos MIP; NIP; NIP/HT; MIP/HT / retirada da molécula molde e resto de reagentes.....	63
5.3.7	Procedimento de lavagem dos fotocatalisadores.....	64
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS.....	65
5.4.1	Espectroscopia região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	65
5.4.2	Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC).....	65
5.4.3	Área superficial por meio do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	65
5.4.4	Difração de Raio - X de pó (DRX).....	66
5.4.5	Espectrometria de reflectância difusa UV-Vis (DRS)	66
5.4.6	Microscopia de Varredura Eletrônica com emissão de campo acoplada a espectrometria de raios X por Dispersão em Energia (MEV-FEG/EDS)	67
5.5	ESTUDOS ADSORTIVOS EM AMOSTRA SINTÉTICA.....	67
5.5.1	Ensaio cinético dos materiais sintetizados.....	67
5.5.2	Capacidade adsortiva dos materiais sintetizados	68
5.5.3	Seletividade dos materiais sintetizados.....	69
5.6	ESTUDOS DE FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE EM AMOSTRAS SINTÉTICAS	70
5.6.1	Fotólise.....	70
5.6.2	Fotocatálise UV e Visível em amostras sintéticas	71
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73

6.1	AMOSTRAS PRODUZIDAS	73
6.2	EMPREGO DE ENERGIA MICRO-ONDAS PARA A SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES, MIPS E NIPS	75
6.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS NO ESTUDO.	77
6.3.1	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	77
6.3.3	Análise de área superficial (BET)	87
6.3.4	Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC)	92
6.3.5	Difração de raio X de pó (DRX).....	95
6.3.6	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de raios X por dispersão em Energia (MEV-FEG/EDS)	97
6.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE FLUOXETINA	107
6.4.1	Estudo cinético	107
6.4.2	Capacidade máxima adsortiva	112
6.4.3	Seletividade	114
6.5	APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FLUOXETINA.	117
6.5.1	Aplicação dos materiais em estudos de fotocatalise UV.....	117
6.5.2	Aplicação dos materiais em estudos de fotocatalise visível.....	123
6.5.3	Identificação de intermediários por LC/MS	125
7	CONCLUSÃO.....	131
	REFERÊNCIAS	132
	ANEXOS	146

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (CEs) são substâncias orgânicos e inorgânicos geradas por atividades humanas, como as domésticas, industriais e agrícolas. Nas últimas duas décadas, esses compostos vem sendo detectados em águas residuais e ambientes aquáticos ao redor do mundo. Entre os CEs estão os compostos farmacêuticos, sendo projetados para induzir reações biológicas em organismos específicos, contudo podem também impactar organismos não alvo, levantando preocupações sobre riscos à saúde humana e efeitos ambientais. Pesquisas em todo o mundo estão investigando essas substâncias, devido à sua ampla presença em diferentes matrizes ambientais e aos potenciais efeitos nocivos diretos ou indiretos causados por elas (González-González *et al.*, 2022; Tenorio., 2024).

Devido à sua estrutura e estabilidade química, esses medicamentos podem não ser degradados por métodos padrão de tratamento de águas. Com o aumento da preocupação com a questão ambiental, várias pesquisas, com ênfase na qualidade da água consumida, vêm sendo desenvolvidas pelo mundo. Nos sistemas de tratamento de água convencionais, os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes com oxidantes fortes, por exemplo, o gás cloro (Cl_2), o dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Devido ao fato dos tratamentos convencionais de água não serem projetados para a remoção dessas substâncias, há uma grande demanda por novas tecnologias viáveis financeiramente para a remoção de contaminantes dessa natureza (Crestana; Silva., 2011).

Entre os CEs está a fluoxetina (FLX) um dos antidepressivos mais prescritos, pertencente à classe dos inibidores seletivos de recaptção de serotonina (ISRS). Estudos demonstram que a FLX é frequentemente detectada em águas residuais municipais e hospitalares. Portanto, a remoção eficaz da FLX de águas residuais é fundamental para prevenir desequilíbrios em ecossistemas aquáticos e manutenção da saúde humana (Braz *et al.*, 2016; Fotiou; Lykos; Konstantinou., 2024).

Nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise, têm se destacado como tecnologias eficazes para a descontaminação ambiental por se apresentar como um método sustentável e escalável para lidar com contaminantes orgânicos persistentes (POPs). Uma vez que pode utilizar a energia solar, para a ativação dos fotocatalisadores, aplicada a degradação, como os CEs. (Bin Zhang, 2025; Fotiou; Lykos; Konstantinou., 2024; Tian *et al.*, 2017).

Fotocatalisadores como TiO_2 , CdS , ZnO e Ag_3PO_4 são empregados na degradação de contaminantes, com o dióxido de titânio (TiO_2) sendo considerado o mais promissor devido à sua disponibilidade, custo-benefício e durabilidade. No entanto, uma de suas limitações é a ausência de absorção de luz visível, resultando em um alto “*band gap*” (~3,2 eV), o que restringe sua eficiência fotocatalítica à radiação ultravioleta (UV). Uma estratégia para superar essa limitação é acoplar o TiO_2 a outros semicondutores com intervalo de bandas mais estreitas. A construção de heteroestruturas permite ampliar a faixa de absorção de luz dos compósitos de TiO_2 , resultando em maior eficiência na absorção de luz visível (Gao *et al.*, 2021; Huo *et al.*, 2023). O sulfeto de cádmio (CdS) apresenta um intervalo de banda baixo (~2,4 eV), permitindo uma eficiente absorção de luz visível. A formação de uma heterojunção entre CdS e TiO_2 é uma abordagem promissora para melhorar a eficiência da conversão de fotocorrente na região do visível em energia química (Wang *et al.*, 2018a).

No entanto, a oxidação fotocatalítica não é um processo seletivo tanto pela oxidação direta pelo fotocatalisador cujo sítios ativos não são seletivos, quanto pela formação de radicais hidroxila que posteriormente oxidam os contaminantes de maneira indireta. Portanto, a fotocatalise não mostra seletividade no tratamento de sistemas de contaminantes mistos (Huang *et al.*, 2019; Canterella *et al.*, 2018). Os compostos orgânicos presentes na água em alta concentração são degradados de forma eficiente, enquanto os compostos orgânicos em baixa concentração, como por exemplo os fármacos, podem não ser removidos ou degradados (Li *et al.*, 2020).

Uma alternativa promissora, que tem sido aplicado é associação de materiais adsorventes e fotocatalisadores, com destaque para os polímeros de impressão moleculares (MIPs). As cavidades seletivas dos MIPs podem distinguir a molécula alvo de análogos com base no tamanho, forma e grupos funcionais. A combinação de MIPs com materiais semicondutores como Ag , CdS , TiO_2 , Ag_3PO_4 , CuO , Cu_2O , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e Ag_3VO_4 não só pode aumentar a seletividade, mas também pode melhorar a geração de elétrons, bem como a transferência de elétrons (Bagheri *et al.*, 2021).

O uso de técnicas convencionais de aquecimento convencionais, como fornos, para a preparação de materiais diversos consome grande quantidade de tempo e energia, requer equipamentos volumosos e resulta em uma taxa de aquecimento e distribuição de energia no reator inadequadas, impactando, negativamente, na estabilidade e morfologia do material (Ewis, Hameed., 2021). O aquecimento assistido por micro-ondas tem sido explorado no processo de síntese de materiais, reduzindo significativamente o tempo do

processo, melhorando o rendimento, minimizando a perda de calor e proporcionando um aquecimento homogêneo. Reduzindo a ocorrência de pontos quentes, anomalias térmicas decorrentes da transferência de calor desigual e melhora na qualidade do material produzido (Karim *et al.*, 2024; Kabir, 2023).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Diante do exposto, o objetivo do projeto é a avaliação da energia micro-ondas na síntese de MIP/HT de TiO_2 e CdS para a degradação seletiva de fluoxetina utilizando processos fotocatalíticos em amostras sintéticas e ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Avaliar a ação da energia micro-ondas (MW) na síntese de Polímeros de Impressão Molecular e na formação de heteroestruturas de TiO_2 e CdS;
- b) Estudar o processo de síntese e incorporação da heterojunção de TiO_2 e CdS no polímero de impressão molecular;
- c) Caracterizar dos materiais produzidos, a fim de determinar as melhores condições de síntese a partir das estruturas formadas;
- d) Avaliar o desempenho dos materiais sintetizados no processo de degradação seletiva de fluoxetina por fotocatalise em amostras sintéticas;
- e) Desenvolver um sistema para fotodegradação de fluoxetina, buscando uma maior seletividade, e eficiência no processo usando energia solar;
- f) Elaborar um material ambientalmente amigável e com menor consumo energético

3 JUSTIFICATIVA

A presença de contaminantes como fármacos no meio ambiente, se comprovou nociva não somente à fauna e flora local, como também aos seres humanos. Portanto o desenvolvimento de métodos e tecnologias capazes de eliminar com rapidez e baixo custo esse tipo de contaminante em matrizes ambientais, se torna necessário. O TiO_2 um semicondutor bastante aplicado nos processos fotocatalíticos devido sua alta mobilidade de elétrons, baixo custo e biocompatibilidade, é ativado apenas na região do UV que não são encontradas de maneira abundante naturalmente no espectro solar, necessitando muitas vezes de fontes de emissão artificiais para seu funcionamento de maneira efetiva. Além disso processos fotocatalíticos não apresentam a seletividade necessária para a remoção de compostos prejudiciais em baixas concentrações, favorecendo a oxidação de compostos em maiores concentrações,

Esses processos podem ter sua seletividade aumentada quando associados a materiais seletivos, como os polímeros de impressão moleculares, promovendo o isolamento da molécula alvo do meio reacional e aumentando sua interação com o fotocatalisador diminuindo expressivamente reações indesejadas com outros compostos. Estudos mostraram uma satisfatória melhora nesses polímeros de impressão molecular quando associados a energias mais eficientes, pois as mesmas afetam diversas características desses materiais como: a morfologia, tamanho das partículas, número de poros, área superficial, entre outras. Acerca da construção do fotocatalisador a base de TiO_2 , o seu desempenho energético pode ser melhorado significativamente quando associado a outras estruturas como a de CdS, um outro semicondutor com absorção eficiente na região da luz visível essa associação melhora a eficiência de conversão de fotocorrente, resultando na ativação do fotocatalisador utilizando o espectro visível resultando em um material ativado sem a necessidade de uma fonte artificial usando apenas a luz solar.

No contexto dos ODS, o trabalho se alinha com as ODS 6, 9 e 14, trazendo tecnologia de tratamento de água por meio do uso de energia renováveis, melhorando a qualidade de água tratada a população e protegendo a vida aquática de contaminantes emergentes. Aplicado à área de remediação ambiental, com importância evidente na produção de materiais “inteligentes”, seletivos e eficientes para o tema. Assim como dados para complementar as informações acerca da síntese, mecanismos e desempenho desses tipos de componentes, possibilitando até mesmo a geração de patentes acerca do processo

utilizado, além de publicações de trabalhos em revistas científicas com altos fatores de impacto e reconhecimento nacional e internacional.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Contaminantes orgânicos persistentes (COPs), podem ser originários de diversas atividades antropogênicas, ou seja, indústrias, agricultura, presentes em corpos de água destinados ou não ao abastecimento humano (Schweitzer; Noblet, 2018). Os POPs podem causar danos a todo ecossistema aquático, podem causar toxicidade crônica ou aguda aos organismos aquáticos (Teunen *et al.*, 2021). Um composto é classificado como “persistente” se sua meia-vida exceder 40 dias em água doce ou 120 dias no solo (Comissão Europeia, 2022). As suas propriedades intrínsecas permitem atravessar as barreiras naturais e antropogênicas do ciclo da água e atingir todos os recursos hídricos, corpos, tornando-se um grave problema ambiental se também apresentarem alta toxicidade (MONTES *et al.*, 2023). Nesse contexto, atenção especial aos compostos perfluorados, (PhACs) compostos farmacêuticos ativos, drogas ilícitas, produtos de cuidados pessoais, hormônios, subprodutos de desinfecção, e pesticidas. Os PhACs são contaminantes emergentes - (CEs) importantes devido ao fato de serem compostos detectados em esgotos e corpos d’água em todo o mundo. Essa classe traz preocupações devido aos seus riscos ambientais tanto para organismos aquáticos quanto para a saúde pública (Richardson; Kimura., 2017).

Os compostos farmacêuticos são projetados para provocar uma reação biológica em organismos específicos. No entanto, esses compostos também podem provocar uma resposta biológica em organismos para os quais não foram projetados quando expostos, resultando em impactos negativos ao meio ambiente e a saúde humana (Bielen *et al.*, 2017). Sendo categorizados como de alto risco e preocupação, devido à sua ocorrência de amplo espectro em várias matrizes ambientais, impactos ambientais perigosos diretos ou indiretos e consequências relacionadas à saúde humana (González-González *et al.*, 2022).

Sua introdução nos ambientes aquáticos é consequência da descarga direta de fontes pontuais, como águas residuais da fabricação de medicamentos, efluentes hospitalares, efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETARs), esgotos domésticos, bem como fontes difusas, como escoamento agrícola e atividades pecuárias (Bolong *et al.*, 2009). Foram encontrados em uma variedade de matrizes ambientais em todo o mundo, incluindo água potável, águas superficiais, águas residuais, sedimentos e

formas de vida (Beek *et al.*, 2016). As fontes mais importantes de água para uso doméstico e industrial são águas subterrâneas e superficiais.

Os principais PhACs detectados são antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios não esteroides, medicamentos psiquiátricos e betabloqueadores. Geralmente, esses efluentes de águas residuais são coletados em esgotos municipais e misturados com águas residuais urbanas, portanto, uma grande variabilidade de PhACs encontrada em ETARs municipais (Tenório., 2024). Tratamentos como filtração por membrana, adsorção de carvão ativado, desinfecção por meio de irradiação UV, dióxido de cloro e ozonização foram estudados durante a remoção de PhACs em ETEs municipais. Esses resultados revelaram variações espaciais e temporais significativas na concentração de PhACs tanto em influentes quanto em efluentes devido a vários fatores, como velocidade de produção de águas residuais, metabolismo de medicamentos (taxa de excreção), consumo de água por pessoa e por dia, tamanho das ETARs e condições ambientais. Nesse estudo foi demonstrado que muitos PhACs não são totalmente removidos (Tenório., 2024). Por exemplo, compostos como acetaminofeno, ibuprofeno, naproxeno, gemfibrozil e cafeína são eficientemente removidos (>80%), enquanto medicamentos como sulfametoxazol, trimetoprima, metoprolol, ranitidina, ofloxacino, claritromicina e azitromicina são moderadamente removidos (40–70%). Particularmente, carbamazepina, venlafaxina, fluoxetina, atenolol, sulfadiazina, ciprofloxacino, cetoprofeno e diclofenaco tem baixa eficiência de remoção (<40%). Geralmente, as ETAR municipais são sistemas que podem prevenir a introdução de contaminantes em ambientes aquáticos, entretanto, infelizmente, são projetadas visando a remoção de substâncias de carbono, nitrogênio e fósforo, facilmente ou moderadamente, bem como compostos biodegradáveis e organismos microbiológicos. Porém, as ETAR municipais não são projetadas para remoção de compostos recalcitrantes em baixas concentrações, como PhACs (Cout; Lange; Amaral., 2019). Foi ainda demonstrado que muitos desses compostos não podem ser eficientemente removidos durante o tratamento de águas residuais, mesmo em caso de tratamento avançado empregando carvão ativado sozinho ou combinado com ozonização (Seiwert *et al.*, 2021; Muschket *et al.*, 2024).

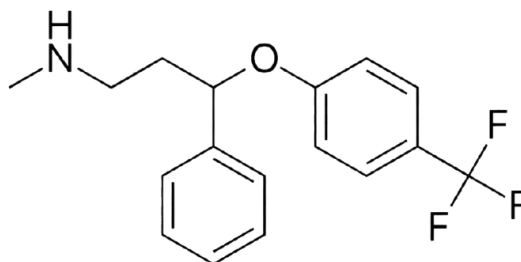
Como a maioria dos produtos químicos farmacêuticos podem permanecer no ambiente aquático por períodos mais longos em baixas concentrações devido à sua lipofilicidade, os efeitos nocivos são, possivelmente, mais crônicos do que agudos. Além disso, a biota aquática é exposta a esses contaminantes durante todo o seu ciclo de vida (Wilkinson *et al.*, 2016). Devido aos seus efeitos tóxicos e as ETAR não serem projetadas

para a remoção de contaminantes farmacêuticos, o desenvolvimento de tecnologias de descontaminação para sua remoção eficaz é necessária (González-González *et al.*, 2022).

4.1.1 Fluoxetina

Fluoxetina (FLX) (N-metil-3-fenil-3-[4-(trifluorometil) fenoxi] propan-1-amina), (marca registrada Prozac) com sua estrutura química representada na figura 1 é um composto farmacêutico, administrado como uma mistura racêmica, que pertence ao grupo dos Inibidores Seletivos de Recaptação de Serotonina (ISRS) e é amplamente prescrito em sua forma química solúvel em água como um sal de cloridrato (cloridrato de fluoxetina) (Wenthur; Bennett; Lindsle., 2014). É amplamente usada como tratamento para depressão, transtornos alimentares, comportamento compulsivo e transtorno do pânico, entre outros (Stremmel., 2023). A concentração média de FLX nas águas superficiais receptoras de efluentes e águas residuais municipais se apresenta na faixa de ng L^{-1} (Fotiou; Lykos; Konstantinou., 2024; Stremmel., 2023), no entanto, concentrações acima de 540 ng L^{-1} foram relatadas (Curiel., 2021; Colville., 2022).

Figura 1 – Estrutura química da fluoxetina



Fonte: Adaptado de (Braz *et al.*, 2016, p. 487).

Alguns exemplos, da presença de fluoxetina foi registrada, em rios, córregos e águas residuais dos EUA, em rios espanhóis, em rios e águas encanadas na Polônia, em poços de abastecimento de água para a população na Índia e em esgotos e águas receptoras na Noruega e na China (Writer *et al.*, 2013). Apesar da fluoxetina ser um medicamento usado globalmente por quase 50 anos, os dados disponíveis sobre a concentração de fluoxetina, seu destino no meio ambiente e o impacto que ela tem nos ecossistemas aquáticos são bastante escassos. (Stremmel., 2023).

Alguns estudos indicaram que o FLX quase não pode ser removido em sistemas aquosos por hidrólise ou fotólise, tendo persistência por mais de 100 dias, e mostrou não

ser afetado pela biodegradação em períodos maiores que 60 dias (Curiel., 2021). Esta alegação é ainda apoiada por uma série de estudos encontrados na literatura (CAO *et al.* 2020; Fotiou; Lykos; Konstantinou., 2024; Yuan *et al.*, 2013). Esses estudos se concentraram na detecção de vários produtos farmacêuticos, incluindo FLX, em influentes e efluentes de ETARs convencionais, os quais demonstram que a remoção de FLX variou entre 46% e 65%. Em geral, FLX mesmo em concentrações baixas (213 ng L^{-1}) exibe alta resistência à hidrólise, fotólise, bem como degradação microbiana (Chen., 2018) e, portanto, é considerado um composto particularmente persistente que não é suficientemente removido em ETARs convencionais.

Sua presença ambiental é resultado da manipulação, descarte inadequado, excreção do corpo humano em sistemas de esgoto e por fim a remoção e/ou eliminação ineficazes por estações de tratamento de águas residuais (ETAR). A ETAR é, portanto, considerada a principal fonte de inibidores seletivos a recaptação de serotonina (ISRS) em sistemas de água doce, liberando-os por meio de efluentes nas águas superficiais (Blair *et al.*, 2013).

A FLX por se tratar de um ISRS, que tem como alvo a serotonina conservada evolutivamente, pode afetar espécies não-alvo, incluindo peixes, com eficácia semelhante a humanos (Amador; Mcdonald., 2018). Vários estudos relataram efeitos adversos da exposição ao FLX em peixes: ansiedade alterada e comportamento social e de acasalamento, aptidão reprodutiva alterada, diminuição do medo de predadores, e diminuição da capacidade de capturar presas. Os peixes são modelos vertebrados essenciais para testes de toxicidade porque são de interesse ecológico específico, ou seja, estão frequentemente presentes em águas superficiais receptoras de contaminantes e várias espécies de peixes demonstraram alta sensibilidade à exposição a xenobióticos (Colville., 2022).

De acordo com algumas publicações, a FLX é responsável por causar efeitos adversos na taxa de crescimento e reprodução (por exemplo, desenvolvimento sexual retardado ou níveis reduzidos de estradiol) de certas espécies de peixes (Chen.,2018; Schultz *et al.*,2010). Portanto, torna-se evidente que a presença de FLX pode levar a desequilíbrios em ecossistemas aquáticos, e sua remoção eficaz de águas residuais usando técnicas não convencionais de tratamento de águas residuais é de grande importância.

Alguns dos impactos negativos comprovados da fluoxetina na vida selvagem incluem a alteração da mobilidade dos caracóis, mudanças no comportamento reprodutivo dos peixes e perturbação da memória e função cognitiva das sépias (Sohrabia., 2018). Ainda, a fluoxetina se acumula nos tecidos dos peixes, incluindo cérebro, fígado e

músculos. Alguns estudos demonstram que os efeitos deste ISRS podem ser perceptíveis apenas na exposição crônica, devido aos seus efeitos ansiolíticos de longo prazo. (Correia., 2023; Zindler *et al.*, 2020).

Em *D. magna*, a fluoxetina interfere na reprodução sexual aumentando o tamanho da ninhada e levando a descendentes menores. Foi relatado que o efeito que a fluoxetina tem na reprodução de *D. magna* é semelhante aos produzidos pela baixa qualidade e disponibilidade de alimentos. Considerando a evidência dos riscos ambientais da fluoxetina em relação a organismos não-alvo, levantamos a hipótese de que esse fármaco pode ter efeitos negativos, a curto e até longo prazo, em diferentes características do histórico de vida (sobrevivência e reprodução) e em diferentes respostas comportamentais colonização e evitação (Stremmel., 2023).

4.2 FOTOCATÁLISE

4.2.1 Conceitos básicos

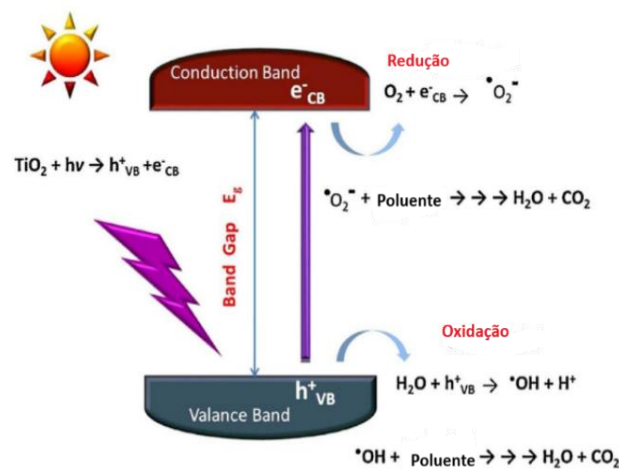
Os POA se fundamentam na produção de espécies altamente reativas, tais como radicais livres ($\bullet\text{O}^{2-}$; $\text{OH}\bullet$; $\text{H}\bullet$), com ênfase nos radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$). Esses radicais, demonstram uma notável capacidade de degradar moléculas contaminantes. Dependendo da composição do efluente e os propósitos do tratamento, que pode ser a degradação ou transformação, a degradação por processos diretos e indiretos pode ser empregada de forma isolada ou combinada com outros métodos biológicos e fisiológicos (Ahmadpour *et al.*, 2024).

A fotocatalise é um dos métodos mais eficientes de POA, pois consegue remover vários contaminantes orgânicos, oxidando-os até que se transformem em moléculas com menor grau de toxicidade, com a capacidade de decompor contaminantes complexos e de difícil biodegradação, representando uma estratégia sustentável e energeticamente eficaz (Raj; Tembhurkar., 2024). Que são reações químicas ativadas pela absorção de energia luminosa por um semicondutor (fotocatalisador), que é um material capaz de iniciar reações químicas através dessa absorção. Esses materiais possuem uma estrutura única que contribui para converter a luz solar em diversas reações químicas. As principais fontes de energia luminosa são o sol, a radiação ultravioleta e a luz visível (Pirhashemia; Habibi-Yangjeha; Pouranb., 2018). Normalmente, o processo fotocatalítico consiste em três fases

principais: (i) criação de pares elétron-buraco após a absorção de luz, (ii) separação e recombinação desses pares, e (iii) reações redox na superfície do fotocatalisador. Depois de absorver a luz, os elétrons se movem da banda de valência para a de condução. (Pirhashemia; Habibi-Yangjeha; Pouranb., 2018).

Ao incidirem fótons de energia igual ou superior ao *band gap* do fotocatalisador (BG), a movimentação dos elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) leva à formação de buracos (h^+) em VB e um excesso de elétrons na CB. Elétrons e buracos estimulados têm um papel em diversos processos químicos, incluindo a decomposição de contaminantes orgânicos, a produção de hidrogênio a partir da água e a conversão de dióxido de carbono em compostos de maior valor (Chakravorty; Roy., 2024; Rajbongshi 2020). O procedimento de degradação fotocatalítica é apresentado em um esquema de diagrama na figura 2.

Figura 2 – Diagrama do mecanismo da fotocatalise



Fonte: Adaptado de (Byrne., 2018, p. 3532).

Na presença de oxigênio, o elétron é eliminado formando radicais superóxido, e prevenindo a recombinação elétron-buraco. Na ausência de eliminadores de elétrons, o elétron-buraco irá se recombinar dissipando a energia em forma de calor. Os buracos positivos ligados à superfície podem oxidar diretamente os contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador denominado fotocatalise direta (Abdel-Maksoud; Imam; Ramadan., 2018). Esses mesmos buracos com carga positiva podem também oxidar a água, gerando íons de hidrogênio (H^+) e radicais hidroxila ($\cdot OH$) que posteriormente atacam os contaminantes por meio do processo de fotocatalise indireta. Simultaneamente,

o elétron na banda de condução transforma o oxigênio molecular (O_2) em um ânion superóxido radical ($\bullet O^{2-}$).

Várias variáveis e parâmetros afetam o processo de fotocatalise, desempenhando um papel crucial na eficácia da degradação, podendo afetar de forma significativa o rendimento fotocatalítico. Entre os fatores principais que impactam os processos fotocatalíticos estão:

- Intensidade da luz/ comprimento de onda

A intensidade e o comprimento de onda da luz afetam o processo de fotocatalise. A intensidade da luz aumenta a taxa de reação de maneira linear sendo essa correlação entre a intensidade luminosa e a eficiência na degradação tem um coeficiente de correlação de 0,981. (KHAN *et al.*, 2025). A luz com intensidade superior a 600 Lux pode diminuir o período necessário para a degradação, e as fontes UV artificiais são mais eficientes na degradação do que a luz solar. No entanto, a luz solar (entre 400 e 700 nm) é vista como uma opção mais econômica, o que a torna uma opção viável para usos fotocatalíticos. (Kundu; Pal; Dikshit., 2005).

- Massa de fotocatalisador

A fotocatalise é influenciada pela quantidade de fotocatalisador empregado, um aumento na dose aumenta o rendimento, uma vez que há maior disponibilidade de sítios ativos e, conseqüentemente, mais radicais para as reações químicas. Contudo, após um limite estabelecido, um excesso de fotocatalisador pode reduzir a eficácia devido ao bloqueio da luz. (Coleman *et al.*, 2007).

- Temperatura

A elevação da temperatura aprimora consideravelmente a performance dos processos fotocatalíticos. A temperatura aumenta a taxa de degradação de moléculas orgânicas na interface. Em temperaturas mais baixas, o processo de dessorção dos produtos pode limitar a reação, já que sua velocidade de dessorção é inferior à da degradação e adsorção. Quando a temperatura excede 80 °C, a recombinação dos portadores de carga costuma crescer de forma significativa prejudicando a geração de espécies oxidantes (Karimin *et al.* 2015; Khan *et al.*, 2025).

- pH

Na fotocatalise, o pH da solução é crucial para o desempenho do fotocatalisador, uma vez que afeta a carga na superfície das nanopartículas. Alterações no pH afetam a atividade do fotocatalisador, modificando sua atividade por meio da protonação e desprotonação. Para avaliar os impactos do pH, é crucial levar em conta a formação de buracos positivos, o efeito do radical hidroxila e a diminuição de elétrons na banda de condução, bem como a influência do substrato e do pH nos processos fotocatalíticos. (Reza., 2017).

- Efeito do projeto do reator

Existem vários tipos de fotorreatores empregados na fotocatalise, que diferem em termos de geometria, tipo de fotocatalisador e dinâmica de fluidos. É crucial um projeto adequado de fotorreator para balancear a quantidade de fotocatalisador e o volume da solução a ser tratada, pois um projeto inapropriado pode levar a um maior gasto de energia, fluxo irregular e eficiência fotocatalítica reduzida. Para maximizar a eficiência, é necessário levar em conta aspectos como taxas de fluxo, eficiência luminosa e simplicidade do projeto (Enesca 2021; Abdel-Maksoud; Imam; Ramadan 2018).

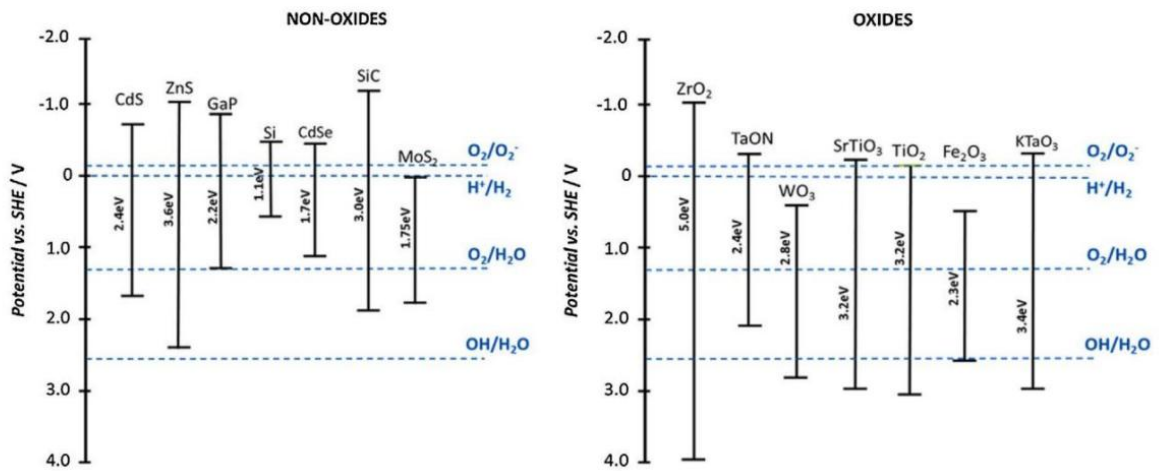
4.2.2 Materiais Fotocatalíticos

Existem diversos tipos de materiais que podem ser empregados na fotocatalise. Esses materiais englobam: 1) fotocatalisadores moleculares, 2) fotocatalisadores baseados em semicondutores, 3) fotocatalisadores de pontos quânticos, 4) fotocatalisadores baseados em materiais 2D, 5) eletrocatalisadores convencionais que funcionam com energia fotovoltaica 6) eletrocatalisadores tradicionais baseados em semicondutores acionados por energia fotovoltaica (Yang; Wang., 2018). Entre as características desejáveis em um bom material um fotocatalítico estão: elevada estabilidade físico-química, área superficial, tempo de duração da separação de carga e absorção de luz, além de baixa recombinação de carga e baixo custo (Chakravorty; Roy., 2024). Na figura 3 são apresentados alguns dos semicondutores frequentemente utilizados na aplicação de fotocatalise.

De maneira geral, os semicondutores se destacam como os fotocatalisadores mais promissores. Os semicondutores são particularmente úteis como fotocatalisadores devido à suas características eletrônicas bem definidas, com VB ocupado e CB vazio, capacidade

de absorção de luz e de transferência de carga, tempos de vida em estados excitados e uma estrutura porosa, e vem demonstrado atividades promissoras para a degradação fotocatalítica de diversos contaminantes orgânicos. Devido à sua adaptabilidade, uma ampla gama de materiais inorgânicos tem sido explorada como fotocatalisadores nos últimos anos (Pirhashemia; Habibi-Yangjeha; Pouranb., 2018 e Chakravorty; Roy., 2024).

Figura 3 – Materiais fotocatalíticos comumente usados em fotocatalise



Fonte: Adaptado de (Byrne, Subramanian, Pillai., 2018, p. 3534).

Mesmo que todos os semicondutores possam ser empregados como fotocatalisadores, apenas alguns possuem características efetivas para essa aplicação. Possuir boa foto estabilidade, *band gap* adequado, alta mobilidade de carga, eficiente absorção de luz e alta área superficial são características desejáveis para tal aplicação. Materiais como TiO₂, WO₃, ZnO, CdS, Cu₂O e g-C₃N₄, têm sido utilizados como fotocatalisadores aplicando a luz UV e visível, para a remoção/degradação de poluição ambiental baseadas em suas características atraentes. (Pirhashemia; Habibi-Yangjeha; Pouranb., 2018; Yang; Wang., 2018; Ma *et al.*, 2014; Lou *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2018).

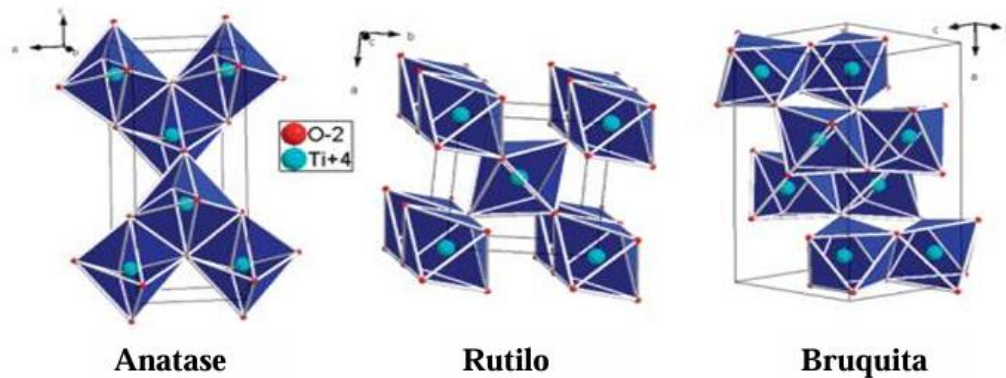
4.2.3 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) emergiu como a opção mais relevante, graças à sua notável fotossensibilidade, possuindo diversas particularidades, incluindo a baixa toxicidade, custo-efetividade, alto desempenho fotocatalítico, ampla área superficial, compatibilidade e notável resistência química e fotoquímica além de ser resistente a ácidos

e álcalis, insolúvel em água em ampla faixa de pH, conforme ressaltado na literatura (Ahmadpour *et al.*, 2024; Lee, Park, 2013).

O TiO_2 pode ser encontrado em três estados cristalinos: rutilo, anátase e brookita, representadas na figura 4, sendo a fase anátase a mais fotocatalítica. A energia de *bandgap* do TiO_2 (aproximadamente 3,2 eV para a anátase) possibilita a absorção de luz UV, dando início à formação de pares elétron-buraco e subseqüentes reações redox em sua superfície. O óxido pode ser fixado em diversos suportes sem comprometer significativamente sua eficácia fotocatalítica. Esta característica crucial promove o avanço do processo fotocatalítico de TiO_2 para a criação de reatores fotoquímicos eficazes para a purificação de ar e água (Byrne; Subramanian; Pillai., 2018). Contudo, sua ampla faixa espectral restringe sua atividade à luz UV, limitando sua eficácia sob luz visível (Khan *et al.*, 2024).

Figura 4 – Fases Cristalinas do dióxido de titânio



Fonte: Adaptado de Dambournet *et al.* (2010, p. 1174).

A fotocatalise com TiO_2 é uma das tecnologias de POAs mais promissoras, especialmente se a energia solar for usada, onde o custo operacional do processo pode ser substancialmente reduzido (Lee; Park, 2013). As regiões de latitude entre 35°N e 35°S, onde o fluxo de UV ultrapassa 15 W/cm², possuem capacidade para empregar a luz solar na ativação fotocatalítica. Áreas tropicais e equatoriais, tais como o Oriente Médio, África, Austrália, subcontinente indiano e América do Sul, podem tirar proveito dessa radiação solar como uma fonte econômica de luz ultravioleta durante o dia. Embora exista uma grande quantidade de estudos sobre a oxidação fotocatalítica com TiO_2 , as instalações piloto e demonstrativas ainda possuem limitações (Lazar; Varghese; Nair., 2012)

O óxido é um elemento-chave em aplicações como remediação ambiental e conversão de energia. Mas a eficácia fotocatalítica do TiO_2 não cumpre os requisitos práticos quando exposto à luz solar direta só pode ser excitada pela luz ultravioleta, que

representa apenas cerca de 3–5% da luz solar. A luz solar sozinha não pode gerar radicais hidroxilas que podem degradar contaminantes orgânicos na água. Portanto, nas últimas décadas, os cientistas têm tentado estender a resposta à luz de materiais baseados em TiO_2 aplicando a região da luz visível (Yilei *et al.*, 2020; Ahmadpour *et al.*, 2024).

O aprimoramento da utilização da luz solar, para um processo fotocatalítico, pode ser alcançado por meio da modificação da resposta da lacuna de banda do TiO_2 para abranger a região visível, visando aproveitar efetivamente uma porção considerável do espectro solar e atingir a utilidade prática deste fotocatalisador (Pour *et al.*, 2020). Para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , estratégias como dopagem metálica, não metálica, magnética, MOF e plasma foram empregadas. Esses métodos introduzem novos níveis de energia dentro da lacuna de banda do TiO_2 ou modificam suas propriedades de superfície (Ahmadpour *et al.*, 2024).

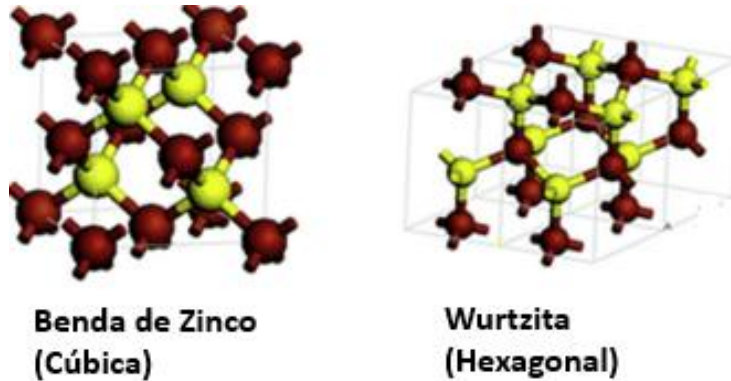
Contudo a dopagem de íons de metais de transição ou elementos não metálicos em TiO_2 é comumente usada para melhorar seu desempenho fotocatalítico. Alguns problemas ainda existem em materiais dopados, como baixa estabilidade térmica, fotocorrosão e distorção de rede. Uma das estratégias atuais para superar esses problemas é “acoplar” TiO_2 com semicondutores que possuem estreita lacuna de banda. A faixa de absorção de luz de compósitos de TiO_2 é ampliada pela construção de heteroestruturas, de modo que os materiais compósitos absorvam mais luz visível (Huo *et al.*, 2023).

4.2.4 Sulfeto de Cadmio

O CdS, um semicondutor típico do grupo II e VI com *band gap* relativamente baixo (ca. 2,4 eV), quando comparado com os semicondutores, como o TiO_2 , o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e o óxido de zinco (ZnO). Portanto, o CdS pode ser um dos semicondutores mais promissores para alcançar a eficiência para reações de fotocatalise ativadas por luz visível. A estrutura de bandas dos semicondutores é um fator chave que afeta o desempenho fotocatalítico. Para o CdS, os orbitais 3p do S contribuem para o topo da sua banda de valência (BV), enquanto os orbitais 5s e 5p do Cd contribuem para a base da sua banda de condução (BC) (Li; Li; Yu., 2020)

O CdS possui duas estruturas cristalinas principais em condições ambientais: uma fase hexagonal wurtzita e uma fase cúbica de blenda de zinco estruturas esquemáticas correspondentes são ilustradas na figura 5.

Figura 5 – Estruturas cristalinas do CdS a temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de Li, Li, Yu. (2020, p. 315).

Tipicamente, na blenda de zinco cúbica, os tetraedros CdS₄ são dispostos paralelamente ao plano (111), enquanto na wurtzita hexagonal, os tetraedros CdS₄ são dispostos paralelamente ao plano (001). Os elétrons foto gerados têm diferentes caminhos e taxas de transmissão em diferentes faces cristalinas. Portanto, as atividades fotocatalíticas do CdS em diferentes estruturas de fase exibem uma diferença. Embora os bandgaps do CdS com estrutura wurtzita e blenda de zinco sejam muito semelhantes (2,4 e 2,3 eV, respectivamente). Nos testes de fotocatalise, o CdS hexagonal tem uma capacidade de oxidação maior do que o cúbico para agentes sacrificiais comuns, como sulfeto (S₂) ou sulfito (SO₃²⁻) (Cao; Wang., 2004).

Em temperatura e pressão ambiente, o CdS de fase hexagonal é mais estável do que o CdS de fase cúbica. Em geral, o CdS sintetizado em baixas temperaturas (geralmente inferiores a 100 °C) é da fase de blenda de zinco cúbica (CAO; WANG., 2004), enquanto o CdS sintetizado em altas temperaturas (geralmente superiores a 300 °C) é da fase de wurtzita hexagonal (Tai; Zhou; Guo., 2010).

No entanto, o CdS puro frequentemente apresenta baixa eficiência fotocatalítica devido à rápida recombinação dos pares elétron-buraco foto gerados. E sofrem com baixa estabilidade devido ao processo de fotocorrosão. o que significa que as lacunas foto induzidas convertem S₂⁻ em Cd²⁺ solúvel em uma reação irreversível que corrói a integridade estrutural do catalisador, aumentando também os problemas de toxicidade ambiental (Senasu; Nanan., 2026).

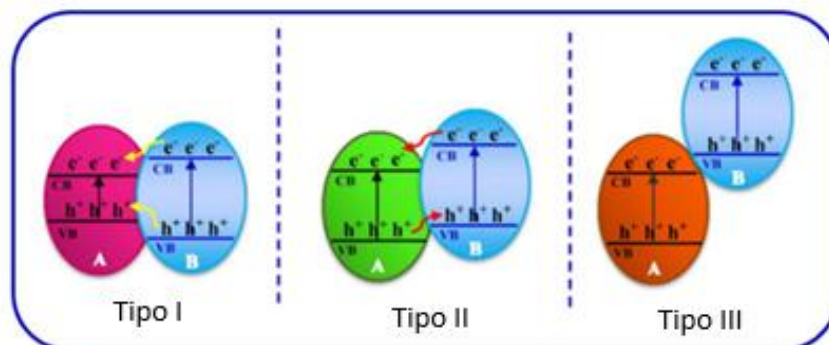
4.2.5 Heterojunção

Quando dois ou mais semicondutores diferentes são combinados, uma estrutura de heterojunção é formada na interface. Os fotocatalisadores multicomponentes, também conhecidos como heteroestruturas (Enesca., 2021).

A construção de uma heterojunção com metais nobres e outros óxidos semicondutores é frequentemente utilizada para superar os obstáculos no sistema fotocatalítico. Podendo proporcionar diversas vantagens, tais como: (1) potencializar a absorção de luz ao sensibilizar o material de alta banda proibida, (2) separação de carga eficaz por meio da junção semicondutor/semicondutor (junção pn) ou junção Schottky (metal/semicondutor), (3) minimizar a recombinação de portadores de carga foto gerados. Além disso, a heterojunção pode aprimorar a estabilidade do fotocatalisador por meio da passivação da superfície, que protege a superfície contra reações eletroquímicas diretas e reações laterais; atuando como uma camada externa do fotocatalisador. (Alagarasi *et al.*, 2019).

Existem 3 tipos de heterojunção, a conhecida como lacuna de banda de abrangência (tipo I), a heterojunção com uma lacuna escalonada ((tipo II) e a heterojunção com ruptura de lacuna (tipo III). Essas estruturas heterogêneas possuem pelo menos dois semicondutores posicionados de maneira apropriada nas bandas energética. Devido às estruturas versáteis de energia de banda e à separação eficiente de portadores de carga, os fotocatalisadores heteroestruturas são caracterizados por um desempenho superior em comparação aos seus constituintes individuais. (Enesca., 2021; Das *et al.*, 2021). Na figura 6 é apresentado os tipos existentes de heterojunção entre semicondutores.

Figura 6 – Arranjo esquemático dos tipos de heterojunções de semicondutores



Fonte: Adaptado de (Pirhashemia; Habibi-Yangjeha; Pouranb., 2018, p. 7).

Na estrutura de banda de abrangência (tipo I), os níveis CB e VB do semicondutor de menor banda proibida estão entre os níveis correspondentes no semicondutor de maior banda proibida. Considerando que elétrons e buracos transportam energia ao se moverem, respectivamente, para baixo e para cima, esses portadores de carga serão realocados e combinados no semicondutor com banda proibida menor, o que resultará em falhas na separação dos pares e/h^+ , comprometendo a eficácia do processo fotocatalítico (Marschall., 2014).

Em contrapartida, na estrutura de banda escalonada do tipo II, como sugere o nome, ocorre um escalonamento entre os potenciais CB e VB dos dois semicondutores. Nesta heterojunção, a elevada negatividade do nível CB do semicondutor que apresenta o maior gap de banda direciona os elétrons para o CB do outro semicondutor com *band gap* menor. Por sua vez, os buracos são movidos para o lado oposto do VB menos positivo do semicondutor com um maior *band gap* de banda. Como resultado, os portadores de carga são divididos em diferentes pontos da heterojunção, proporcionando uma vida útil prolongada. Assim, a construção de uma estrutura de banda escalonada pode aprimorar efetivamente a separação dos pares e/h^+ fotoproduzidos, melhorando, assim, o rendimento fotocatalítico (Pirhashemia; Habibi-Yangjeha; Pouranb., 2018).

Finalmente, a heterojunção de ruptura de lacuna (tipo III) se assemelha à estrutura de banda escalonada, com a diferença marcante nas posições dos níveis VB e CB. Em outras palavras, na heterojunção do tipo III, o nível CB do semicondutor (A) está abaixo do nível VB do semicondutor (B), proporcionando uma energia motriz superior para a transferência dos portadores de carga fotoinduzidos, devido aos níveis de energia de banda, respectivamente. Assim, considerando as classes de heterojunções abordadas anteriormente, é evidente que apenas a heterojunção Tipo II é a mais comum, resultando em melhorias significativas na atividade fotocatalítica sob luz visível, conforme (Wang *et al.*, 2014).

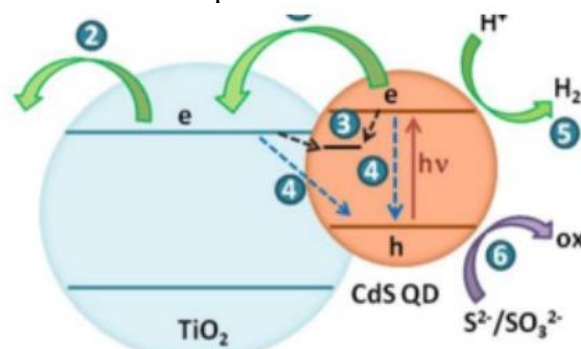
Nos últimos anos, a produção de fotocatalisadores heterojunção a partir da hibridização de TiO_2 com semicondutores de banda estreita apropriados, como CdS, Cu_2O , ZnO, entre outros, ganhou grande destaque na comunidade científica devido à sua notável capacidade de absorção de luz, aprimoramento da fotocatalise e também à sua fotoestabilidade (Kavil, Alshahrie, Periyat., 2018). O CdS atua como um excelente material de coleta de luz solar graças à sua pequena lacuna de banda (2,4 eV), podendo ser utilizado como um sensibilizador para semicondutores de larga lacuna de banda (Solanki *et al.*, 2017).

Trata-se de um dos fotocatalisadores mais destacados em diversos sulfetos. Isso acontece devido à capacidade do CdS de absorver luz visível em comprimentos de onda inferiores a 516 nm. Ademais, o CdS possui excelentes propriedades de transporte de portadores, possibilitando que elétrons e buracos fotogerados se movam de maneira eficaz ao longo do tempo, aumentando assim a durabilidade dos portadores fotogerados e resultando em uma atividade fotocatalítica mais elevada. (Huo *et al.*, 2023).

O fotocatalisador nanocompósito TiO_2/CdS apresenta uma resposta óptica quase completa em todas as áreas visíveis e UV. Normalmente, o TiO_2 é utilizado para sustentar nanopartículas de CdS no nanocompósito TiO_2/CdS . A separação com TiO_2 aprimora a dispersão das nanopartículas de CdS, resultando em uma maior área superficial específica e mais locais ativos (Zhao; Yang 2016).

Por fim, a banda condutora do CdS é mais negativa do que a do TiO_2 . Os elétrons fotoproduzidos na banda de condução do CdS migram para a banda de condução do TiO_2 , enquanto os buracos fotoproduzidos permanecem na banda de valência do CdS, devido ao gradiente de potencial na interface entre os dois semicondutores. O efeito de separação suprime, assim, a recombinação entre elétrons e buracos fotogerados, aumentando a eficiência na conversão de energia e a atividade fotocatalítica geral. O nanocompósito TiO_2/CdS , com propriedades de absorção de luz visível do CdS, absorção de luz UV do TiO_2 , efeito de suporte e efeito de separação de carga interfacial, tem demonstrado resultados promissores e aplicabilidade na indústria de fotocatalise (Peng *et al.*, 2012; Zhao; Yang., 2016). Na figura 7 encontra-se o arranjo esquemático da portabilidade de carga gerado pela heteroestrutura TiO_2/CdS .

Figura 7 – Representação da transferência de carga interfacial em nanocompósitos



Fonte: Adaptado de (Zhao; Yang., 2016, p. 1056).

No quadro 1 é apresentada uma breve revisão literária da aplicação de materiais fotocatalíticos e sua eficiência na remoção de diversos compostos orgânicos persistentes

que vão desde corantes a medicamentos e pesticidas; com eficiências que variam entre 60 a 100% na remoção desses compostos, aplicando materiais como semicondutores sob irradiação UV e visível.

Quadro 1- Revisão da literatura sobre a aplicação de heteroestruturas aplicadas a processos fotocatalíticos na remoção de contaminantes orgânicos persistentes.

(continuação)

Fotocatalisador	Molécula	Irradiação	Eficiência	Autor
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ /Cu nanocomposite	Naproxeno	UV 100 MIN	80.73%	Pour <i>et al.</i> , 2020
ZnO-In ₂ O ₃	Azul de metileno	Luz visível	70-90%	Das <i>et al.</i> , 2021
ZnO/NH ₂ -UiO-66	Tetraciclina	Luz visível 30 MIN	61,9%	Du <i>et al.</i> , 2020
TiO ₂ /CdS	Rodamina B	Luz visível 100 MIN	80-90%	Wang <i>et al.</i> , 2018a
TiO ₂ /CdS	Penicilina	Luz solar 120min	80-100%	Wang <i>et al.</i> , 2021

(conclusão)

Fotocatalisado r	Molécula	Irradiaçã o	Eficiênci a	Autor
Ag- TiO ₂	Amoxicilina	Luz visível 300min	63,48%	Leong <i>et al.</i> , 2014
Fe-TiO ₂	Carbendazi m	Luz solar 60min	98,5%	Kaur <i>et al.</i> , 2015
Au/TiO ₂	Paracetamol	Luz visível 180 min	66%	Hernande Z <i>et al.</i> , 2018

Cu-TiO ₂	Naproxeno	Luz UV 18h	87%	Hinojosa <i>et al.</i> , 2019
---------------------	-----------	---------------	-----	----------------------------------

Fonte: do autor (2026).

4.3 POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR

4.3.1 Conceitos básicos

Os polímeros de impressão molecular (MIPs) representam um campo de pesquisa em materiais poliméricos interessante, amplamente utilizado como adsorvente e fotocatalisador. Essa classe chamada de materiais inteligentes que se assemelham ao reconhecimento biológico, sintetizados por meio de processos de impressão molecular (Bereli *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020) vem atraindo atenção devido a sua seletividade em aplicações diversas. Nesses materiais ao longo do processo de polimerização, são formados locais de ligação específicos em suas estruturas os quais são compatíveis com as interações moleculares, dimensões e morfologias das moléculas de interesse (Lahcen; Amine., 2018).

A grande seletividade dos MIPs possibilitam sua aplicação como sorvente durante as fases de pré-concentração e limpeza da preparação da amostra (Garcia; Silva; Cabrita., 2017). As cavidades remanescentes em escala nanométrica correspondem aos grupos funcionais, à forma, ao tamanho e à orientação da molécula molde. Assim, as cavidades são projetadas para se adaptar melhor às moléculas do molde devido à formação de ligações e interações específicas, proporcionando uma ligação mais vantajosa sobre as moléculas interferentes. (Zaidi., 2016) Esses locais de ligação são formados por meio da polimerização e reticulação dos monômeros funcionais em torno da molécula molde, seguida pela remoção do analito alvo para criar cavidades específicas (Ali *et al.*, 2024).

Os MIPs são materiais versáteis com características únicas, sua síntese relativamente simples, estabilidade elevada em condições desfavoráveis, longa durabilidade e cavidades seletivas pré-definidas formadas durante o processo de polimerização com a capacidade de diferenciar a molécula alvo de análogos com base em seu tamanho, formato e grupos funcionais. Esses materiais apresentam grande interesse no isolamento de moléculas orgânicas pequenas, íons metálicos, biomacromoléculas, entre outros, com diversas aplicações em diversas áreas, como separação, tratamento de contaminantes e fotodegradação. (Du *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020).

Os MIPs são polímeros molecularmente impressos com receptores sintéticos proporcionando uma gama de aplicações. As utilizações dos MIPs vão além dos métodos de extração química, abrangendo também sensores, catálise e sistemas de administração de medicamentos. A estratégia de impressão molecular normalmente envolve várias fases: 1) a combinação de monômeros funcionais com uma molécula alvo, conhecida como molde, para criar o complexo de pré-polimerização automontado; 2) em seguida, a polimerização do complexo formado; 3) por fim, a obtenção de um molde do polímero recém-produzido (Mohsenzadeh *et al.*, 2024).

Os polímeros não impressos (NIP) são produzidos por meio do mesmo processo, porém sem a molécula molde. A ausência de um molde leva à formação de NIPs sem locais de ligação específicos para a molécula de interesse. Portanto, os NIPs costumam ser criados e avaliados ao mesmo tempo que os MIPs, servindo como um sistema de referência (Akgonullu *et al.*, 2020). Assim, os MIPs são polímeros sintéticos desenvolvidos especificamente com áreas de reconhecimento projetadas, capazes de se conectar seletivamente a uma molécula-alvo e distingui-la de outras similares (Turiel; Esteban., 2020). Os MIPs possuem um grande potencial de suportar condições físicas (mecânicas, temperatura, pressão, condições ácidas e básicas) adversas, junto a isso, sua elevada seletividade, simplicidade de produção e custos reduzidos auxiliam na rápida ampliação das áreas de utilização dos MIPs (Ovezova *et al.*, 2024).

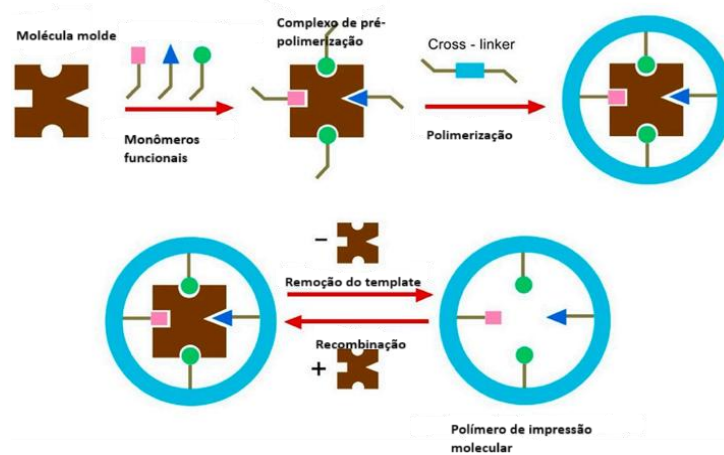
A capacidade desses polímeros de identificar seus alvos (analitos) pode ser afetada por vários fatores, tais como pH, força iônica, polaridade da solução, além das propriedades dos MIPs (tipos e dimensões) (ALI; OMER, 2022). Por essa razão, a seleção do monômero funcional adequado é crucial, e devido à escassez de dados consistentes na literatura, esse processo frequentemente é simplificado a uma abordagem de tentativa e erro. A partir dessas estratégias, é possível a síntese e aplicação de diversos adsorventes e fotocatalisadores baseados em MIPs. A união dessas estratégias para desenvolver novos adsorventes e fotocatalisadores com base em MIPs pode conduzir a estudos promissores que se baseiam em processos de adsorção e fotodegradação (Bagheri *et al.*, 2021).

4.3.2 Síntese dos MIPs

Considerando que a formação de um complexo estável de monômero-molécula é crucial para o êxito do reconhecimento molecular, são escolhidos monômeros funcionais que interagem com a molécula modelo. Durante a síntese do MIP, a escolha de reagentes

químicos é fundamental para a obtenção de produtos eficientes e MIPs funcionais. Foram estudadas várias aplicações do MIPs, aplicando inúmeras moléculas molde (analitos), incluindo medicamentos, antibióticos, aminoácidos, carboidratos, proteínas, bases de nucleotídeos e hormônios. Os ácidos carboxílicos (ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido vinilbenzóico) e os ácidos sulfônicos (2-acrilamido-2-metilpropano ácido sulfônico) são exemplos de compostos funcionais comuns que são frequentemente usados como monômeros funcionais na síntese de MIPs (Akgonullu *et al.*, 2023). Na figura 8 ilustra as 3 fases do processo de formação das cavidades seletivas do MIP.

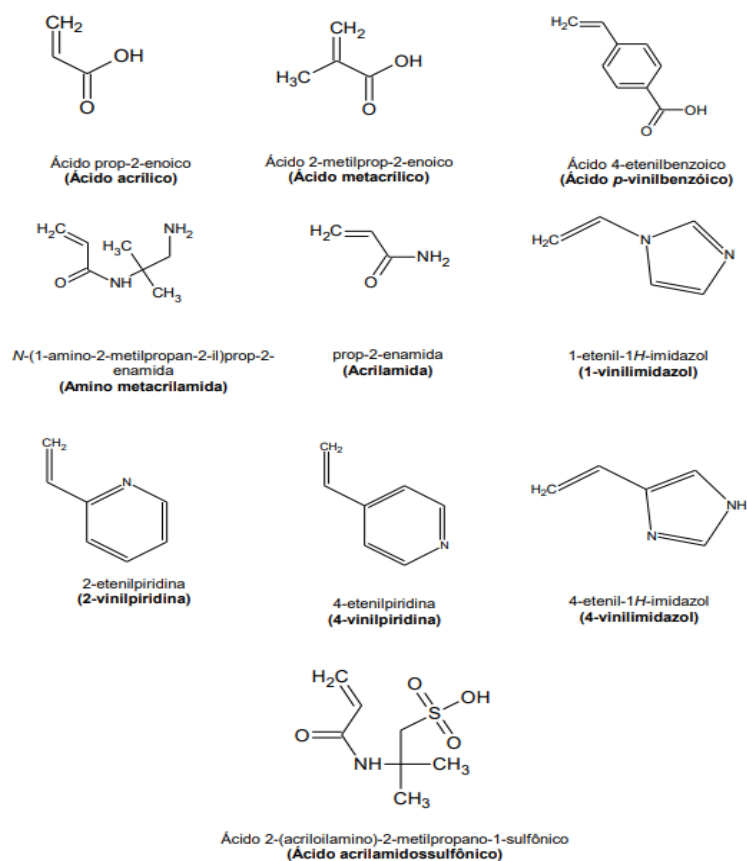
Figura 8 – Etapas de formação das cavidades seletivas do polímero de impressão molecular



Fonte: Adaptado de (Ozakan; Kaya; Cetinkaya 2023, p. 4).

Em resumo, a função crucial dos monômeros consiste em fornecer grupos funcionais que estimulam a formação de estruturas complexas, resultando assim na criação de espaços específicos adaptados para as moléculas de molde. Dentro do cenário baseado em MIPs, a escolha cuidadosa de monômeros é crucial, uma vez que afeta significativamente tanto a seletividade quanto a sensibilidade. O equilíbrio delicado entre a força e a razão molar do monômero em relação ao molde é crucial para a estabilidade do complexo formado. Claramente, na produção de MIP, manter uma relação molde-monômero de cerca de 1:4 se mostra benéfico para estimular a formação do complexo. As características únicas do ácido metacrílico lhe conferem a condição de um "monômero funcional universal", graças à sua estabilidade em relação aos doadores e receptores de ligações de hidrogênio, além de interações iônicas. (Li *et al.*, 2024). Na figura 9 abaixo vemos os principais monômeros utilizados na síntese dos MIPs

Figura 9 – Monômeros utilizados na síntese de polímeros de impressão molecular



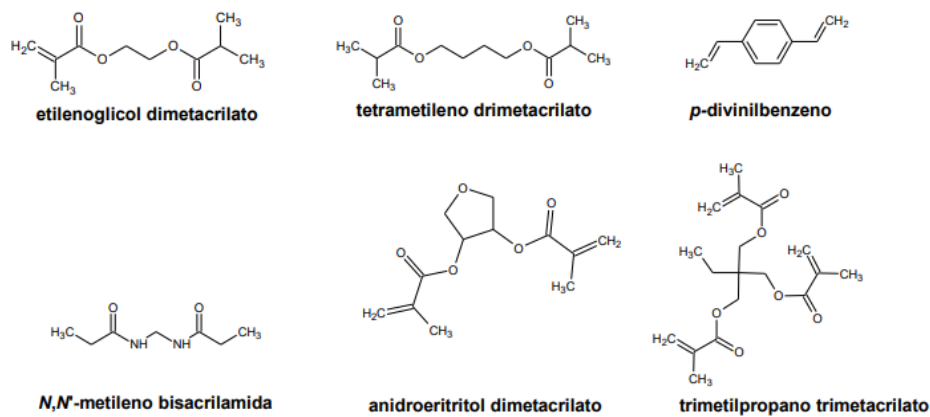
Fonte: Adaptado de Figueiredo; Dias; Arruda (2008, p. 5).

Uma outra etapa do processo é a reticulação do MIPs. O agente de reticulação interage com o monômero funcional para criar uma estrutura tridimensional em polímeros impressos molecularmente, assegurando desta forma a estabilidade da configuração tridimensional. A reticulação polimérica acontece quando as cadeias poliméricas, sejam elas lineares ou ramificadas, são ligadas umas às outras por meio de ligações covalentes. Este fenômeno, denominado *crosslinking* ou ligação cruzada, pode ser desencadeado pela adição de agentes reticulantes. Os MIPs fabricados com um reticulador de grupo trifuncional apresentam maior rigidez, melhor organização estrutural e locais de ligação em comparação com os produzidos com um reticulador de grupo bifuncional. Uma quantidade inadequada de agentes de reticulação pode provocar um grau de reticulação reduzido, resultando em incapacidade de manter uma estrutura da cavidade estável e limitando a capacidade de reconhecimento. Em contrapartida, a presença excessiva de agentes de reticulação pode diminuir a quantidade de reconhecimentos de MIP, levando a

uma estrutura mais dura com menor habilidade de ligação. Portanto, é crucial avaliar a quantidade de agentes de reticulação presentes no meio reacional (Ovezova *et al.*, 2024).

A escolha dos agentes de reticulação é crucial, devido ao seu impacto significativo na morfologia dos polímeros e na estabilidade mecânica proporcionada à matriz polimérica formada. A quantidade e a natureza do agente de reticulação afetam diretamente a seletividade e a habilidade de ligação dos MIPs, conforme observado por Cui *et al.* 2021. Portanto, é crucial manter uma proporção elevada de agentes de reticulação para assegurar a resistência mecânica requerida do material permanentemente poroso no compósito (Li *et al.*, 2024). A figura 10 mostra os principais agentes de reticulação empregados na preparação de MIP.

Figura 10 – Agentes de reticulação (crosslinking) empregados em polímeros de impressão molecular

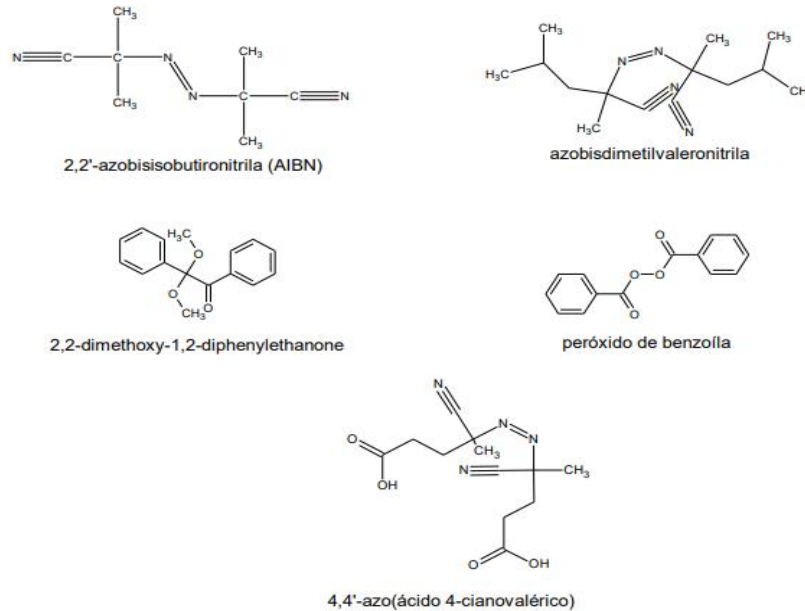


Fonte: Adaptado de Figueiredo; Dias; Arruda (2008, p. 6).

O iniciador radicalar tem como principal função criar radicais livres para possibilitar o início e a manutenção da reação de polimerização. Devendo ser escolhido de acordo com o sistema que será utilizado na síntese do polímero. Estímulo físico, como o aumento da temperatura ou a incidência de radiação UV são necessários para o início do processo reacional (Figueiredo; Dias; Arruda, 2008). Se a molécula modelo (*template*) utilizada for termicamente ou fotoquimicamente instável a adição de um iniciador radicalar que é ativado fotoquimicamente ou termicamente se torna inadequado (Cormack, Elorza., 2004). A presença de oxigênio do meio reacional pode levar à produção de um excesso de radicais que podem prejudicar o processo de polimerização, dessa forma sua retirada por meio da purga com nitrogênio ou outro gás inerte ou por meio da ação da energia ultrassônica se torna fundamental para um andamento adequado da reação

(Teixeira Tarley; Taboada Sotomayor; Kubota, 2005). Na figura 11 estão listados os principais iniciadores radiculares utilizados na síntese de MIP.

Figura 11 – Agentes de iniciação radicalar aplicados a síntese de polímeros de impressão molecular



Fonte: Adaptado de Figueiredo; Dias; Arruda (2008, p. 7).

Os agentes porógenos (solventes), são responsáveis por dissolver uma ampla gama de compostos, com um papel essencial no processo de polimerização e de formação da estrutura porosa do polímero, constituindo um dos elementos cruciais dos MIPs, influenciando o tamanho dos poros e a capacidade seletiva do MIP (Ozakan; Kaya; Cetinkaya., 2023). Durante a polimerização, as moléculas penetram no polímero e ocupam uma área específica formando uma grande quantidade de poros após sua remoção. Os agentes porogênicos desempenham outras funções cruciais durante a reação, como dissipar o calor produzido durante a reação, manter uma temperatura estável no sistema de reação e minimizar reações adversas provocadas por temperaturas elevadas locais (Ovezova *et al.*, 2024).

Ao final da síntese dos MIPs é necessário a realização do processo de dessorção para a utilização eficiente dos materiais produzidos, pois assegura a eliminação das moléculas modelos após a polimerização. Exemplos de soluções de dessorção incluem tampões, enzimas, ácido fraco e dodecil de sódio, além de misturas de sulfato e soluções concentradas de sal, entre outros. Ao escolher um solvente em um estudo, é necessário considerar requisitos específicos de otimização para assegurar a extração completa do

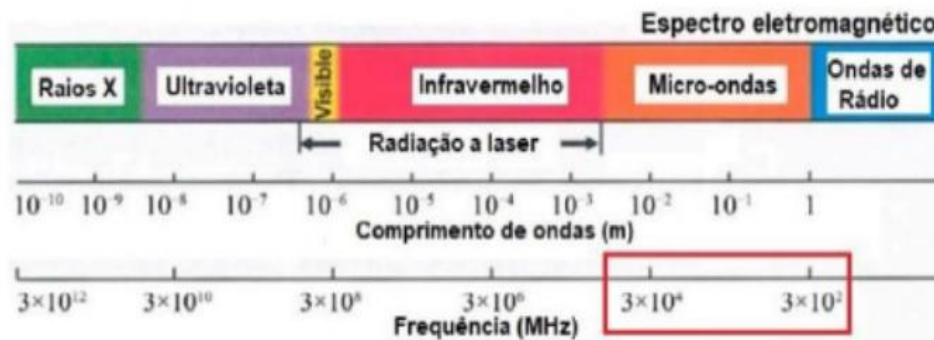
modelo. Depois da lavagem, é crucial assegurar que nenhum solvente ou agente ambiental prejudique os sitios ativos deixados para trás ampliando a disponibilidade de pontos de conexão (Ovezova *et al.*, 2024).

4.4 MICRO-ONDAS

4.4.1 Conceitos básicos

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda entre 1 m e 1 mm, com sua frequência variando de 300 MHz a 300 GHz. Recentemente, um sistema de aquecimento por microondas de alta frequência para processamento de materiais foi criado, operando na faixa de 2 a 18 GHz (Kabir, 2023). A maior parte dos aparelhos domésticos e industriais de microondas funcionam na frequência de 2,45 GHz. Nessa frequência o fóton de microondas possui uma energia de 0,0016 eV, não sendo capaz de romper ligações químicas devido a sua baixa energia (Kappe, 2004). Na figura 12, o espectro eletromagnético é ilustrado, incluindo os comprimentos de onda e a frequência.

Figura 12 – Espectro eletromagnético



Fonte: Adaptado de Shinma (2021, p.31).

Se tratando de uma radiação eletromagnética que fornece quantidades de energia menores do que a necessária para quebrar uma ligação química. Os MWs não afetam a estrutura da molécula química (Kappe; Stlader; Dallinger 2012., Kumar., 2020). Em aplicações industriais, as frequências mais comumente usadas para fins de aquecimento são 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz e 22,125 GHz. O sistema de aquecimento MW consiste em quatro componentes básicos, que são: fonte de alimentação, magnetron, aplicador e guia de ondas (Haque, 1999).

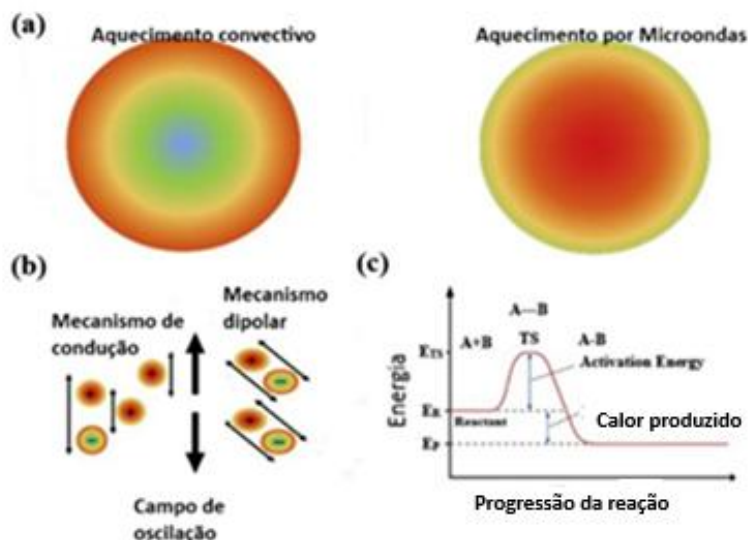
A produção de energia micro-ondas ocorre por meio da alimentação de energia elétrica ao magnetron, resultando numa nuvem de elétrons no aparelho. Essa movimentação de elétrons induz uma carga positiva, gerando uma corrente elétrica alternada. A alternância se repete na frequência em número de vezes, ou seja, 2.450.000.000 vezes por segundo, produzindo campos magnéticos e elétricos que produzem micro-ondas. Essas micro-ondas são conduzidas para o interior do dispositivo com uma antena e um tubo metálico, transmitindo a energia para as moléculas no interior do equipamento resultando em seu aquecimento (Reis; Rodrigues; Neto, 2018).

No decorrer do processo de aquecimento, o material é transportado pelo forno por meio de um tubo transportador isolado, visando uma melhor distribuição de energia (Wei *et al* 2019). O processo de aquecimento MW é categorizado como condução iônica e polarização dielétrica. A polarização orientada acontece quando um campo elétrico é aplicado no estado de equilíbrio de um átomo, fazendo com que os dipolos se alinhem com o campo elétrico, levando à polarização (Zheng., 2016). No processo de polarização dipolar, as unidades polares de reagentes ou solventes (dipolos) começam a se alinhar com a energia elétrica oscilante do campo (EF) e tentam continuar a alternância. Esse processo resulta na perda de energia na forma de calor, devido ao atrito molecular (Collins., 2010). O benefício deste método é a produção de energia térmica, que está claramente associada à habilidade dos dipolos de reação com a frequência MW empregada (Mingos., 1994). Entender profundamente as características dielétricas dos materiais é crucial para a análise teórica do processo de aquecimento, conforme destacado por (Marland, Merchant, Rowson., 2001).

No processo de condução iônica, os íons presentes em uma reação fazem a mistura oscilar sob a influência do campo MW. Neste processo, esses íons se chocam e geram calor. Este tipo de mecanismo de condução oferece uma capacidade de liberação de calor superior ao do mecanismo de polarização dielétrica. Se existirem íons livres na solução de reação, esses íons tendem a se mover na direção do EF aplicado, provocando um aquecimento imediato (Kumar, 2020).

Neste tipo de sistema, todo o meio reacional está à mesma temperatura e acima da temperatura do recipiente, ocorre a transferência de calor do meio reacional para as paredes do recipiente, resultando em um sistema de temperatura uniforme. Já nos sistemas convencionais de aquecimento a transferência de calor é realizada do recipiente para o meio reacional a figura 13 trás um comparativa entre os sistemas de aquecimento apresentados.

Figura 13 – Comparativo do mecanismo de aquecimento por imersão e/ou elétrico X aquecimento por microondas



Fonte: Adaptado de (Kumar., 2020, p. 3).

No ambiente reacional, os solventes são aquecidos com base nas suas propriedades e na interação com a energia micro-ondas (MW), que são influenciadas pelas suas propriedades dielétricas (Reis; Rodrigues; Neto, 2018)

O fator de dissipação ou perda ($\tan \delta$) de cada reagente ou solvente pode ser associado à capacidade do meio de aquecer pela ação da energia MW para vários compostos. De acordo com a absorção de energia micro-ondas, os solventes podem ser categorizados em três categorias: alta ($\tan \delta > 0,5$) sendo um bom absorvente e facilitando o aquecimento eficiente, média ($\tan \delta$ entre 0,1 e 0,5) sendo um médio absorvente e baixa ($\tan \delta < 0,1$) e muito pobre absorvente. (Kappe, 2004). A tabela 1, apresenta o fator de perda ou dissipação para determinados solventes. Normalmente, esse efeito é aprimorado em sistemas fechados que utilizam materiais transparentes à energia micro-ondas, tais como teflon, quartzo e vidro de borossilicato (Kappe, 2004).

Tabela 1 – Fator de perda para diferentes solventes

Solvente	Tan δ
Acetonitrila	0,062
Acetona	0,054
Ácido fórmico	0,722

Água	0,123
Etanol	0,941
Etileno glicol	1,350
Hexano	0,020

Fonte Adaptada KAPPE (2004, p. 3).

Em geral, nos métodos convencionais de aquecimento para materiais reativos necessita de aquecimento elétrico ou sistemas de imersão em óleo. Durante o processo de aquecimento, o recipiente de reação atua como intermediário, absorvendo calor da fonte de aquecimento externa, transferindo essa energia térmica para o solvente da reação. Portanto, os reagentes iniciam a transformação no produto, seguido pelo processo de convecção ou condução. Portanto, é evidente que o centro do meio reacional enfrenta dificuldades para alcançar a temperatura desejada devido à formação de gradientes térmicos. Esses gradientes de temperatura provocam mudanças não uniformes, criando barreiras para a produção em larga escala (Kumar, 2020).

Ao comparar ambos, nota-se uma eficiência reduzida na transferência de energia para o meio reacional em sistemas que utilizam aquecimentos convencionais, o que pode levar a diferentes morfologias e características do produto. Em particular, na produção de MIP, o uso de energia micro-ondas restringe a possibilidade de reações simultâneas, graças à estabilidade da temperatura (Kappe, 2004; Sosnik; Gotelli; Abraham, 2011).

No aquecimento por meio de MW, o material absorve a energia eletromagnética de forma volumétrica. Portanto, a energia é convertida em calor no interior do material e, posteriormente, transferida para o exterior, conforme ilustrado na figura 11 (Yadoji de 2003). O que resulta em um aumento acelerado da temperatura e uma distribuição de calor homogênea. Ademais, a radiação térmica de micro-ondas costuma ser mais eficaz em termos energéticos do que os métodos convencionais de aquecimento, uma vez que atinge os reagentes e reduz a perda de calor para o meio ambiente. Isso resulta na diminuição de pontos quentes e aprimorando a qualidade do produto polimérico (Karim., 2024), impactando na estrutura interna do adsorvente e nas características físico-químicas, podendo resultar em um aumento na sua capacidade de (Ewis; Hameed., 2021). Portanto, a morfologia e as características físico-químicas do adsorvente são consideravelmente aprimoradas em relação aos adsorventes produzidos aplicando métodos de aquecimento convencionais (Menezes; Souto; Kiminami., 2007).

Em comparação com as sínteses realizadas com aquecimento convencional, as principais vantagens da química assistida por MW incluem diminuição da barreira de energia de ativação do tempo de reação (de horas para minutos) e do aumento no rendimento do produto (Li *et al.*, 2013). Além disso, o tempo de reação mais curto diminui a possibilidade de reações paralelas e formação de produtos secundários indesejáveis, resultando em um maior rendimento do produto de interesse (Gawade *et al.* 2014). A maior pureza do produto pode ser obtida por meio de métodos de síntese de MW, pois a formação de produtos secundários geralmente não é observada sob irradiação de MW, por exemplo, a síntese de aspirina assistida por MW, leva a um aumento no rendimento da reação de 85% para 97%, conforme relatado por Bundarin *et al.* 2015 e Kumar, 2020. São todos exemplos de propriedades de aquecimento dielétrico resultados do aquecimento MW. Os parâmetros de reação podem ser facilmente aprimorados em contraste com os métodos tradicionais.

A utilização de micro-ondas no aquecimento resultou em uma redução no uso de energia em relação aos métodos tradicionais de aquecimento para a síntese ou modificação de polímeros. Normalmente, as substâncias polares aquecem rapidamente, porém, as frações não polares são menos vulneráveis a esse fenômeno. Portanto, esta técnica, oferecendo uma vasta variedade de opções para o processamento de compostos orgânicos e poliméricos, tanto em forma de solução quanto em estado granular. Esses benefícios notáveis fazem da tecnologia de aquecimento por micro-ondas uma alternativa no processamento e química de polímeros, possibilitando uma utilização intrigante da ligação entre matéria e ondas eletromagnéticas (Kabir, 2023).

A química de MW demonstra várias vantagens como os tempos de produção mais ágeis e a produção em larga escala de polímeros de alta qualidade. Outras aplicações são a produção *in situ* de micro e nanopartículas (Xu *et al.*, 2005), a reticulação em conjunto com a cura de hidrogeis e resinas (Prasad *et al.* 2006) e a elaboração de compósitos híbridos (Park *et al.*, 2007).

4.4.2 Aplicação em sínteses

A utilização de reatores assistidos por micro-ondas como um instrumento versátil para a síntese e processamento de materiais poliméricos, bem como as expectativas para o futuro próximo desta tecnologia. Atualmente, a área de estudo denominada ciência de polímeros assistidos por micro-ondas está em expansão. Nos últimos anos, diversos

autores trazem a capacidade da síntese assistida por micro-ondas na aceleração e desaceleração de reações de polímeros, alta seletividade e rendimentos superiores foram documentadas (Kabir., 2023).

Métodos de aquecimento convencionais e assistido por micro-ondas são aplicados em adsorventes poliméricos e síntese de polímeros impressos nos quais a técnica de aquecimento afeta significativamente a estrutura, bem como o desempenho adsorvente do adsorvente (Taghizadeh; Hassanpour, 2017). Somado a isso, o uso da síntese assistida por micro-ondas pode resultar em um crescimento mais uniforme da cadeia polimérica, aumento dos rendimentos, aprimoramento das condições de síntese e aprimoramento na distribuição da morfologia do polímero, além de uma possível ampliação da superfície e redução do tamanho das partículas (Shinma., 2021).

Uma análise do impacto do tempo de irradiação e da potência MW na propriedade física do carvão ativado foi conduzida, juntamente com a influência do método induzido por MW. Uma comparação entre adsorventes assistidos por micro-ondas e convencionais foi feita com base na morfologia do adsorvente, propriedades físico-químicas e capacidade de adsorção em relação aos contaminantes da água. (Ewis; Hameed., 2021).

A potência de emissão de micro-ondas e o tempo de emissão são fatores cruciais, uma vez que afetam a dimensão dos poros e, conseqüentemente, a habilidade do adsorvente (SANTOSO *et al.*, 2020). A influência da potência da MW e do tempo de irradiação da energia MW na massa produzida e na pureza dos nanotubos de carbono tratados com MW, com a escolha das condições ideais (potência de radiação e tempo) sendo determinada pela qualidade do material, com o mínimo de impurezas. Os achados indicaram que a potência MW e a duração da irradiação têm um papel crucial na massa produzida e na pureza dos nanotubos de carbono (Mubarak., 2014).

Existem outros benefícios associados ao uso da energia MW no processo de produção de polímeros, como o impacto positivo na velocidade da reação, na seletividade e no rendimento. Considerando todos os aspectos mencionados sobre a preparação de MIPs assistida por energia micro-ondas, pode-se dizer que este sistema possui a capacidade de diminuir o tempo do processo resultando em processos mais diretos e eficazes para a produção de polímeros de impressão molecular com notáveis propriedades de reconhecimento e morfologia controlada (Ge *et al.*, 2012).

Os nanocatalisadores em suportes sólidos, representam um desafio devido à sua longevidade e nanodispersibilidade. No entanto, as técnicas sintéticas assistidas por micro-

ondas têm se mostrado eficazes, rápidas e ecologicamente favoráveis para a produção desses nanocatalisadores (Kabir., 2023).

Os nanomateriais apresentam características que não podem ser facilmente obtidas com métodos convencionais de aquecimento. As técnicas de micro-ondas permitem controlar a potência, pressão e temperatura de forma precisa. Isso resulta na produção de materiais bem definidos, incluindo nanopartículas multidimensionais e estruturas núcleo-casca. Essa abordagem é eficaz em diversas aplicações, como na área biomédica, detecção de gases, fotocatalisadores e tecnologias de células de combustível. Dessa forma, há uma tendência de transição de métodos convencionais de síntese para técnicas assistidas por micro-ondas na produção de nanomateriais e nanocompósitos (Kumar., 2020).

Apesar de várias pesquisas terem sido conduzidas sobre a síntese assistida por MW de nano arquiteturas, ainda persistem desafios ligados aos fatores experimentais e aos reatores que precisam ser superados. O aquecimento por energia MW difere do aquecimento em óleo quente no que diz respeito ao mecanismo de reação rápida, nucleação e desenvolvimento de nano arquitetura inorgânica/orgânica na fase líquida, algo que ainda não foi totalmente elucidado (Kumar., 2020).

Para desenvolver um reator integrado e aplicações de sistemas por micro-ondas em larga escala, é essencial aprofundar a compreensão das reações químicas induzidas por MW e seus efeitos. Isso envolve realizar análises *in situ* e simulações teóricas sobre a influência das micro-ondas na formação e evolução de cristais. Além disso, é necessário criar inovações sustentáveis que utilizem esse tipo de energia para reduzir custos e aumentar a produtividade. A exploração do uso de micro-ondas em processos químicos em larga escala, bem como em novos campos como materiais e bioquímica, também é crucial (Kumar., 2020). No quadro 2 é levantado um comparativo entre a produção de fotocatalisadores e heterojunções pelos métodos tradicionais de síntese e por micro-ondas.

Quadro 2 – Revisão da literatura sobre a aplicação de energia micro-ondas na síntese de heteroestruturas e polímeros de impressão molecular.
(continuação)

Referência	Método de aquecimento/ Tempo	Síntese	Molécula molde	Temperatura	Aplicação	Degradação
Sun et al. 2019	Convencional/ 24 h	Ag/Ag ₃ VO 4/g-C ₃ N ₄	tetraciclina	160	Fotocatálise seletiva	90,1%
Meng et al. 2017	Convencional/ 12 h	TiO ₂ /CdS		140	Fotocatálise produção H ₂	
Yang ZANG 2024	Convencional/ 15 h	TiO ₂ /CdS		160	sensor	
Ma et al. 2020 MW	MW / 40 min	RGO/CdS		120	Fotocatálise	99,7% 50min
Gao 2021	Convencional/ 7 h	TiO ₂		150	sensor	
Li et al. 2023	Convencional/ 24 h	TiO ₂	sulfadiamida	100	Fotocatálise seletiva	99,9% 100 min
Li et al. 2013.	MW / 17 min	ZnO		110	Fotocatálise	98% 120 min

(conclusão)

Referência	Método de aquecimento/ Tempo	Síntese	Molécula molde	Temperatura	Aplicação	Degradação
Wang <i>et al.</i> 2018a	Convencional/ 6 h	TiO ₂ /CdS		120	Fotocatálise	94% 100 min
(Chen, H. <i>et al.</i>, 2015)	micro-ondas / 1 h	MIP	Florfenicol	70	sPE	
(Barati <i>et al.</i>, 2017)	Convencional / 24 h	MIP	Fluoxetina	60	SPE/ Pré Concentração em amostras reais	
(Gornik <i>et al.</i>, 2021)	Convencional / 24 h Sertralina	MIP	Sertralina	50	SPE	
(Lamaoui; Palaciossanta nder; <i>et al.</i>, 2021)	Micro-ondas / 23 min	MIP	Sulfametazol	70	SPE	

Fonte: do autor (2026).

4.3.3 Aplicação em fotocatalise

Os estudos mais recentes apontam que a tecnologia de oxidação fotocatalítica se estabeleceu como uma estratégia dominante para tratar contaminantes recalcitrantes da água, graças aos seus benefícios intrínsecos, como a sustentabilidade ambiental, um processo de reação simples e a capacidade de degradação eficiente (Li *et al.*, 2024).

Contudo, uma limitação impede o uso de fotocatalisadores (semicondutores) em águas residuais de forma eficiente na degradação de contaminantes emergentes, à sua incapacidade de ser um processo seletivo para degradar os contaminantes. Em águas residuais reais, vários componentes coexistem, com medicamentos com outros compostos orgânicos não tóxicos ou pouco tóxicos em altas concentrações, como o ácido húmico (Chen *et al.*, 2019). De fato, o fotocatalisador não distingue entre contaminantes de alta e baixa toxicidade. Um fotocatalisador empregado no tratamento de águas residuais com diversas substâncias as presentes em altas concentrações, são degradadas de maneira eficaz, enquanto os contaminantes orgânicos altamente tóxicos em baixas concentrações tendem a não serem removidos com eficácia (Tian *et al.*, 2022).

Portanto, normalmente, a fotocatalise não demonstra seletividade evidente no tratamento de sistemas contaminantes mistos (Huang *et al.*, 2019). Assim, os contaminantes de alta concentração ocupam os sítios ativos e são degradados antes dos medicamentos. Além disso, esse processo prolongado poderia degradar componentes benéficos, como a fonte de carbono, também presentes na água, elevando a complexidade e o custo do tratamento de águas residuais (Canterella *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2017).

Entre as tentativas de superar essa limitação os MIPs podem ser combinados com diversos materiais, tais como óxidos metálicos, com o objetivo de criar novos materiais com diversas características e funções. Comparativamente aos fotocatalisadores convencionais, os catalisadores baseados em MIPs apresentam uma notável sinergia entre adsorção e fotocatalise, além de uma elevada seletividade em ambos os aspectos. Eles são favorecidos pelo reconhecimento preciso da adsorção e eletrocondutividade da camada impressa de carbono, além de uma fotocatalise melhorada. Somado a isso os fotocatalisadores baseados em MIPs diminuem o espaço entre bandas, o que pode encurtar o tempo de degradação e aprimorar a seletividade na qual a molécula de interesse pode ser diferenciada de seus equivalentes, particularmente em moléculas orgânicas (Bagheri *et al.*, 2021)

A combinação de MIPs com materiais condutores, tais como Ag, Cu, Au, Pd, Pt, Ag_3PO_4 , CuO , Cu_2O , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3VO_4 , pode não apenas potencializar a seletividade, mas também aprimorar a produção de elétrons e a transferência de elétrons. (Bagheri *et al.*, 2021). No que diz respeito a essa questão, a criação de catalisadores para a degradação seletiva de contaminantes específicos é essencial para minimizar o efeito adverso dos contaminantes em questão na segurança ambiental (Li *et al.*, 2023). Este progresso tecnológico aproveita o aumento da concentração local de contaminantes nas superfícies dos materiais, intensificando a interação entre contaminantes e radicais livres (Peng *et al.*, 2024).

A criação de locais de reconhecimento na superfície de catalisadores aumenta a seletividade para contaminantes específicos, mas também promove uma maior taxa de contato entre radicais livres e contaminantes. Essa combinação de polímeros impressos molecularmente com tecnologias avançadas de oxidação é eficaz para purificação de corpos d'água levemente contaminados (Li *et al.*, 2024). Em relação aos materiais convencionais, os materiais impressos molecularmente na superfície têm uma grande quantidade de locais de reconhecimento com alta afinidade de ligação, podendo alcançar uma boa seletividade e rápida adsorção (Qiu *et al.*, 2018).

Destaca-se que, nos processos fotocatalíticos que empregam esses materiais poliméricos porosos, os reagentes reais têm a capacidade de se deslocar e interagir dentro de seus canais e rede, graças às suas extensas áreas de superfície, formas regulares e tamanho de poro uniforme (Kotp; Kuo., 2024).

Liu *et al.* (2010) produziram filmes de TiO_2 impressos molecularmente na superfície de nanotubos de TiO_2 , o que resultou na criação de um novo catalisador composto de TiO_2 . Em relação ao TiO_2 NT não modificado por membrana molecularmente impressa, o TiO_2 NT modificado por membrana molecularmente impressa apresentou maior capacidade de adsorção para contaminantes de interesse e mostrou uma atividade fotocatalítica melhorada na degradação desses compostos.

Quatro fotocatalisadores de TiO_2 impressos molecularmente foram sintetizados por pesquisadores (Li *et al.*, 2023). MIP- TiO_2 /sulfadiazina (SD), MIP- TiO_2 /sulfametoxazol (SMX), MIP- TiO_2 /sulfamida (SN) e MIP- TiO_2 /anilina (AN). Cinco catalisadores apresentam diferentes níveis de seletividade em comparação aos antibióticos sulfonamida SD e SMX. Claramente, na presença de MIP- TiO_2 /SN e MIP- TiO_2 /AN, houve um aumento na produção de produtos de peso molecular reduzido, enquanto os

produtos intermediários mostraram uma tendência a mais reações de hidroxilação e oxidação.

Portanto, a combinação de polímeros impressos molecularmente com tecnologias de oxidação avançadas se mostra eficaz na purificação de corpos de água levemente poluídos. Isso destaca a necessidade de esclarecer mais a utilização da impressão molecular em várias tecnologias de oxidação. Assim, é urgente a necessidade de criar métodos e tecnologias mais eficazes para lidar com a questão atual da contaminação da água (Li *et al.*, 2024).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os materiais, reagentes e equipamentos, bem como a metodologia empregada.

5.1 REAGENTES, PADRÕES E SOLVENTES

- 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN) 97%, (Matrix Scientific®, Columbia, SC, EUA) utilizado como iniciador radicalar;
- Ácido Metacrílico (MAA) 99%, 0,94 g L⁻¹ (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado como monômero funcional;
- Acetonitrila (ACN) grau HPLC pureza 99,9% (Merck Co. Darmstadt, Alemanha) utilizado como solvente porogênico;
- Ácido acético (HAC) PA 85,5 % (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado na lavagem dos NIPs e MIPs;
- Etanol PA 99,5% (Êxodo Científica, Sumaré SP, Br) utilizado na síntese do dióxido de titânio e lavagem de todos os materiais;
- Etilenoglicol ≥ 99% (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado na síntese do CdS;
- Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) 98%, 1,051 g.mL⁻¹ (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado como ligante cruzado;
- Isopropóxido de titânio ≥ 99% (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA);
- Padrão de Fluoxetina (C₁₇H₁₈F₃NO) manipulado em farmácia local, na forma de cloridrato de fluoxetina, utilizado como molécula molde e para estudos de adsorção e fotocatalise;
- Sulfato de cádmio hidratado ≥ 98% (CdSO₄ . 8/3 H₂O) (Êxodo Científica, Sumaré SP, Br) utilizado na síntese do CdS;
- Tiouréia ≥ 99% (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado na síntese do CdS;
- Ureia ≥ 99,5 % (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado na síntese do CdS;
- A água utilizada em todo o trabalho foi ultrapura do tipo I Mili-Q Plus® (Milipore, Bedford, MA, EUA);

A solução de estoque de fluoxetina foi preparada na concentração de 1000 mg L^{-1} utilizando água como solvente; acondicionadas em frasco âmbar, revestido com papel alumínio e armazenadas à temperatura de $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Soluções intermediárias de fluoxetina foram preparadas a partir da solução estoque, com a utilização de água como solvente.

5.2 EQUIPAMENTOS

Para a síntese dos MIPs, NIPs, MIPHS, NIPHS e fotocatalisadores os seguintes equipamentos foram utilizados: banho ultrassônico, Ultraclear 1400A com aquecimento (UNIQUE, Indaiatuba, São Paulo); Sistema assistido por micro-ondas, modelo MARS6, 220 V, 60 Hz (CEM®, Matthews. EUA) com uma frequência de microondas de 2450 MHz e potência ajustável de 10 a 1800 W; tubos fechados de PFA de 75 mL (modelo MARSXpress).

Todas as vezes que se fez necessário o uso de água, tanto para o preparo de soluções, quanto para lavagem, a água utilizada foi a ultrapura do tipo I Mili-Q Plus® (Milipore, Bedford, MA, EUA)

Para secagem foi utilizada estufa de secagem e esterilização Olidef cz (Olidef cz®, Ribeirão Preto, SP, BR).

Para a dispersão do sulfato de cádmio em etilenoglicol foi utilizado a Sonda ultrassom PLEXIGLAS UP 400S REOTerm (REOTerm, Rio de Janeiro, RJ, Brasil).

Nos processos de limpeza dos MIPs foram utilizados: agitador magnético, Modelo AA-1840 com aquecimento Gehaka (Gehaka, São Paulo, SP) e banho ultrassônico Ultraclear 700 (UNIQUE, Indaiatuba, São Paulo), Centrífuga Daiki modelo DT-20000.

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em uma placa de Petri de diâmetro interno de (9.5 cm) e 1.5cm de altura e colocados em um reator de madeira de dimensões internas de 47 cm (comprimento) x 30 cm (largura) x 28 cm (altura) e 23 cm de altura entre a lâmpada e a solução a ser irradiada para ambos estudos de adsorção e fotodegradação foram utilizados solução de 10 mgL^{-1} de FLX sendo retiradas alíquotas para cada tempo estudado. Para o ensaio UV, o reator UV também consistia em 2 lâmpadas Philips de mercúrio de baixa pressão TUV 15 W/G15T8 (Amsterdã, Holanda), longa vida, UV-C ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$), 1 cooler axial AC FAN Modelo FZY8038 MBL (Shanghai, China). E para o ensaio com fotodegradação por luz visível, o reator foi utilizado 4 lâmpadas fluorescente tubular T8 15w 45 cm 5000K (Varginha, Brasil).

As amostras foram analisadas em HPLC 1220 Infinity, Detector UV-Vis, coluna C18, Poroshel. A fase móvel empregada em sistema gradiente foi com metanol (MEOH)/ácido fórmico (AF) 0,001% (v v⁻¹): 0 min (85% AF/15%ACN), 2 min: (80%AF/20%MEOH), 4 min: (60% AF/40% MEOH), 6 min: (40% AF/60%MEOH), 8 min: (10% AF/90% MEOH), 9 min: (10 % AF/90% MEOH), 10 min: (60% AF/40% MEOH), 12 min: (85% AF/15% MEOH), 15 min: (85% AF/15% MEOH), fluxo de 1,0 mL min⁻¹, 40°C e detecção em 224 nm. O tempo de retenção para o paracetamol foi de 6,2min, 9,41 min para a fluoxetina e 12,3min para o diclofenaco. As figuras de méritos obtidas foram LOD = 0,284 mg L⁻¹, LOQ = 0,854 mg L⁻¹ e R² = 0,999 para a curva de calibração de 1,0 a 10 mg L⁻¹ para a FLX, LOD = 0,197 mg L⁻¹, LOQ = 0,59 mg L⁻¹ e R² = 0,999 para a curva de calibração de 1,0 a 10 mg L⁻¹ para o paracetamol e LOD = 0,26 mg L⁻¹, LOQ = 0,78 mg L⁻¹ e R² = 0,999 para a curva de calibração de 1,0 a 10 mg L⁻¹ para o diclofenaco. Os resultados foram expressos como porcentagem de remoção da FLX, calculada a partir da área do cromatograma convertida em concentração pela equação da reta FLX ($\mu\text{g L}^{-1}$) = (area - 0,78774) /0,04091 para faixa de contração de 1 a 10 mg L⁻¹ e FLX ($\mu\text{g L}^{-1}$) = (area + 16,87069) /0,05354 para 0,1 a 10 mg L⁻¹.

Os produtos de transformação (TP) gerados a partir da degradação de FLX por luz visível (irradiado por 5 a 60 min) foram identificados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa LC MS Shimadzu 2050 C Mass Single Quadrupole. As condições cromatográficas utilizadas para a separação são: fase móvel constituída por solução aquosa de ácido fórmico a 0,001% (v /v) (A) e acetonitrila (B), sendo o gradiente de eluição: coluna C18, Poroshel. A fase móvel empregada em sistema gradiente foi com metanol (MEOH)/ácido fórmico (AF) 0,001% (v v⁻¹): 0 min (85% AF/15%ACN), 2 min: (80%AF/20%MEOH), 4 min: (60% AF/40% MEOH), 6 min: (40% AF/60%MEOH), 8 min: (10% AF/90% MEOH), 9 min: (10 % AF/90% MEOH), 10 min: (60% AF/40% MEOH), 12 min: (85% AF/15% MEOH), 15 min: (85% AF/15% MEOH) em fluxo de 0,4 mL min⁻¹. Os espectros de massa foram obtidos em modo de electrospray, modo positivo (TIC Scan Frag = 175 V) no intervalo m/z 100 - 1.000 nas condições operacionais otimizadas: nebulizador 45,0 PSIG, fluxo de gás 10,0 L min⁻¹, com aquecimento a 325°C e capilar á 3.500 V.

5.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE MATERIAIS

Nessa seção serão abordados todos os métodos utilizados no projeto, para produção, preparo e aplicação dos fotocatalisadores e polímeros de impressão molecular sintetizados

5.3.1 Síntese de Sulfeto cádmio (CdS)

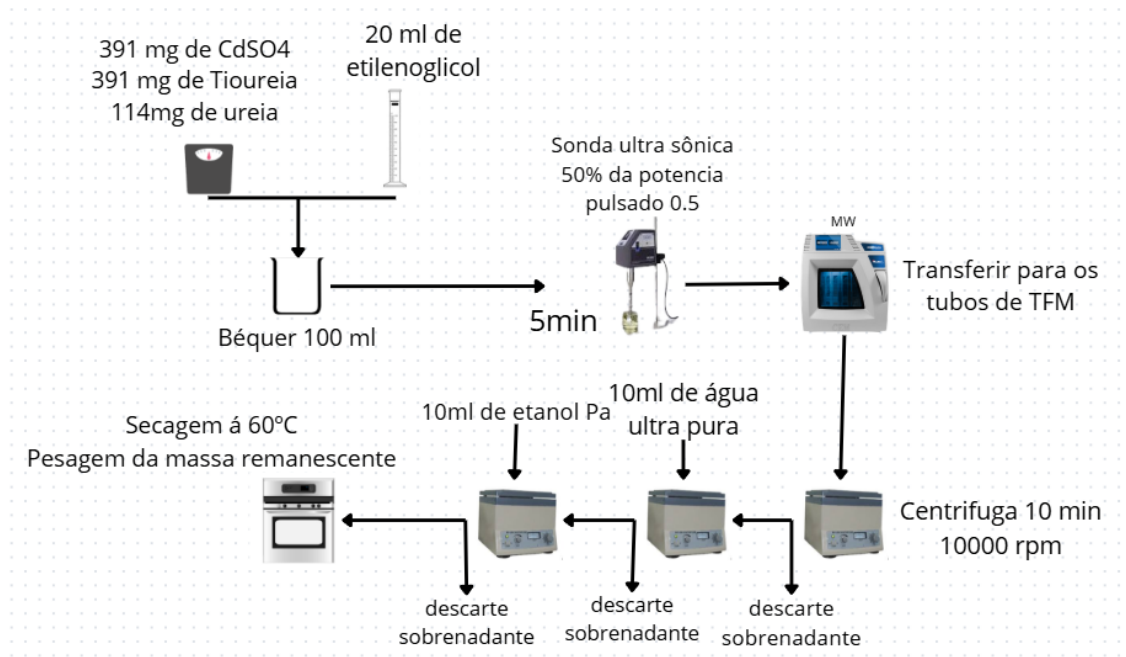
No processo de síntese do sulfeto de cádmio CdS, foram pesados 391 mg de sulfato de cádmio, 391 mg de tioureia e 114 mg de ureia em um béquer de 100 mL. Em seguida 20 mL de etilenoglicol foi adicionado ao béquer junto aos reagentes e a mistura sonicada, com a sonda ultrassônica, na potência de 50% e modo pulsado de 0,5 por 5 min para que ocorra a dispersão dos reagentes no solvente. A mistura foi então transferida para os tubos de PFA, com volume máximo de 75 mL. Por fim, os tubos foram selados, levados ao aparelho de micro-ondas e aplicado o programa de aquecimento mostrados na tabela 2. A metodologia descrita acima está representada graficamente na figura 14 descrita como o fluxograma do processo de síntese do CdS. Não sendo aplicado tratamento térmico a nenhuma das amostras após o processo de secagem.

Tabela 2 – Programa de aquecimento Micro-ondas síntese CdS

Potência de Rampa (W)	Tempo de Rampa (min)	Potência de permanência (W)	Tempo de permanência (min)	Temperatura alvo (°C)
900	5	300	40	110

Fonte: do autor (2026).

Figura 14 – Fluxograma do processo de síntese do CdS



Fonte: do autor (2026).

5.3.2 Síntese de Dióxido de Titânio (TiO_2)

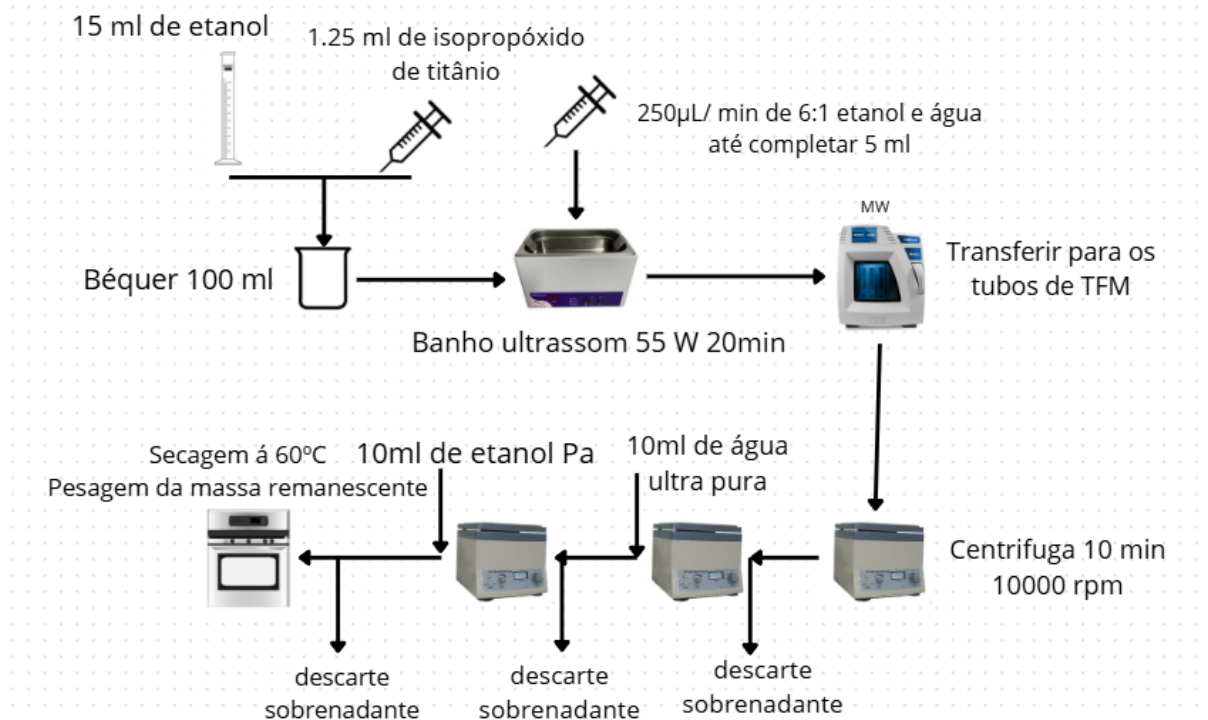
No processo de síntese do TiO_2 , em um béquer foi adicionando 15 mL de etanol e 1,25 mL de isopropóxido de titânio e foi levado ao banho de ultrassom, e a cada 1 min foi adicionado 250 μ l da solução de etanol:água 6:1 para promover a hidrólise do isopropóxido de titânio até que se completasse a adição de 5 mL o que levou 20 min. Finalizado o processo de adição dos reagentes, o conteúdo do béquer foi transferido para os tubos de PFA, com volume máximo de 75 mL. Por fim, os tubos foram selados e levados ao aparelho de micro-ondas. Sob o programa de aquecimento mostrados e nas condições na tabela 3 o processo de síntese foi realizado. O fluxograma do processo de síntese do TiO_2 está descrito na figura 15.

Tabela 3 – Programa de aquecimento Microondas síntese TiO_2

Potência de Rampa (W)	Tempo de Rampa (min)	Potência de permanência (W)	Tempo de permanência (min)	Temperatura (°C)
700	5	200	45	90

Fonte: do autor (2026).

Figura 15 – Fluxograma do processo de síntese do TiO_2



Fonte: do autor (2026).

5.3.3 Síntese da heteroestrutura de (CdS/TiO₂)

No processo de síntese da heteroestrutura CdS/TiO₂, se procedeu exatamente como descrito na seção 5.3.2 com o diferencial da adição de 138 mg do CdS sintetizado conforme o procedimento descrito na seção 5.3.1, para atingir a proporção 1:1 m/m de Ti:Cd, juntamente com o isopropóxido de titânio na etapa inicial.

5.3.4 Síntese da heteroestrutura de (TiO₂/CdS)

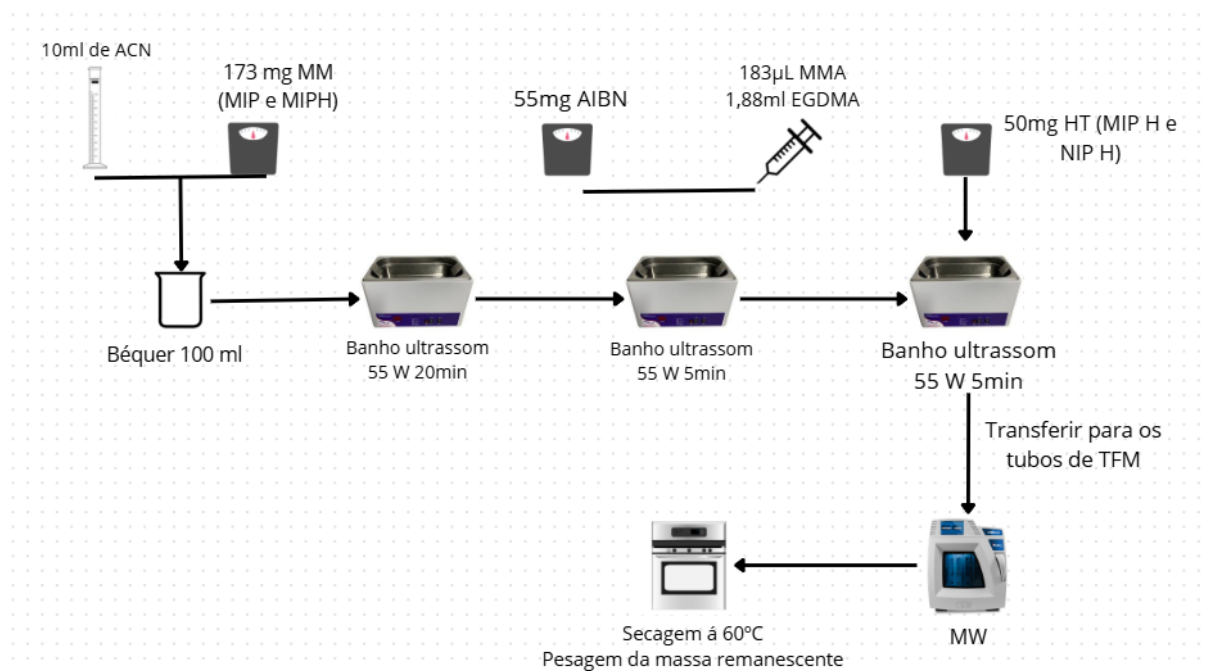
No processo de síntese da heteroestrutura TiO₂/CdS, se procedeu exatamente como descrito na seção 5.3.1 com o diferencial da adição de 355 mg do TiO₂ sintetizado conforme o procedimento descrito na seção 5.3.2, para atingir a proporção 1:1 m/m de Ti:Cd, na etapa inicial com os demais reagentes sólidos.

5.3.5 Síntese dos polímeros de impressão molecular

Em todos os processos o mesmo conjunto de tubos de PFA, com volume máximo de 75 mL, foi utilizado. No processo de síntese dos MIPs, um volume de 10 mL do solvente porogênico (acetonitrila) e 173 mg da molécula modelo (fluoxetina) foram adicionados ao tubo. Para a síntese do NIP (polímero de impressão sem a molécula modelo) foi utilizado um tubo de PFA contendo o mesmo volume de solvente (10 mL), porém sem a molécula molde. Ambos os tubos foram submetidos à sonificação em banho ultrassom por um período de 20 min. Após a sonificação foi adicionado 55 mg de AIBN (iniciador radicalar), 183 μ L de ácido metacrílico (monômero funcional) e 1,88 mL de etilenoglicol dimetacrilato (ligante cruzado) em ambos os tubos (MIPs e NIPs); dessa forma trabalhando na proporção 1:4:20 de molécula molde:monômero funcional:ligante cruzado. Para os materiais denominados MIPH I e NIPH II todas as etapas anteriores foram seguidas com o diferencial de um adicional de 50 mg da heteroestrutura CdS e TiO₂ produzida pelo procedimento anteriormente descrito na seção 5.3.3. Visando a retirada do gás oxigênio do meio reacional, para evitar reações paralelas, os tubos de MIP, MIP H, NIP, NIP H foram sonicados por um período de aproximadamente 5 min e, por fim, os tubos foram selados e levados ao aparelho de micro-ondas. O método de síntese dos polímeros de impressão molecular foi representado de maneira gráfica na figura 16.

Os estudos visou avaliar no processo de síntese do programa de aquecimento o tempo de rampa de aquecimento, durante a aplicação da energia micro-ondas para avaliação da incorporação da heteroestrutura de CdS/TiO₂ à matriz polimérica. Após o procedimento de síntese, os frascos foram abertos, na capela, e o material foi coletado e transferido para um vidro relógio. Vale ressaltar que em todas as configurações de síntese não houve a presença de sobrenadante, ou seja, o produto não apresentou parcela líquida significativa, exceto por uma umidade aparente. Os polímeros foram levados à estufa e foi utilizado o processo de secagem dos fotocatalisadores descrito anteriormente.

Figura 16 – Fluxograma do processo de síntese dos MIPs NIPs



Fonte: do autor (2026).

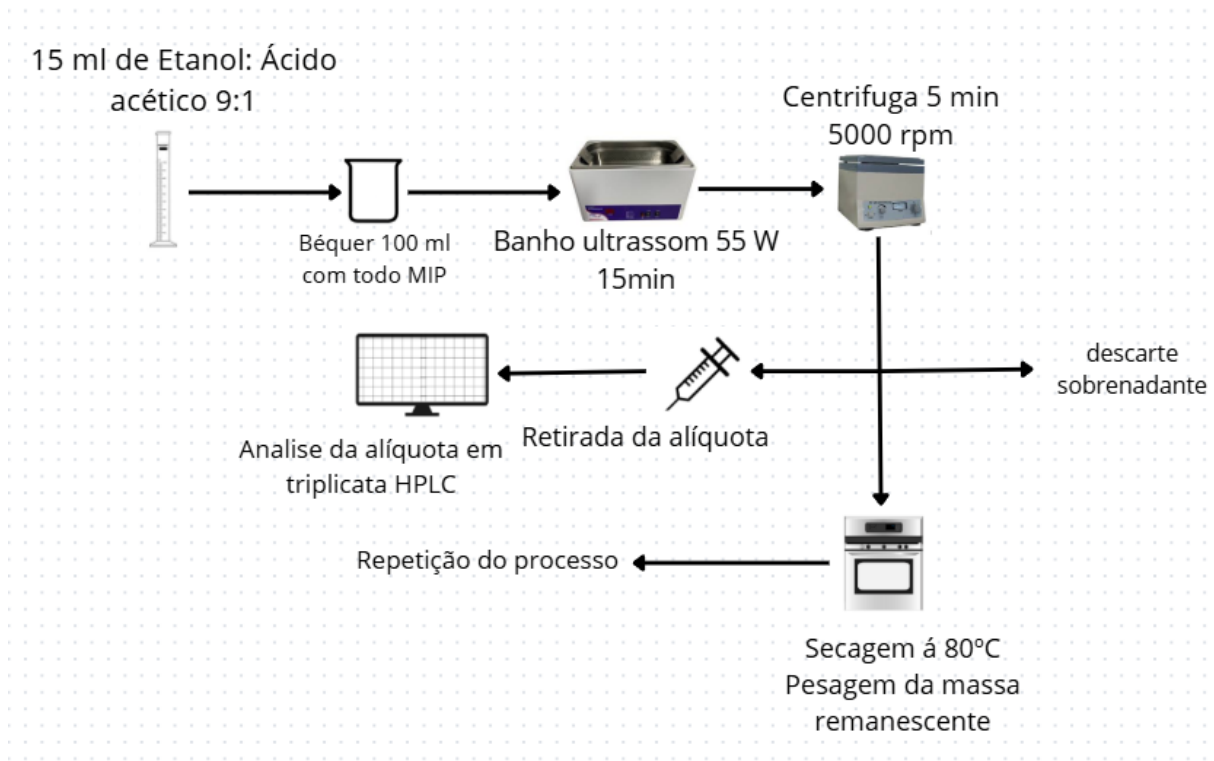
5.3.6 Limpeza dos MIP; NIP; NIP/HT; MIP/HT / retirada da molécula molde e resto de reagentes

A solução extratora utilizada para a limpeza dos polímeros foi a mistura ácido acético/metanol em uma proporção de 1:9 V/V. Nesse processo busca-se tanto a retirada da fluoxetina (molécula molde) do MIP, quanto de reagentes não convertidos no processo de polimerização.

O procedimento utilizado para a limpeza dos MIPs e NIPs foram os mesmos, diferenciando-se apenas na quantidade de repetições. Todo o material sintetizado foi disposto em um béquer de 100 mL contendo 25 mL da solução extratora e levado para sonificação por 15 min. Todo o conteúdo foi centrifugado e então foi retirada uma alíquota (2 mL) e filtrado em filtro 0,22 µm para análise no HPLC. Após a centrifugação a solução extratora foi descartada e a amostra lavada e posteriormente seca na estufa (60 °C). O processo é mostrado na figura 17 e foi repetido até que o sinal de fluoxetina e dos outros reagentes fosse desprezível ou inexistente no cromatograma obtido. A fluoxetina foi monitorada conforme descrito na seção 5.2, no tempo de retenção de 9,44 min. Após o estudo foi necessário 8 ciclos de limpeza para todos os MIPs e 2 para os NIPs. A solução

extratora foi analisada previamente para confirmar que a mesma não possuía nenhuma substância com tempos de retenção iguais ao da substância alvo.

Figura 17 – Fluxograma do processo de lavagem do MIPs NIPs



Fonte: do autor (2026).

5.3.7 Procedimento de lavagem dos fotocatalisadores

Após o procedimento de síntese do fotocatalisados, os frascos foram abertos, na capela, e o material foi coletado e transferido para um tubo de 15 mL, centrifugado a 10000 rpm por 10 min, descartando o sobrenadante, e adicionando 10 mL de água ultrapura. Os frascos foram agitados com um agitador vortex, centrifugados (10000 rpm) por 10 min e o mesmo procedimento de lavagem citado anterior utilizando água se repetiu utilizando etanol, para remover os resíduos da síntese. Os conteúdos dos tubos foram levados à estufa em temperatura de 60 °C durante 24 horas e o material foi retirado da estufa e armazenado em frascos de 2 mL à temperatura ambiente.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

As caracterizações dos materiais foram realizadas por meio dos equipamentos:

5.4.1 Espectroscopia região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Análise por espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por meio do espectrômetro Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific) equipado com o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR) de diamante monolítico de reflectância única e dispositivo de alta pressão no intervalo de leitura de 400 a 4000 cm^{-1} , com média de 64 varreduras. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos - (LACFaR), localizado na Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG. As amostras foram caracterizadas após a secagem em estufa 80°C e a quantidade de material utilizado foi o necessário para o recobrimento do sensor óptico;

5.4.2 Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC)

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetrias exploratórias diferenciais (DSC) foram conduzidas simultaneamente pela utilização do equipamento STA 449 F3 Jupiter (Netzsch®, Selb, Alemanha) com a utilização de aproximadamente 12 mg do material seco em estufa a temperatura de 80 °C. Na faixa de temperatura de 80°C a 1000°C, em atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mlmin^{-1} a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} .

5.4.3 Área superficial por meio do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Análise de diâmetro de poros e área superficial foram realizadas com analisador de área superficial Gemini VII 2390 (Micrometics Instruments Co., Norcross, GA, EUA), utilizando-se de Nitrogênio como gás adsortivo. As amostras foram secas previamente em estufa na temperatura de 80 °C para a retirada de qualquer umidade residual. A massa utilizada para as caracterizações foi de aproximadamente 285 mg para os polímeros. Os valores de área superficial foram obtidos com dez diferentes pontos obtidos até a pressão relativa de 0,30 P/P_0^{-1} . Antes das análises as amostras foram previamente tratadas pela evacuação em temperatura de 140 °C por um tempo de 24 horas.

5.4.4 Difração de Raio - X de pó (DRX)

A caracterização estrutural dos materiais e fases cristalinas foi analisada por difração de raios X (DRX), empregando o equipamento XRD-6000, Shimadzu® (radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)). Os parâmetros operacionais para as medidas foram: tensão de operação de 30 kV. Para identificação das fases formadas no produto de síntese foi utilizado a corrente de 30 mA, faixa angular de varredura de 15° a 90° (intervalo de 2θ) e velocidade de 0,01 grau utilizando o *Software Seach match*, que possibilita a comparação entre os difratogramas das amostras sintetizadas, com padrões para cada fase de cristalização. O tamanho dos cristalitos foi calculado pelo método de Scherrer que é baseada na Equação 1, mostrada na sequência.

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

A equação relaciona o alargamento do pico de difração (θ) com o tamanho do cristalito (D) e a largura da metade da altura do pico (β). A constante de Scherrer (K) sofre pequena variação de acordo com o tamanho do cristalino, por convenção o valor utilizado é 0,91, e λ é o comprimento de onda e depende dos raios - X (HOLDER; SCHAAK, 2019).

5.4.5 Espectrometria de reflectância difusa UV-Vis (DRS)

As propriedades ópticas dos materiais e o *band gap* foram obtidas após análises de reflectância difusa usando o espectrômetro Cary 7000, Agilent, acoplado a esfera de reflectância difusa especular (DRS) com intervalo de medida de 200 a 800 nm. Para o cálculo de *band gap*, foi empregado o método proposto por Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK-AUSSIG, 1931). Uma reta tangente à inflexão do gráfico, em função da energia de *band gap*, foi traçada e o ponto em que essa reta tangente cruza o eixo X do gráfico foi estimado como sendo o valor dessa energia de *band gap* conforme consta nas Equações 2, 3, 4 e 5 abaixo com a equação 3 sendo para *band gap* indireto e a equação 4 para o *band gap* direto (ESCOBEDO MORALES *et al.*, 2019).

$$R_{\infty} = R_a/R_p \quad (2)$$

$$F(R_{\infty}) = K/S = (1 - R_{\infty})^2/2R_{\infty} \quad (3)$$

$$F(R_{\infty}) = K/S = (1 - R_{\infty})^{1/2}/2R_{\infty} \quad (4)$$

$$F(R_{\infty})hv = C(hv - E)^n \quad (5)$$

A reflectância da amostra, cuja espessura é considerada “infinita”, de forma a não haver contribuição do material de suporte uma vez que espessuras menores que 2 mm são suficientes para evitar contribuição do material de suporte, é dada por R_{∞} . Os coeficientes de absorção e espalhamento são K e S , respectivamente e C é uma constante de proporcionalidade. Portanto, R_{∞} é a razão entre a reflectância da amostra (R_a) e a reflectância tida como padrão (R_p) (ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019).

5.4.6 Microscopia de Varredura Eletrônica com emissão de campo acoplada a espectrometria de raios X por Dispersão em Energia (MEV-FEG/EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV/FEG) foi utilizada para a análise ultraestrutural. As amostras foram revestidas com ouro por pulverização catódica (Denton Vacuum - Desk V) com uma camada de 10 nm. As amostras revestidas foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN-MIRA4 FEG) equipado com um detector de elétrons secundários Everhart-Thornley, um detector de elétrons secundários no feixe e um detector de elétrons retroespalhados de baixa energia a 10 e 20 kV. A espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foi realizada utilizando um detector de raios X SDD (Ultim Max 100 - Oxford Instruments) para aquisição de espectros e mapas de composição. Todos os dados de EDS foram adquiridos com tensão de aceleração de 20 keV. As imagens e análises foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Alfenas.

5.5 ESTUDOS ADSORTIVOS EM AMOSTRA SINTÉTICA

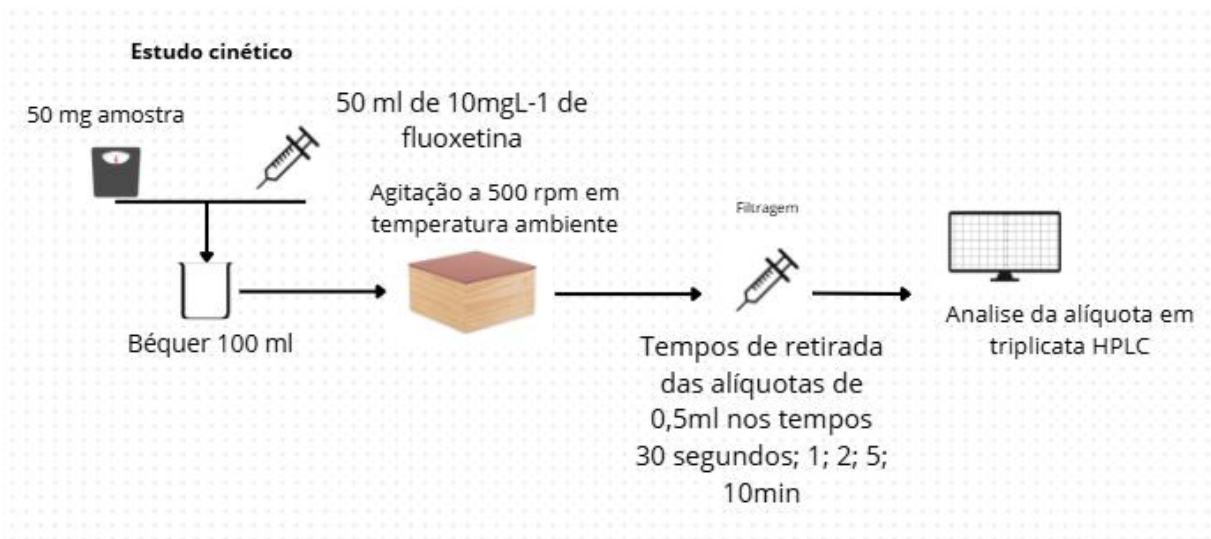
5.5.1 Ensaio cinético dos materiais sintetizados

Os experimentos foram conduzidos com o preparo inicial de uma solução de 50 mL com concentração de 10 mg L⁻¹ de fluoxetina. Em seguida foi adicionado 50 mg das amostras previamente submetidas a etapa de limpeza da molécula molde. Para todas as amostras de MIPs, MIPhs e Heteroestruturas. O estudo foi conduzido por 10 min, valor definido arbitrariamente para os primeiros estudos. Durante esse período, alíquotas foram

coletadas nos tempos: 30 seg; 1; 2; 5 e 10 min e analisadas em triplicata no HPLC (método descrito na seção 5.2.).

Os estudos de adsorção foram realizados sob agitação por meio de um agitador magnético com velocidade de agitação constante de 500 rpm a temperatura ambiente. Para a retirada da alíquota a agitação não foi pausada e a amostra foi filtrada com o auxílio de um filtro hidrofóbico de PTFE com 0,22 μm de tamanho de poro. Um fluxograma do processo pode ser observado na figura 18.

Figura 18 – Fluxograma do estudo cinético



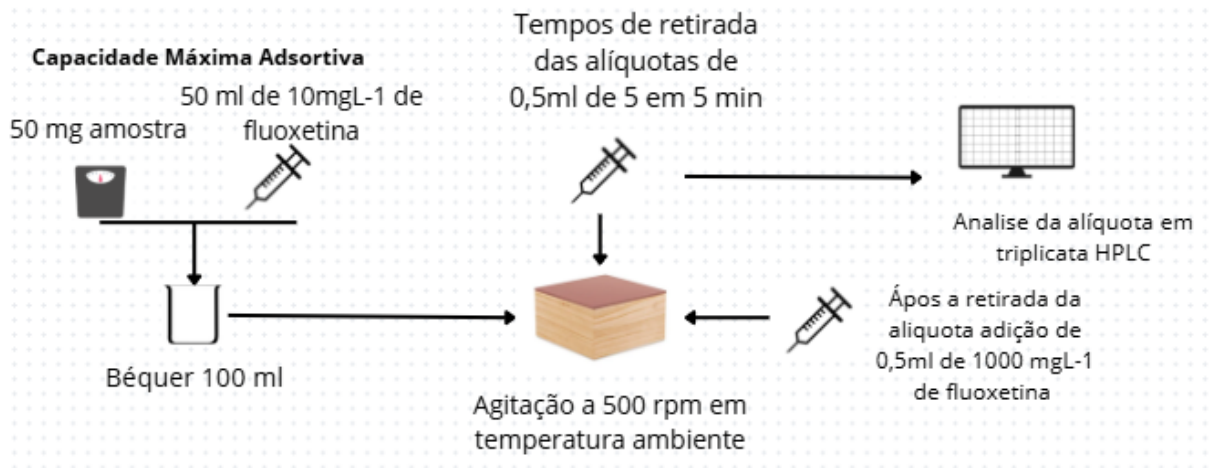
Fonte: do autor (2026).

5.5.2 Capacidade adsortiva dos materiais sintetizados

Buscando determinar a quantidade máxima de fluoxetina que cada um dos MIPs seria capaz de adsorver foram realizados novos ensaios de adsorção. Nesse estudo foi utilizado 50 mg de amostra e uma solução inicial de fluoxetina com concentração de 10 mg L⁻¹ e volume 50 mL em um béquer de 100 mL, sob agitação magnética a 500 rpm, a temperatura ambiente. Após 5 min de agitação, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL para análise cromatográfica com a agitação pausada e adicionou-se 0,5 mL de uma solução de fluoxetina (1000 mg L⁻¹ - valor calculado para que a concentração da nova solução obtivesse concentração 10 mg L⁻¹ no meio reacional). Esse procedimento foi repetido até que não houvesse mais adsorção da fluoxetina pelo material. Para a retirada da alíquota a ocorreu pausa na agitação e foi filtrada com o auxílio de um filtro hidrofóbico de PTFE

com 0,22 μm de tamanho de poro. Todas as leituras no HPLC foram feitas em triplicata. O procedimento está demonstrado no fluxograma da figura 19.

Figura 19 – Fluxograma da capacidade máxima adsortiva



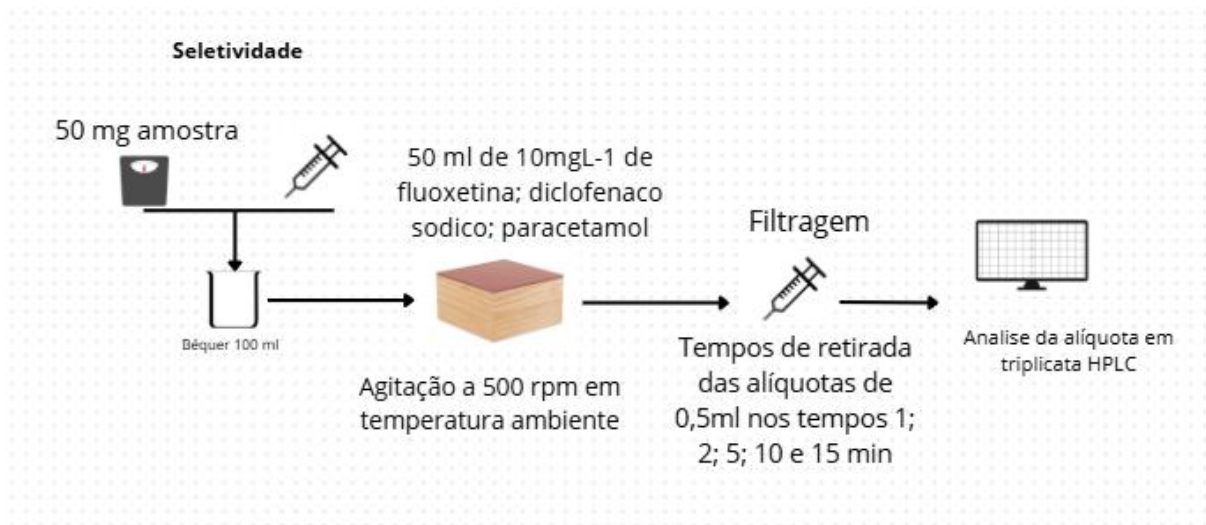
Fonte: do autor (2026).

5.5.3 Seletividade dos materiais sintetizados

Os estudos de seletividade foram conduzidos utilizando três fármacos: fluoxetina, diclofenaco sódico e paracetamol. Foram escolhidas três classes diferentes de fármacos, porém que fossem comumente e amplamente utilizados. Foram preparadas uma solução única com concentração de 10 mg L⁻¹ de cada fármaco. Foram utilizados 50 mL da solução contendo os três fármacos e 50 mg de todas as amostras de MIPs, MIPhs e Heteroestruturas para o ensaio. Os experimentos foram realizados em béqueres de 100 mL, sob agitação magnética a 500 rpm e a temperatura ambiente. Aliquotas foram retiradas nos tempos de 1; 2; 5; 10; 15 min com a agitação ligada e foram analisadas em triplicata no HPLC. Para a retirada da alíquota a agitação não foi pausada e a amostra foi filtrada com o auxílio de um filtro hidrofóbico de PTFE com 0,22 μm de tamanho de poro. Após a realização dos estudos de seletividade as amostras foram centrifugadas (5000 rpm) por 5 min para recuperação dos materiais e levados à estufa. Em seguida foram submetidos a uma etapa de secagem, à temperatura constante de 60 °C, de maneira a remover toda a umidade contida nos materiais. O processo adotado para a dessorção da fluoxetina presente nos materiais sintetizados foi realizado em duas etapas, sendo a primeira feita com 30 mL de água ultrapura, e que ao final os materiais foram centrifugados, novamente, e secos conforme descrito (60 °C). Uma segunda dessorção, utilizando 20 ml de metanol, foi estudada. Em ambas as etapas os materiais foram submetidos a agitação magnética

(500 rpm) em béquer de 100 mL, retirando alíquotas nos tempos de 1; 2; 5; 10 min, sem que houvesse pausa na agitação. Para a retirada da alíquota a agitação não foi pausada e o material sintetizado foi filtrada com o auxílio de um filtro hidrofóbico de PTFE com 0,22 μm de tamanho de poro. Todas as leituras no HPLC foram feitas em triplicata utilizando o método descrito na seção 5.2. O procedimento está exibido no fluxograma da figura 20.

Figura 20 – Fluxograma do estudo de seletividade



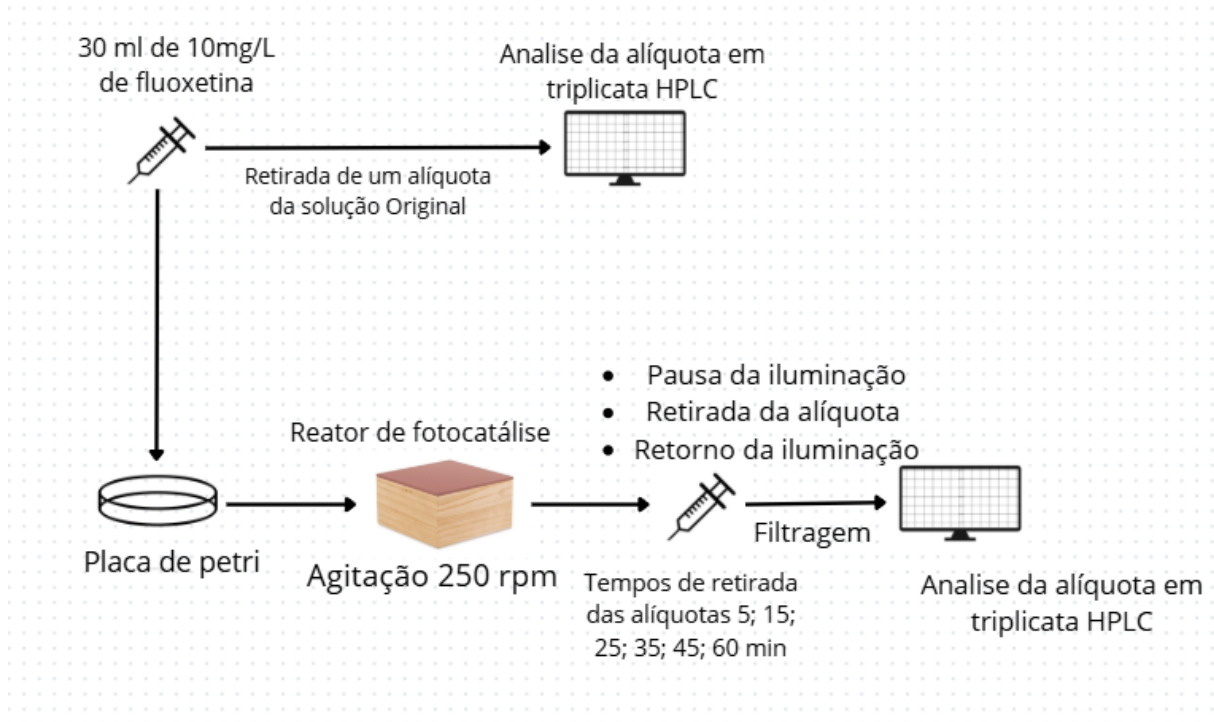
Fonte: do autor (2026).

5.6 ESTUDOS DE FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE EM AMOSTRAS SINTÉTICAS

5.6.1 Fotólise

Os experimentos foram conduzidos com o preparo de uma solução de de 10 mg L^{-1} de fluoxetina. Essa solução foi analisada por HPLC e em seguida 30 mL dessa solução (10 mg L^{-1}) foi submetida a estudo fotolítico por até 60 min, como controle do processo de fotocatalise no reator UV. O estudo ocorreu sob agitação com velocidade de agitação constante (250 rpm) e ação da energia ultravioleta. Alíquotas de 1 mL foram coletadas nos tempos: 5; 15; 25; 35; 45 e 60 min e analisadas por HPLC em triplicata empregando as condições descritas na seção 5.2. O processo empregado na aplicação dos matérias na região do UV é mostrado na figura 21.

Figura 21 – Fluxograma do estudo da fotólise



Fonte: do autor (2026).

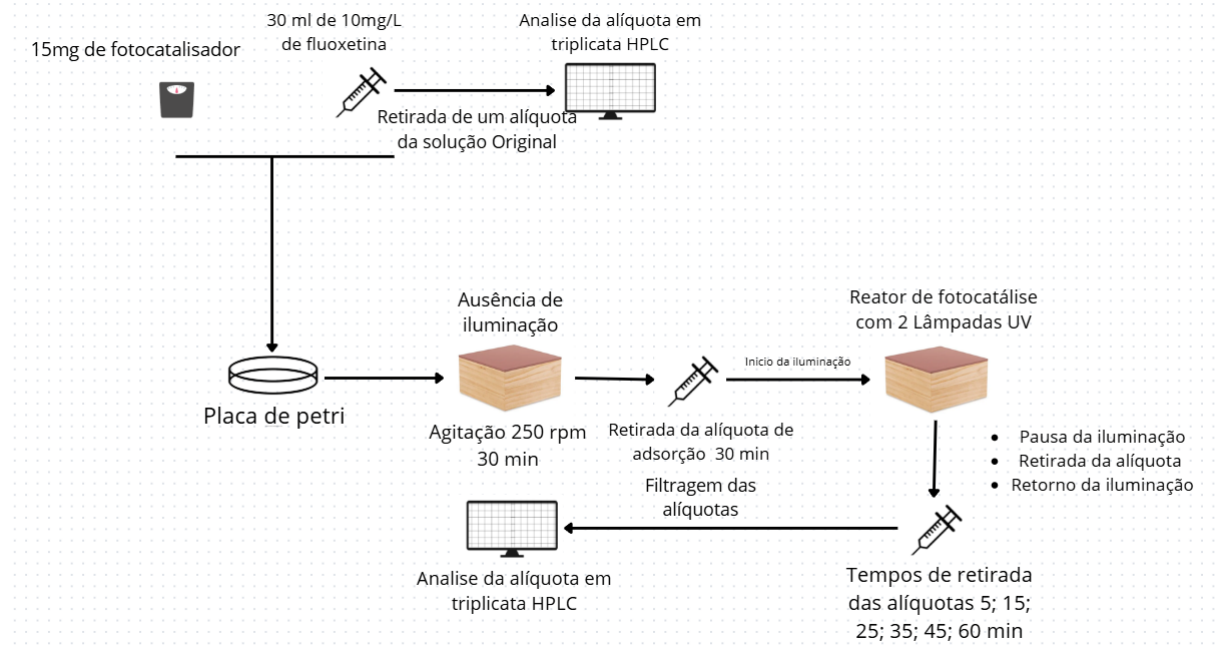
5.6.2 Fotocatálise UV e Visível em amostras sintéticas

Os experimentos foram conduzidos como descrito na seção 5.5.1 com a adição de 15 mg dos materiais descritos na tabela 7 após seus respectivos processos de lavagem. O estudo foi conduzido por 90 min (30 min de adsorção e 60 min de fotocatalise).

O estudo ocorreu em duas etapas: a primeira etapa a solução juntamente com o fotocatalisador foram mantidos sob agitação constante de 250 rpm durante 30 min sem a presença de luz para a adsorção do analito. Ao final desse tempo uma alíquota de 1 mL foi retirada e a amostra foi filtrada, com o auxílio de um filtro de PTFE com 0,22 μm de tamanho de poro, e analisada por HPLC em triplicata conforme método descrito na seção 5.2. Em seguida, a iluminação foi acionada e alíquotas de 1 mL foram coletadas nos tempos: 5; 15; 25; 35; 45 e 60 min, filtrados e analisados como descrito acima para o

estudo sem luz. O processo desenvolvido e o método de aplicação nas amostras está representado na figura 22.

Figura 22 – Fluxograma do estudo da fotocatalise



Fonte: do autor (2026).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 AMOSTRAS PRODUZIDAS

Na tabela 4 estão apresentados as amostras produzidas e condições de síntese utilizadas de MIP, MIPH, NIP e NIPH, bem como a nomenclatura adotada para cada uma delas.

Tabela 4 – Programas de aquecimento do micro-ondas para síntese dos polímeros de impressão molecular

Nomenclatura adotada	Potência de Rampa (W)	Tempo de Rampa (min)	Potência de permanência(W)	Tempo de permanência(min)	Massa de fotocatalisador adicionada
MIP	400	2,5	100	25	
MIPH I	400	2,5	100	25	50 mg de CdS/TiO ₂
MIPH II	400	2,5	100	25	50 mg de TiO ₂ /CdS
MIPH III	400	2,5	100	25	150 mg de CdS/TiO ₂
MIPH IV	400	5	100	25	50 mg de CdS/TiO ₂
MIPH V	400	5	100	25	150 mg de CdS/TiO ₂
NIP	400	2,5	100	25	
NIPH I	400	2,5	80	25	50 mg de CdS/TiO ₂
NIPH II	400	2,5	100	25	50 mg de CdS/TiO ₂
NIPH III	600	2,5	100	25	50 mg de CdS/TiO ₂
NIPH IV	600	2,5	100	50	50 mg de CdS/TiO ₂
NIPH V	600	2,5	120	25	50 mg de CdS/TiO ₂

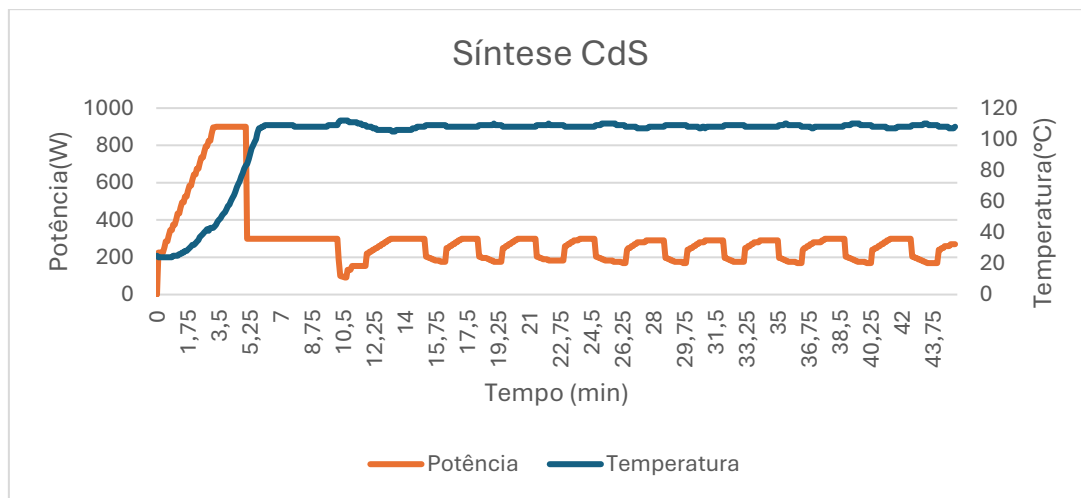
Fonte: do autor (2026).

6.2 EMPREGO DE ENERGIA MICRO-ONDAS PARA A SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES, MIPS E NIPS

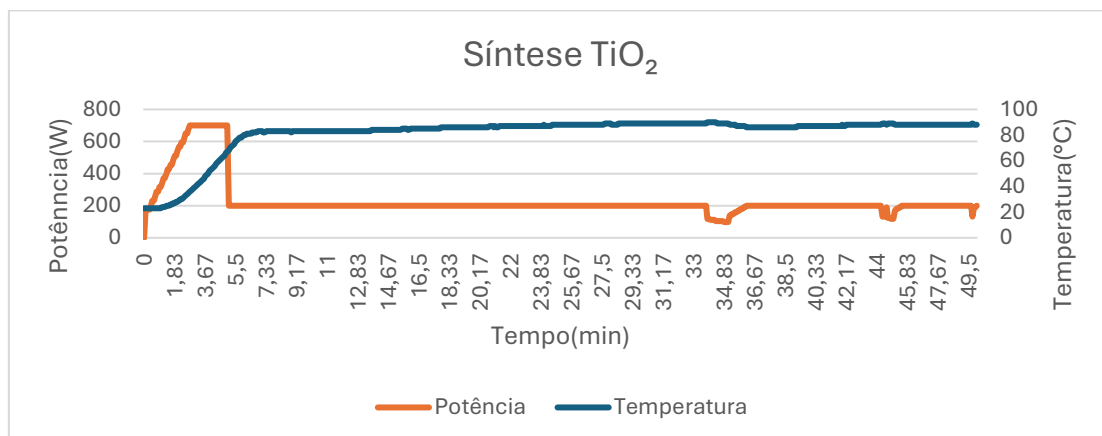
Avaliando as características energéticas dos sistemas e o comportamento da temperatura em função da potência, sempre respeitando uma temperatura limite de 110 °C para a síntese do CdS e 90 °C para a síntese do TiO₂.

Os programas de aquecimento, após os testes de potência e temperatura para os solventes, foram utilizados para a síntese dos quatro diferentes fotocatalisadores produzidos estão descritos nas tabelas 3 e 4. Em todas as quatro sínteses propostas foram formados os materiais semicondutores e as condições de potência de micro-ondas aplicada e temperatura estão representadas na figura 23.

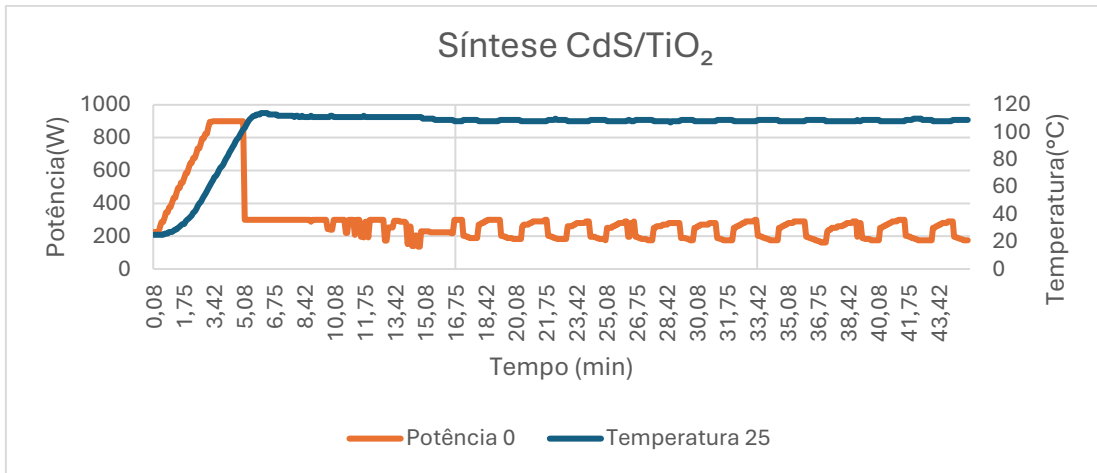
Figura 23 – Controle de temperatura e potência em função do tempo para as sínteses assistido em micro-ondas para os fotocatalisadores CdS, TiO₂, CdS/TiO₂, TiO₂/CdS



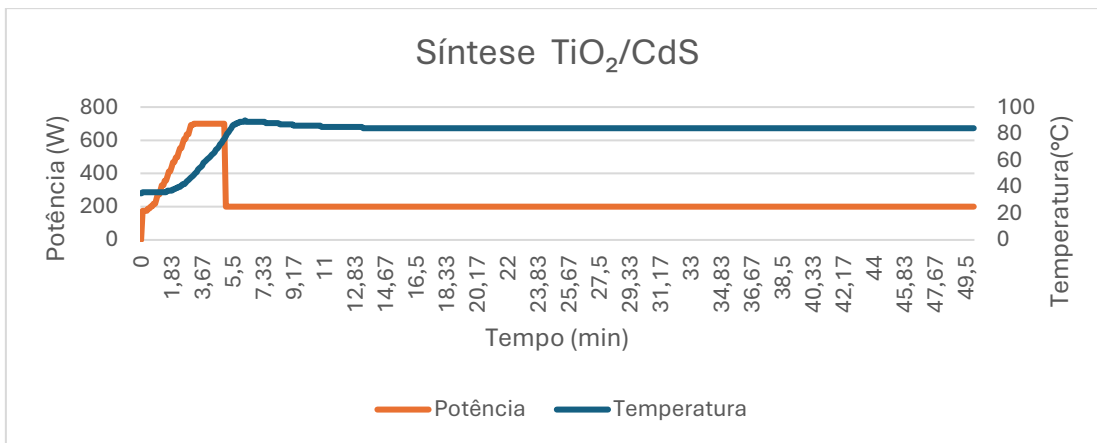
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: do autor (2026).

A energia micro-ondas promove a movimentação de íons e moléculas com momento dipolar, possivelmente, favorecendo o processo de nucleação e o seu desligamento pode ocasionar um crescimento irregular da cadeia polimérica ou piorar reprodutibilidade do processo (Wiesbrock; Hoogenboom; Schubert, 2004). Acerca da temperatura, o fator que rege a conversão da energia micro-ondas em energia térmica é o fator de dissipação do meio reacional, sendo esse uma razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica (FLORES, 2014). Levando em consideração o baixo volume utilizado dos outros reagentes para a síntese do polímero, é possível associar a etilenoglicol (20 mL), o etanol (15 mL) e a água (5 mL) como os principais influenciadores na temperatura do sistema. É conhecido que os fatores de dissipação do etilenoglicol, da água e do etanol são: 1,350 e 0,123 0,941 (adimensionais), respectivamente, e que quanto mais alto esse valor, maior é a conversão da energia micro-ondas em energia térmica (Kappe, 2004).

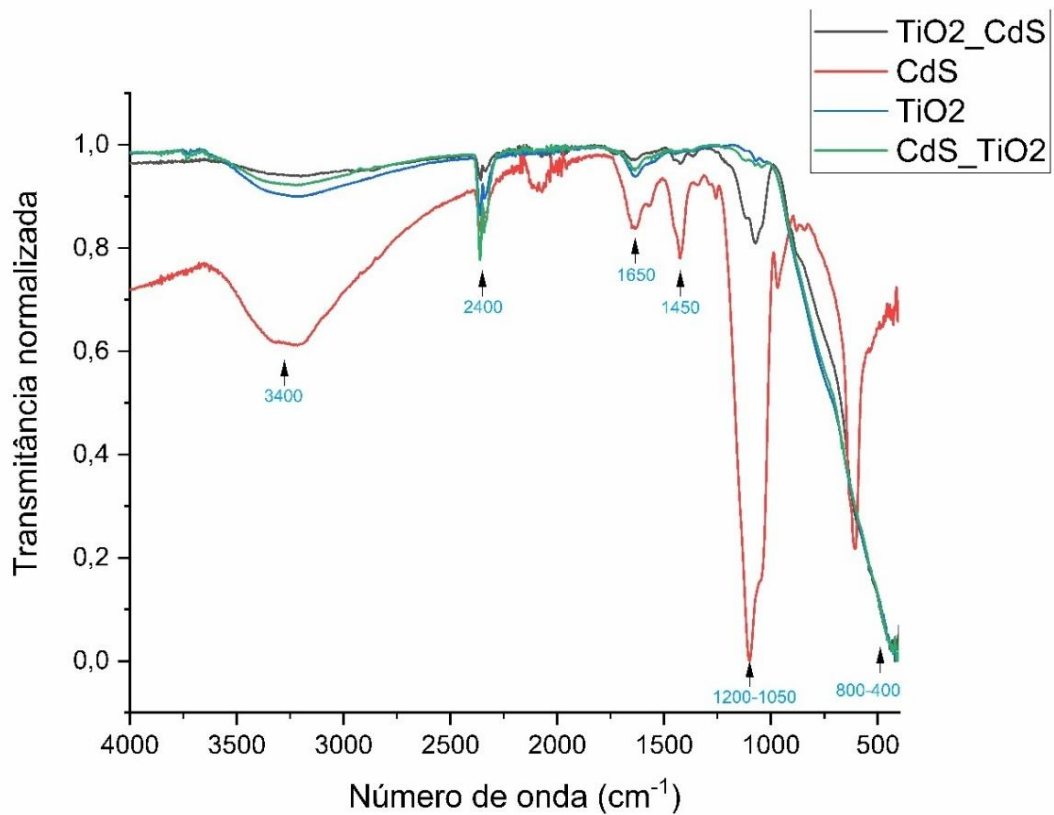
A fim de complementar as informações contidas nos gráficos foram feitas as médias das temperaturas de permanência, assim como os valores de máxima obtidos. É possível observar uma grande estabilidade e manutenção da temperatura ao longo da síntese na produção de todos os tipos de fotocatalisadores produzidos com variações próximas a 3°C, para os fotocatalisadores isolados, e 1,5 °C para as heterojunções, durante a fase de permanência. A oscilação na potência de permanência dos fotocatalisadores a e c pode ser atribuída ao etilenoglicol devido ao seu maior fator de dissipação resultando em uma maior conversão de energia micro-ondas em energia térmica, resultando na diminuição da potencia em períodos cíclicos, como pode ser observado nas figuras 23 a e c.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS NO ESTUDO

6.3.1 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para avaliar a formação dos fotocatalisadores de interesse, o CdS e TiO₂, bem como possíveis resíduos de síntese, grupos orgânicos provindos da ureia, tiourea e isopropóxido de titânio e/ou formação de subprodutos, foi realizada a análise de FT-IR. A figura 24 mostra os espectros de infravermelho do sulfeto de cádmio, dióxido de titânio, bem como de suas heteroestruturas CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS.

Figura 24 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos fotocatalisadores obtidos



Fonte: do autor (2026).

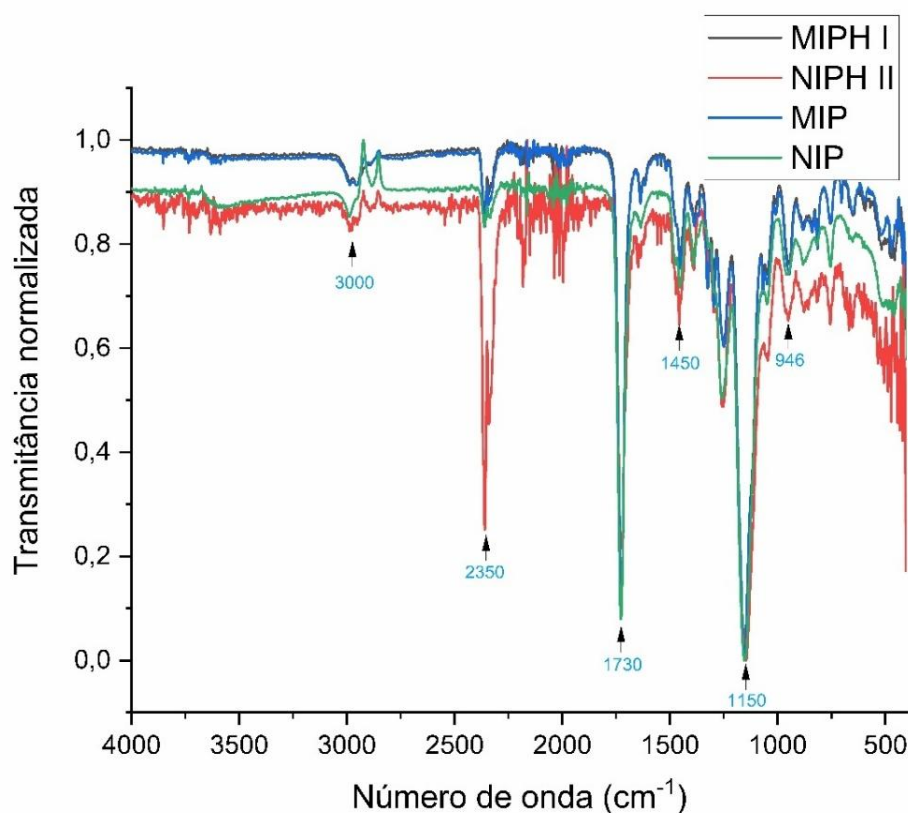
A partir dos espectros de FT-IR das amostras sintetizadas, observa-se o indicativo da formação do CdS, devido a presença de uma banda larga em aproximadamente 1200 a 1050 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação Cd-S com maior intensidade no CdS sintetizado puro (curva em vermelho) (Ma *et al* 2020). A mesma banda também pode ser observada na amostra TiO_2/CdS em menor intensidade. A amostra CdS/TiO_2 apresentou fraca intensidade na banda mencionada anteriormente, possivelmente pela forma que a síntese da heteroestrutura acontece, que no processo utiliza o CdS como nucleador do TiO_2 , possivelmente ficando na parte mais interna da estrutura e ocasionando sua blindagem pelo dióxido de titânio. Com exceção do CdS todas as outras amostras apresentaram uma intensa banda entre 800 e 400 cm^{-1} referente as bandas de flexão e estiramento do Ti-O (Ma *et al.*, 2020). No CdS/TiO_2 essa banda se mostrou ligeiramente mais intensa em relação ao TiO_2/CdS , um indicativo de que o TiO_2 está na parte mais interna da estrutura formada.

Também foi possível observar uma banda em 3400 cm^{-1} referente às vibrações da ligação O–H, pertencente aos grupos hidroxila, provenientes da água adsorvida na superfície do óxido e do sulfeto. A banda em 1630 cm^{-1} corresponde, possivelmente, do estiramento do grupo C–N, indicando a presença de amidas, reforçando a presença de reagentes não consumidos nos produtos formados. Outras bandas observadas foram em 2400 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} referentes, possivelmente, do estiramento e da deformação assimétrica do C–H respectivamente, também provenientes de reagentes adsorvidos na superfície do material durante as sínteses. A amostra TiO_2/CdS teve a menor intensidade em todas essas bandas relacionadas aos grupamentos orgânicos, indicando uma maior pureza do material.

A incorporação das heteroestruturas de CdS/TiO_2 e TiO_2/CdS aos polímeros foi realizada aplicando diferentes programas de aquecimentos com alteração nas seguintes variáveis: potência e tempo da rampa de aquecimento, potência de permanência, tempo de reação e quantidade de material incorporada. Os materiais produzidos foram avaliados por meio das análises por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Analisando as figuras de 25 e 26 é possível afirmar que todos os materiais produzidos apresentam as mesmas bandas, o que sugere similaridade entre os materiais, o que é esperado e desejado. A possível diferença entre os MIPs, MIPs H, NIPs e NIPHs é em relação à intensidade dessas bandas que varia de material para material, podendo indicar uma melhor formação do polímero ou não, produzidos por meio dos diversos programas de aquecimento representados na tabela 4.

Figura 25 – Espectros de absorção na região do infravermelho do grupo controle de MIPs e NIPs



Fonte: do autor (2026).

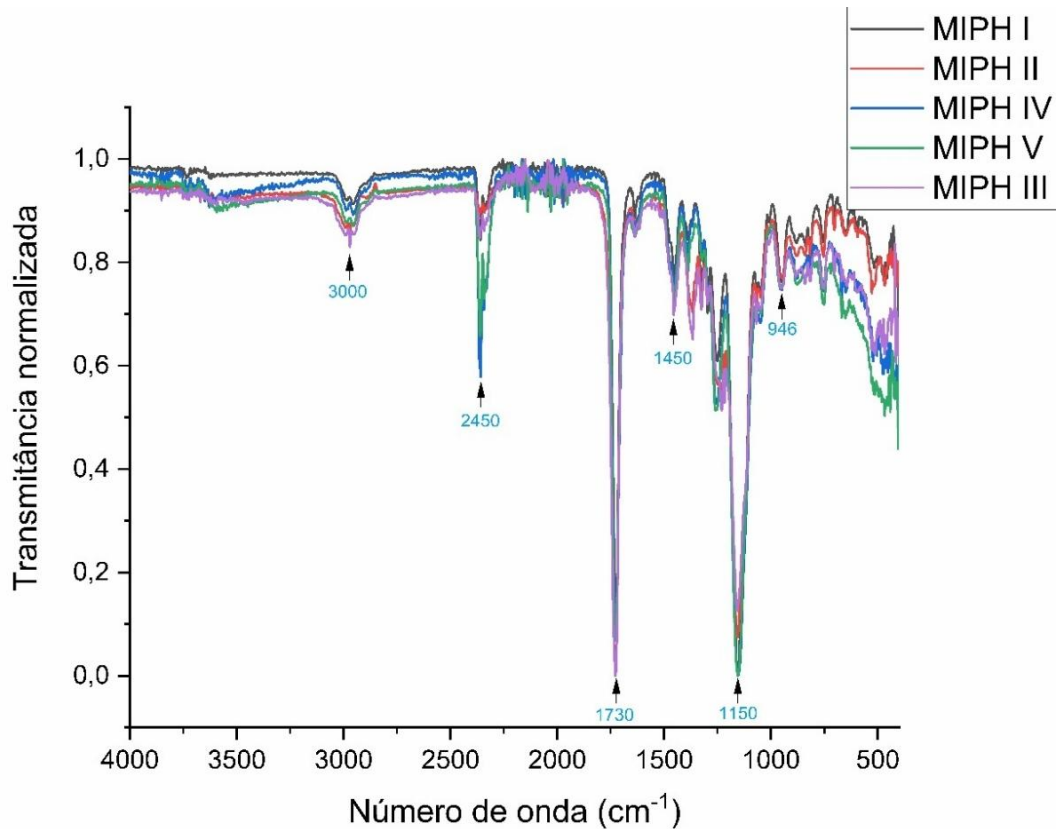
A incorporação dos reagentes pode ser analisada na figura 25, onde observa-se os espectros de infravermelho dos polímeros (NIP e MIP) com e sem a heteroestrutura CdS/TiO₂. É possível observar uma banda fraca na região de 3000 cm^{-1} para todos os polímeros, que pode ser associado à ligação O–H proveniente do reagente MAA (ácido carboxílico). Observa-se uma banda possivelmente do estiramento C=O associado aos reagentes MAA e EGDMA em 1730 cm^{-1} . Não foi possível observar a banda de estiramento da ligação C–F em 1330 cm^{-1} , proveniente da fluoxetina no polímero, não sendo possível concluir se houve a incorporação apenas com base nos dados da técnica de FT-IR. Outras bandas provenientes dos reagentes também podem ser observadas em: 1450 cm^{-1} atribuída à deformação assimétrica C–H; em 1150 cm^{-1} atribuída à deformação axial do C–O–C oriundas do EGDMA e na região de 946 cm^{-1} atribuída ao estiramento C–C provenientes possivelmente do EGDMA e do MAA. (Silva *et al.*, 2021).

Observa-se também, na figura 25, que as bandas referentes aos fotocatalisadores não foram identificadas, isso se deve ao fato da atenuação e/ou sobreposição causadas pelas bandas mais intensas do polímero sobre as bandas da heteroestrutura como ocorre

na região de 1200 a 1050 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Cd–S que pode estar atenuado ou sobreposto pela banda de deformação assimétrica C–H; em 1150 cm^{-1} . Já na região próxima a 500 cm^{-1} , existe um aparente sinal, mesmo que ruidoso, podendo sugerir uma “blindagem” por conta do material polimérico.

No espectro das figuras 26, observamos a influência das variáveis do processo de síntese tempo de rampa, além da massa e tipo de heteroestrutura incorporada. Todas essas variáveis resultaram em espectros muito similares, possivelmente diferenciando apenas na intensidade das bandas apresentadas nas figuras 25.

Figura 26 – Comparação dos espectros entre materiais com diferentes massas (MIPH III e V) com 150 mg e os demais com 50mg, materiais incorporados distintos (MIPH II) e tempo de rampa(MIPH IV e V) com 5min e os demais com 2,5min



Fonte: do autor (2026).

Na figura 26 observa-se que o aumento da massa de fotocatalisador incorporada ao MIPH III (espectro em roxo) e das diferentes heteroestrutura (TiO_2/CdS) MIPH II (espectro em vermelho) não provocou alteração significativa na intensidade das bandas. Entretanto o aumento no tempo de rampa (espectro em azul - MIPH IV e espectro em verde - MIPH V) resultou em um pequeno aumento na intensidade das bandas e em

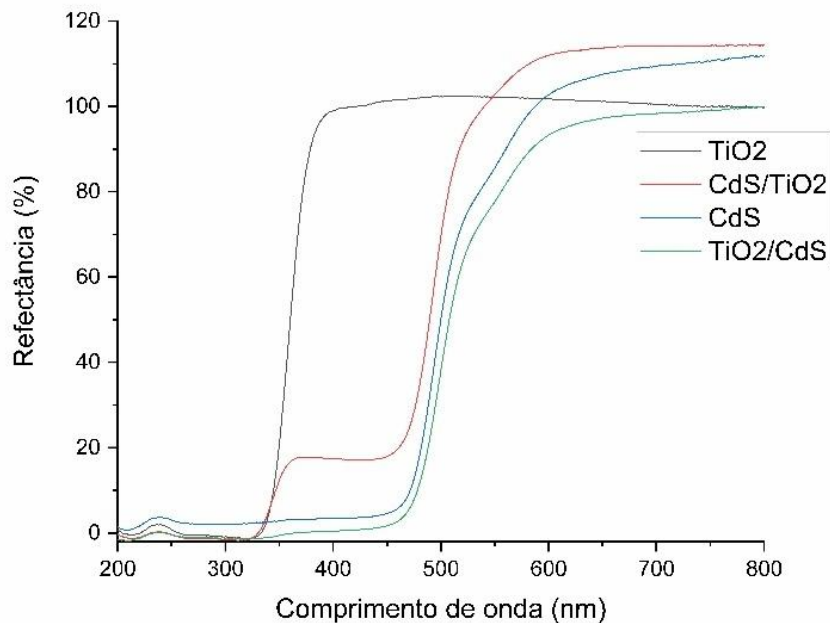
especial na de 2400 cm^{-1} do estiramento C-H, em relação aos espectros das demais amostras, independente da quantidade de fotocatalisador incorporado.

Dessa forma os resultados sugerem que programa de aquecimento por micro-ondas mais energético, com potências de rampa de maior tempo como no caso do MIPH IV e V com 5 min ao invés de 2,5min favorecem uma melhor formação do polímero de impressão molecular associado a heteroestrutura, devido a maior intensidade das bandas relacionadas a sua formação da matriz polimérica. Estando esse fato relacionado as maiores temperaturas atingidas ao longo do processo de síntese.

6.3.2 Espectrometria de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)

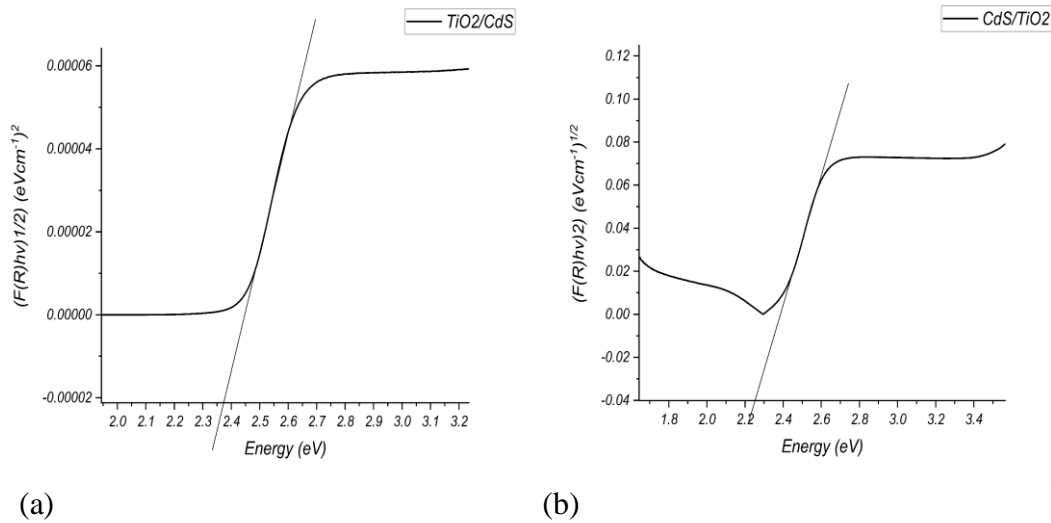
Na figura 27 é mostra o espectro de reflectância difusa dos fotocatalisadores isolados e na figura 28 a estimativa de seus *band gap* óticos. O valor obtido para o material sintetizados foi de 3,38 eV. O *band gap* direto calculado para o CdS produzido apresentou o valor estimado de 2,14 eV.

Figura 27 – Espectro de reflectância dos fotocatalisadores



Fonte: do autor (2026).

Figura 28 – Band gap óptico dos fotocatalisadores sintetizados



Fonte: do autor (2026).

Legenda (a) *Band gap* indireto CdS/ TiO₂.

(b) *Band gap* direto TiO₂/ CdS.

As heteroestruturas CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS foram analisadas e após a formação da heterojunção observou-se a ampliação do intervalo de absorção da luz visível em relação ao TiO₂, com *band gaps* estimados em 2,43 eV para o CdS/TiO₂ de forma direta e 2,37 eV para o TiO₂/CdS de forma indireta. Esses resultados demonstram que a heteroestrutura obtida e o emprego de energia visível pode ser aplicada para a ativação desse fotocatalisador.

A heterojunção TiO₂/CdS apresentou um perfil bastante semelhante ao do CdS com um ligeiro deslocamento para a região do vermelho, enquanto a heterojunção CdS/TiO₂ teve um leve deslocamento para o azul e a formação de um “degrau” na região de 450 a 350 nm (Ma *et al.* 2020). Isso foi atribuído a ordem que foram realizadas as sínteses, possivelmente levando o CdS para uma parte mais interna da estrutura protegido pelo TiO₂, não sendo totalmente estimulado pela luz visível neste material. Já o TiO₂/CdS, resultou em uma transição eletrônica bem definida sem a ocorrência do “degrau” como observado no CdS/TiO₂.

A figura 29 apresenta os espectros de reflectância dos MIPs e NIPs produzidos com e sem o fotocatalisador, bem como as estimativas de *band gap* indireto. Verifica-se que as amostras MIP e NIP (azul e verde) apresentam o mesmo perfil ótico, não apresentando absorção na região do visível e com absorção significativa abaixo de 240 nm. Os cálculos das estimativas de *band gap* ótico dos materiais apresentaram mais de um valor descritos na tabela 5. Quando foi incorporado 50 mg da heteroestrutura CdS/TiO₂,

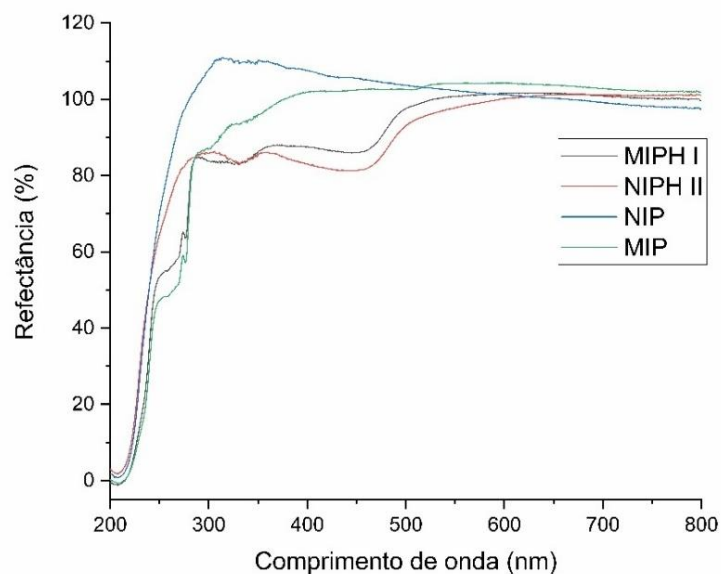
houve um sutil aumento na absorção na região entre 470 e 300 nm para o NIPH e MIPH I em relação às amostras sem a heteroestrutura incorporada. Apesar de baixo houve um aprimoramento das capacidades de absorção das amostras na região do visível.

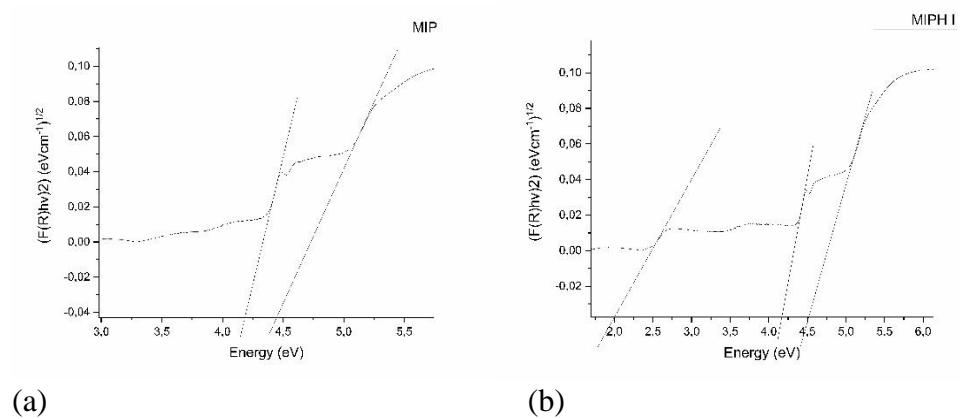
Tabela 5 – Estimativa de band gap das amostras de polímeros de impressão molecular e incorporação da heteroestrutura

Nomenclatura	Band gap indireto (eV)		
MIP	4,23		4,45
MIP H I	2,0	4,16	4,52
MIP H II	1,66	3,93	4,18
MIP H III	2,16	3,85	3,99
MIP H IV		3,96	4,2
MIP H V	2,16	3,97	4,4
NIP		4,0	
NIP H I		4,16	
NIP H II	2,18		4,58
NIP H IV		4,15	
NIP H V		4,06	

Fonte: do autor (2026).

Figura 29 – Espectro de reflectância dos MIP e NIP com e sem heteroestrutura CdS/TiO₂ e estimativa dos band gaps indiretos





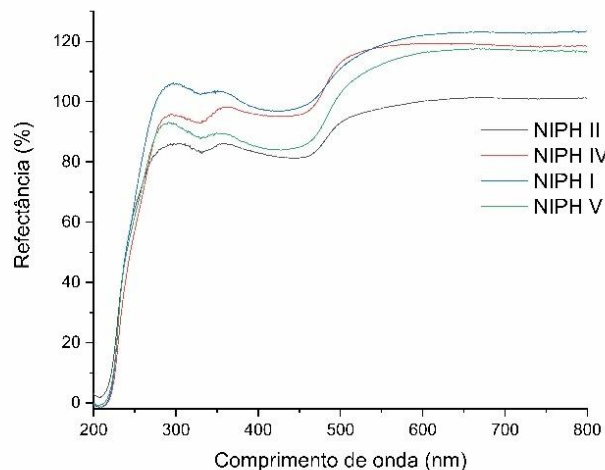
Fonte: do autor (2026).

Legenda (a) Estimativa de *band gap* indireto MIP.

(b) Estimativa de *band gap* indireto MIPH I.

A Figura 30 apresenta os espectros de reflectância das amostras dos NIPH produzidos com 50 mg do fotocatalisador CdS/TiO₂ com variações de potência na rampa de 400 e 600 W e permanência de 80, 100 e 120 W. Verifica-se que todas os materiais apresentam o mesmo perfil óptico com baixa absorção na região entre 470 e 300 nm. O NIPH, representado na curva em verde, obteve um incremento, em sua capacidade de absorção em relação aos demais, podendo indicar que potências maiores na etapa de permanência, durante a fase de incorporação da heteroestrutura, pode gerar melhor desempenho ótico, como apresetado na tabela 5, onde podemos observar que o NIPH V produziu o menor valor de *band gap* estimado.

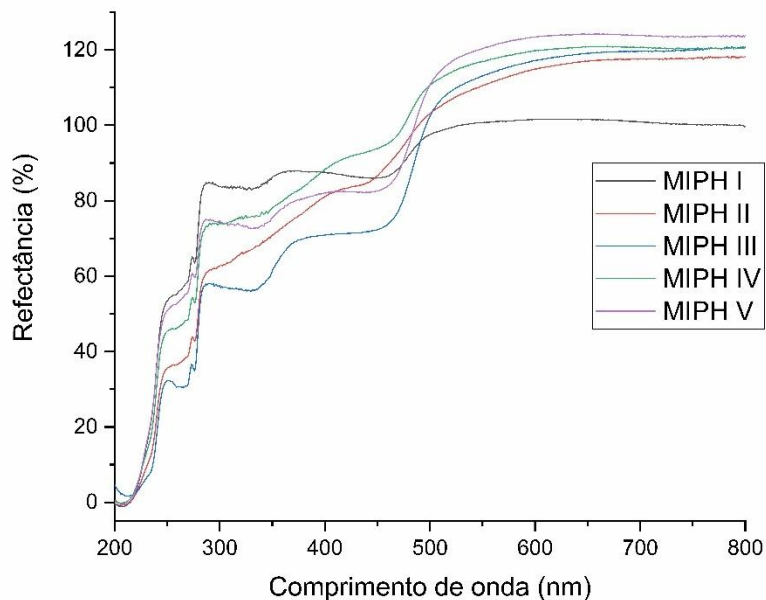
Figura 30 – Espectro de reflectância polímeros com a heteroestrutua de (NIPHS) com variação de potência de rampa e potência de permanência



Fonte: do autor (2026).

A figura 31 apresenta os espectros de reflectância das amostras dos MIPs produzidos com a incorporação dos fotocatalisadores CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS variando a massa incorporada e o tempo de rampa da síntese e as estimativas dos respectivos *band gap*. Verifica-se que as amostras apresentam o mesmo perfil ótico com relativa absorção na região entre 470 e 300 nm.

Figura 31 – Espectro de reflectância e estimativa do gap óptico das amostras variação fotocatalisador, massa incorporada e tempo de rampa



Fonte: do autor (2026).

O MIPH II (figura 31 - espectro vermelho) incorporado com o fotocatalisador TiO₂/CdS resultou em um aumento gradativo na intensidade de absorção com a diminuição do comprimento de onda, sugerindo a ocorrência de múltiplas transições eletrônicas durante o processo de excitação. Já o MIPH I (espectro preto) com o fotocatalisador CdS/TiO₂ apresenta um perfil constante na região estudada indicando uma transição eletrônica definida para a fotoexcitação.

O aumento da massa de heteroestrutura adicionada de 50 mg (MIPH I) para 150 mg (MIPH III), gerou um aumento substancial na intensidade de absorção no visível, uma vez que com uma maior quantidade de fotocatalisador incorporado ao material polimérico o mesmo possuirá mais agentes captadores de luz. O aumento de massa proporcionou um

aprimoramento das capacidades de absorção ótica dos materiais na região do visível em relação ao mesmo processo de síntese com menor massa incorporada (MIPH I).

O aumento do tempo de rampa no processo de síntese do MIP, quando acontece a incorporação da heteroestrutura, de 2,5min (MIPH I) para 5min (MIPH IV), ambos com 50 mg de CdS/TiO₂, gerou uma alteração no perfil de absorção na região do visível, comportamento similar ao apresentado pelo MIPH II, com um aumento gradativo na intensidade de absorção com a diminuição do comprimento de onda. Dessa maneira o aumento do tempo de rampa ocasionou, possivelmente, uma mudança das transições eletrônicas definidas para múltiplas transições durante o processo de fotoexcitação e aumentou a absorção com a diminuição do comprimento de onda para os materiais incorporados com o CdS/TiO₂, com tempos de rampa mais elevados, favorecendo o aprimoramento ótico da amostra.

Em um comparativo entre o tempo de rampa no processo de síntese de 5 min com 50 mg de fotocatalisador incorporado (MIPH IV) e com 150 mg (MIPH V), o MIPH V teve ligeiro aumento em sua absorção, muito provavelmente por conta da maior massa incorporada, contudo a variação não foi tão discrepante quando observado em relação as amostra MIPH I e MIPH III, também diferenciadas pelo aumento de massa porém com um tempo de rampa menor de 2,5 min e não de de 5 min como nas amostras MIPH IV e V, demonstrando que sistemas mais energéticos, com tempos de rampa mais elevados, promoveram impactos negativos significativos sobre as capacidades de absorção luminosa dos materiais estudados.

Com base nos resultados apresentados, houve dois destaques importantes a respeito do processo de incorporação das Heteroestruturas aos polímeros de impressão molecular nas características óticas dos materiais que foram obtidos, a primeira delas foi a respeito do tipo de heteroestrutura incorporada, a qual o TiO₂/CdS teve redução mais significativa em relação a heteroestrutura CdS/TiO₂ na redução do Band gap, e por fim que o processo de síntese em especial o tempo de rampa de aquecimento também tem impacto direto sobre a capacidade de absorção de luz do material sintetizado, sendo esse resultado mais bem observado na figura 31.

6.3.3 Análise de área superficial (BET)

Os resultados da área superficial BET, volume e tamanho de poros estão disponibilizados na tabela 6. O tamanho de poro pode ser exemplificado como a largura

do mesmo, e pode ser definida como a distância entre duas paredes opostas (Alothman, 2012). Esses valores foram categorizados pela IUPAC a fim de classificar os tipos de materiais porosos. O tamanho de poros não deve exceder o valor de 20 Å para materiais microporosos, 500 Å para mesoporosos e acima desse limite são denominados materiais macroporosos (Sing; Kenneth., 1991).

De acordo com os resultados obtidos por BET, os materiais analisados TiO₂/CdS e os polímeros de impressão moleculares, referente ao grupo controle (MIP, MIPH I, NIP e NIPH II) e os MIPH II e MIPH V, se encaixam na categoria de mesoporosos, com tamanho de poros muito similares variando entre 20,2 a 58 Å. Já os demais materiais sintetizados (fotocatalisadores) estão na categoria de materiais microporosos com tamanho de poros variando entre 8 a 16 Å. Outro parâmetro importante que pode ser observado na tabela 6 é a área superficial, determinada por meio de uma isoterma utilizando o N₂ como gás adsorvivo, no intervalo de pressão relativa de 0,01 a 0,3.

Tabela 6 – Resultados para análises de área superficial e tamanho de poros por BET

Amostras	Área superficial BET (m²/g)	Volume de poro de Adsorção (cm³/g)	Tamanho de poro de Adsorção (Å) (4 V/A por BET)
CdS/TiO ₂	126,5	0,0518	16,3
TiO ₂ /CdS	51,1	0,0708	25,7
MIP	36,7	0,0552	57,2
MIPH I	22,7	0,338	55,9
MIPH II	134,4	0,0230	21,4
MIPH III	145,3	0,0585	8,3
MIPH IV	93,8	0,0143	19,4
MIPH V	160,1	0,0571	20,2
NIP	7,1	0,0102	51,3
NIP H II	3,9	0,0054	58,4

Fonte: do autor (2026).

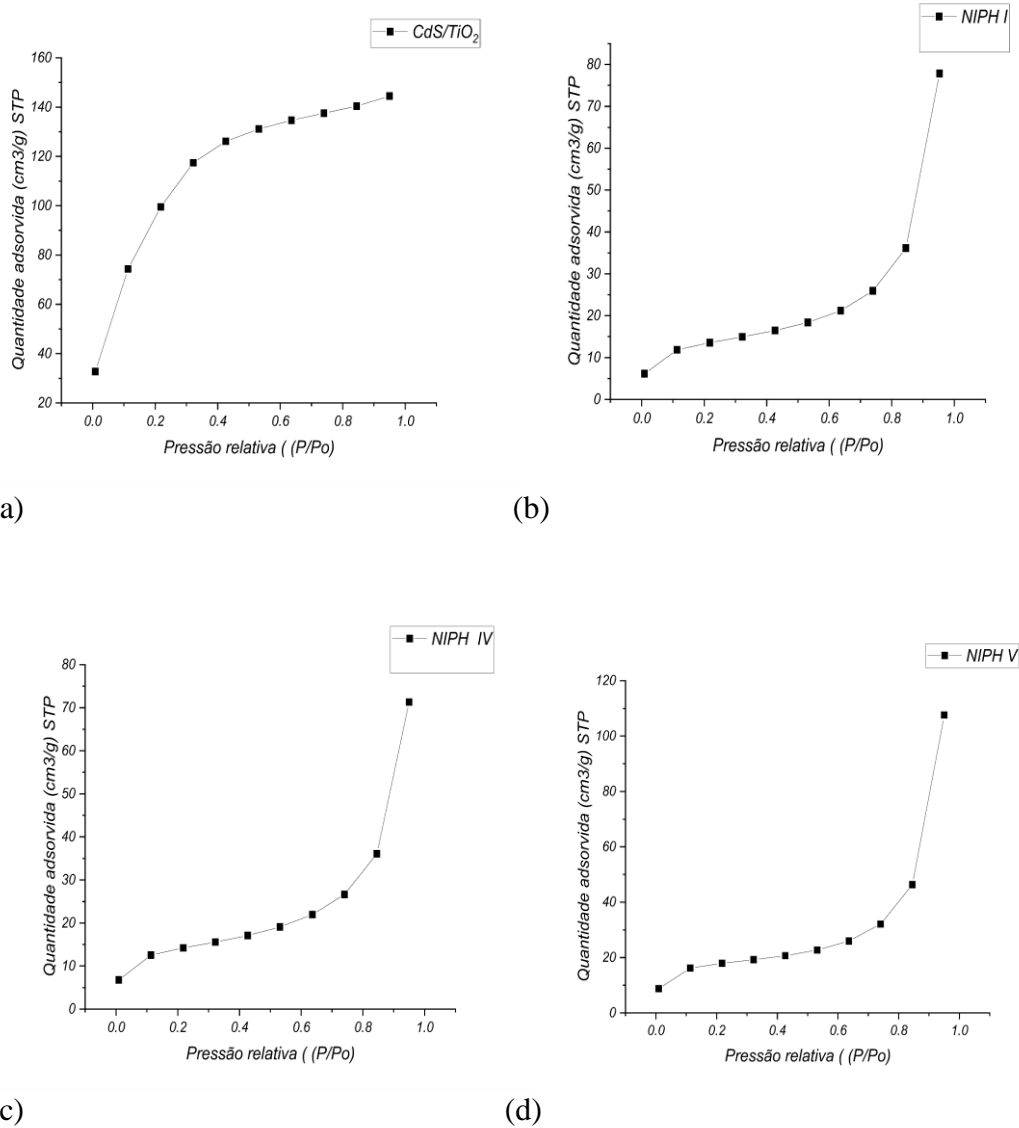
A heteroestrutura CdS/TiO₂ apresentou bom resultados em comparação com os valores encontrados na literatura exibindo área superficial de 126 m²/g (Tian *et al* 2017). Ma *et al* 2020 fizeram uso da técnica de micro-ondas com condições bastante similares (40 min de tempo de síntese, com 120 °C e potência de 300W) resultando em materiais com área superficial entre 27 a 60 m²/g, podendo indicar que potências mais elevadas podem resultar em uma melhor área superficial e aprimorar o processo fotocatalítico. Outro trabalho encontrado realizado por Wang *et al* 2018b fez uso do método hidrotermal tradicional com tempo de síntese de 6 horas com temperatura de 120 °C produzindo materiais com área de 86 a 140 m²/g. esses dados demonstram que o método de síntese assistido por micro-ondas foi capaz de obter resultados tão favoráveis quanto métodos convencionais, em termos de área superficial, em um menor tempo.

Com os resultados obtidos dos materiais, referente ao grupo controle, a área superficial apresentou variação estando entre 3,9 a 7,1 m²/g para os NIPs e 22,7 (MIPH I) e 36,7 m²/g (MIP) ocorrendo uma diminuição da área nos materiais os quais foram incorporados a heteroestrutura. Para os materiais com variação no programa de síntese e maior massa de heteroestrutura incorporada (MIPHs II a V), ocorreu aumento substancial da área superficial. Em ambos os casos onde houve maior massa de heteroestrutura incorporada de 50 para 150 mg MIPH I (22,7 m²/g) para o MIPH III (145,3 m²/g) e MIPH IV (93,8 m²/g) para o MIPH V (160,1 m²/g) observa-se essa ação positiva no material. Além disso o programa de aquecimento do MW influenciou significativamente na área do material produzido. O aumento do tempo de rampa de 2.5 min (MIPH I) para 5 min (MIPH IV) promoveu aumento significativo na área superficial.

As isotermas estão representadas na figura 32, onde podemos observar que para os fotocatalisadores CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS está classificado como isoterma do Tipo I, conforme a classificação proposta pela IUPAC, a qual propõe que o processo de adsorção em pressões relativas muito baixas, devido à forte interação entre as paredes dos poros, com o preenchimento completo exige uma pressão um pouco mais alta ocorrendo sem condensação capilar na região de baixa pressão relativa (<0,3). Dessa forma, o processo é indistinguível do processo de formação de monocamada, uma vez que com os microporos preenchidos, a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporosos (Leofanti *et al.*, 1998). Os materiais poliméricos analisados, compostos pelo grupo controle e com variações no processo de síntese, todos apresentam isotermas do Tipo II características por sua adsorção em

monocamada para baixas pressões relativas e multicamadas para pressões relativas mais altas (Leofanti *et al.*, 1998).

Figura 32 – Isotermas de adsorção em fase gasosa obtidas com N₂ para os materiais



Fonte: do autor (2026).

Legenda (a) Isotherma de N₂ da heteroestrutura CdS/TiO₂.

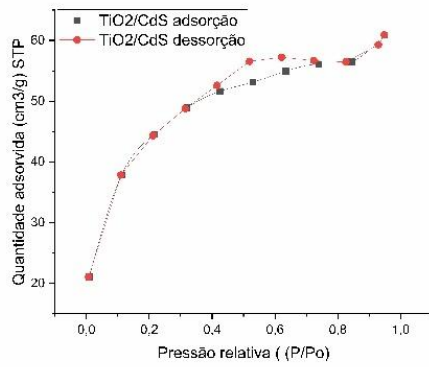
(b) NIPH II.

(c) NIPH IV.

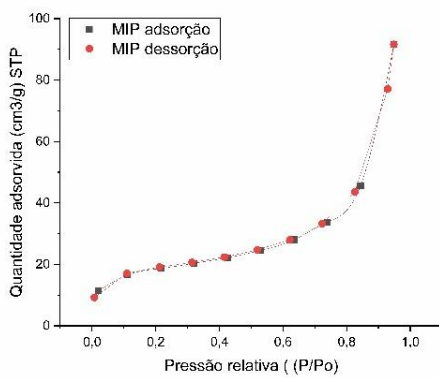
(d) NIPH V.

Outra classificação que pode ser sugerida utilizando a figura 33 é a relação entre os gráficos de histerese e o formato dos poros. De acordo com as classificações propostas pela IUPAC, os materiais se encaixam na histerese do tipo H₄, geralmente encontradas em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas que formam poros, indicando que esses polímeros possuem poros em forma de fenda de tamanho e/ou formato uniforme (Leofanti *et al.*, 1998).

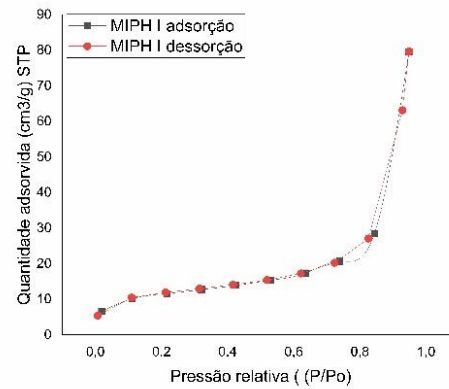
Figura 33 – Histerese de N₂ para os materiais



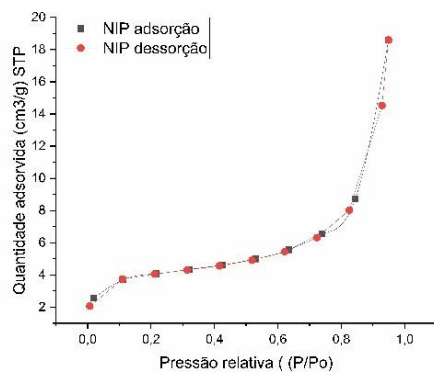
(a)



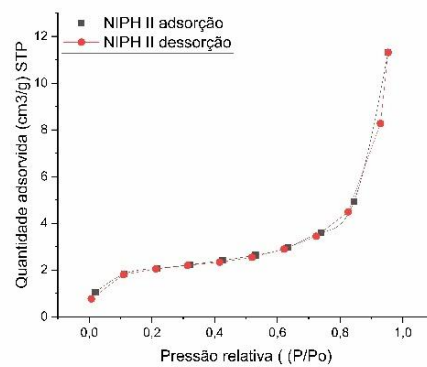
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: do autor (2026).

Legenda (a) Histerese de N₂ material TiO₂/CdS.

(b) MIP.

(c) MIPH.

(d) NIP.

(e) NIPH II.

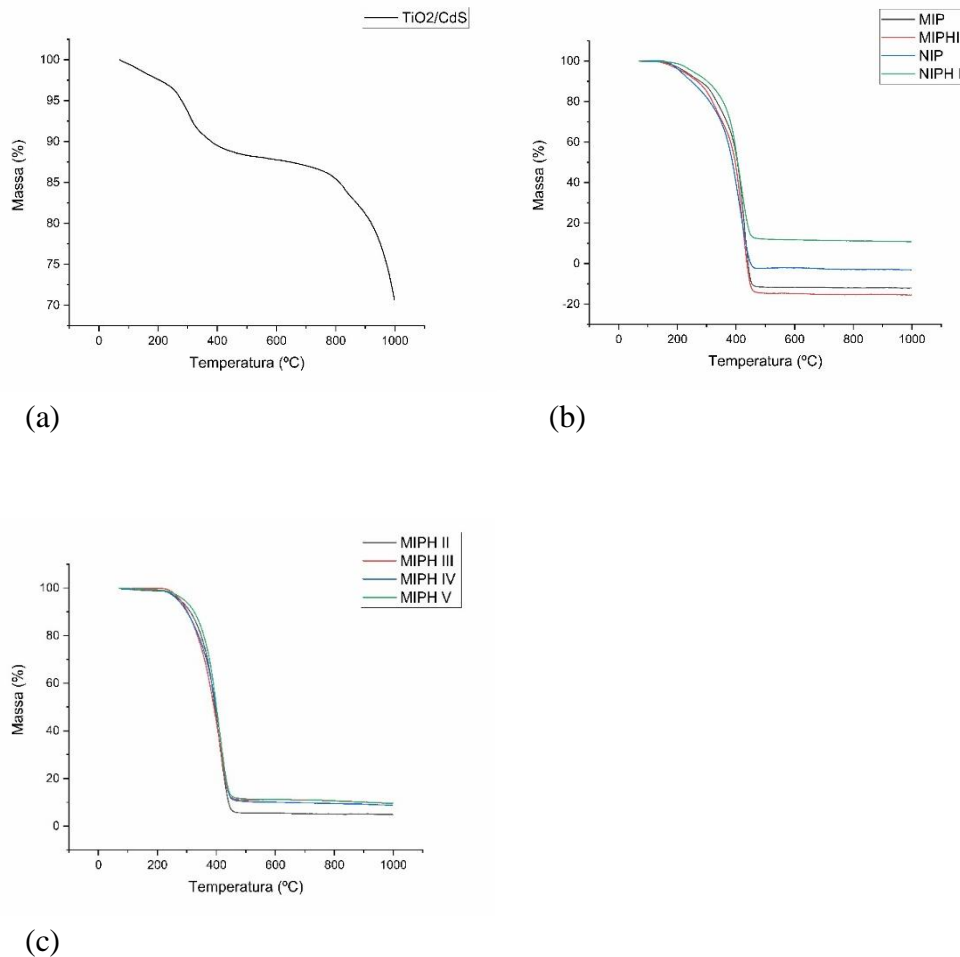
Considera-se que os materiais produzidos são microporosos para as heteroestruturas e mesoporoso para os polímeros com poros no formato de fendas constituídos por agregados ou aglomerados de partículas e com tamanho e/ou formato uniforme. Pode observar que as condições de síntese no micro-ondas não afetaram, significativamente, as características de tamanho e formato de poros, porém o aumento na massa e ou tempo de rampa de aquecimento afetou positivamente a área superficial dos polímeros produzidos com a incorporação das heteroestruturas.

6.3.4 Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC)

Estudos de estabilidade térmica e eventos foram realizados para a avaliação dos MIPs e os resultados estão demonstrados nas figuras 34 e 35.

A figura 34a apresenta o resultado referente a amostra de heteroestrutura produzida de TiO₂/CdS produzida. As temperaturas de ebulição dos reagentes são: etanol 78,36 °C, água 100 °C, etilenoglicol 197,3°C, isopropóxido de titânio 232°C e a decomposição da ureia de 133 a 400 °C e tioureia 180 °C. São observadas uma perda de massa no intervalo de temperatura de 78 a 250 °C de aproximadamente, 4% relacionada a evaporação dos solventes residuais utilizados nas sínteses como o etanol, água e etilenoglicol e também resíduos de reagentes não consumidos como o isopropóxido de titânio, além do início da decomposição térmica da ureia e tioureia, em 133°C e 180 °C respectivamente. Já considerando o intervalo de 240°C a 440°C ocorre uma perda de massa de, aproximadamente, 8% da degradação térmica da ureia e tioureia, compostos esses que são degradados em múltiplas etapas em uma ampla faixa de temperatura. Uma terceira perda de massa é observada em 400°C, possivelmente da degradação completa da uréia e tioureia, totalizando perda total de massa de 12%.

Figura 34 – Comparativo de Análises Termogravimétricas (TGA) para a heteroestrutura produzida, o grupo controle composto pelos materiais (MIP, MIPH I, NIP e NIPH II) e variações de síntese



Fonte: do autor (2026).

Legenda (a) Análise termogravimétrica da amostra TiO_2/CdS .

(b) amostras do grupo controle.

(c) amostras com variações de síntese e da composição.

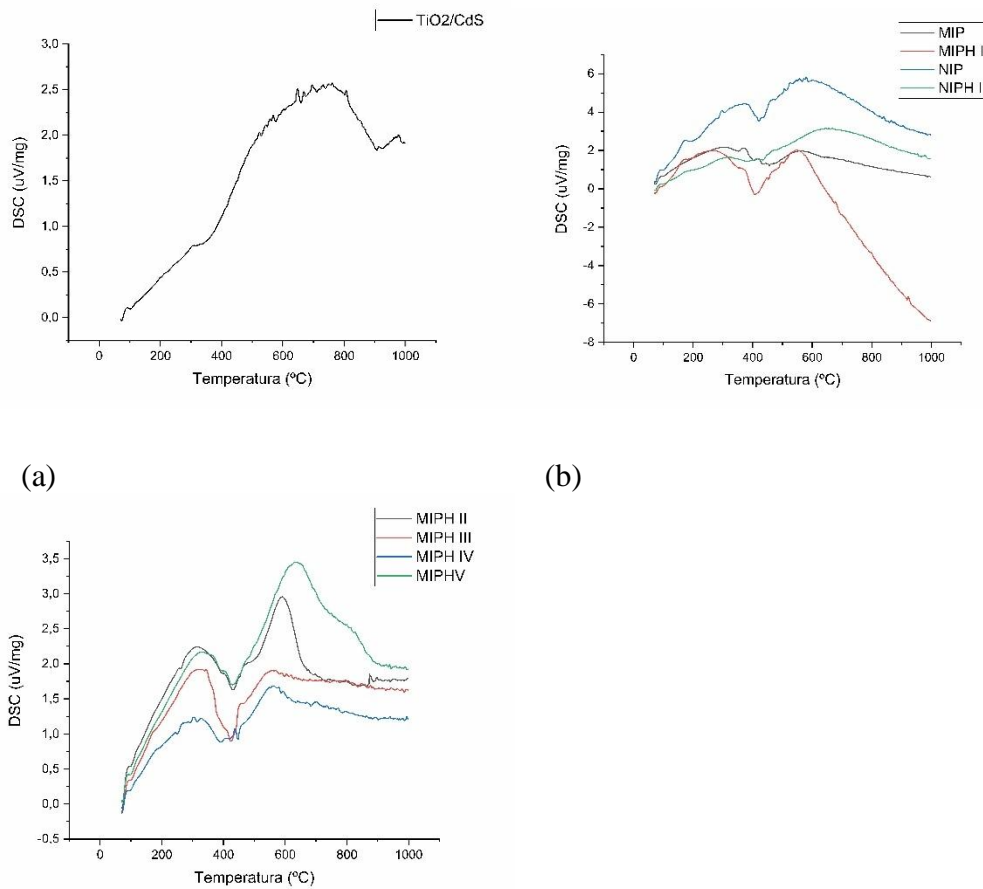
A figura 34 b e c apresenta resultados para os NIPs e MIPs obtidos. As temperaturas de ebulição dos reagentes são: 161 °C (MAA), 236,2 °C (AIBN) e 240 °C (EGDMA) e quaisquer perdas de massa nesse intervalo de temperatura podem ser associadas à evaporação de reagentes não consumidos presentes nos materiais. Considerando o intervalo de temperatura entre 150 e 260 °C, uma perda de massa desses compostos pode ser quantificada em, aproximadamente, 10 a 12 % para o grupo controle e de 5 a 7% para os matérias com variações de composição e programas de aquecimento durante a síntese. Esses resultados sugerem um maior consumo dos reagentes para os

MIPHS submetidos a sistemas mais energéticos, com tempo de rampa maiores e influência da quantidade de massa e tipo de heteroestrutura incorporada na matriz polimérica. Já a degradação da matriz polimérica pode ser associada a temperaturas superiores à 260 °C até o limiar de aproximadamente 460 °C, onde grande parte da massa do composto é degradada e/ou evaporada (Silva *et al.*, 2021). Esse comportamento foi observado em todos os materiais poliméricos independente das condições de sínteses aplicadas e composição dos materiais estudados.

Após o evento térmico finalizado em 460 °C, os materiais, com a terminologia H, os quais foram associados a todos os materiais onde houve a tentativa de incorporação das heteroestruturas CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS, é observado uma massa residual que varia entre 5,2% para o MIPH II e 11% para os MIPH III e V, os quais tiveram uma maior massa incorporada de 150 mg em relação aos 50 mg do MIPH II e IV. Contudo o MIPH IV teve uma massa residual de 10,3%, o que pode sugerir que o programa de aquecimento tem a capacidade de afetar a quantidade de massa de heteroestrutura presente na matriz polimérica do fotocatalisador.

Os resultados obtidos de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) para os polímeros produzidos estão ilustrados nas figuras 35 a, b e c. Esses eventos podem ser de natureza exotérmica, caracterizados como valores positivos na curva de DSC, ou endotérmicos, caracterizados com valores negativos. Um evento exotérmico pode ser observado no intervalo de 310 e 330 °C para os MIPHS II, III, IV e V, o qual pode indicar a possível decomposição dos MIPs. Correlacionando esses dados com as análises termogravimétricas (TGA) é possível reforçar a indicação da maior estabilidade do MIPH IV, pois os dados obtidos nas análises de DSC demonstram que esses polímeros liberam menos energia se comparados aos MIPs II, III e IV.

Figura 35 – Comparativo em análises de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) para os materiais sintetizados



(a)

Fonte: do autor (2026).

Legenda (a) DSC da heteroestrutura TiO_2/CdS .

(b) grupo controle.

(c) amostras com variações na síntese e composição.

Todos os materiais sintetizados no estudo apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 260 °C. Por meio dos resultados apresentados é possível concluir que a incorporação das heteroestruturas e variações dos parâmetros de síntese não causam impacto significativo sobre a estabilidade térmica dos materiais produzidos, uma vez que todos eles apresentaram resultados tanto do TG quanto de DSC bastante similares.

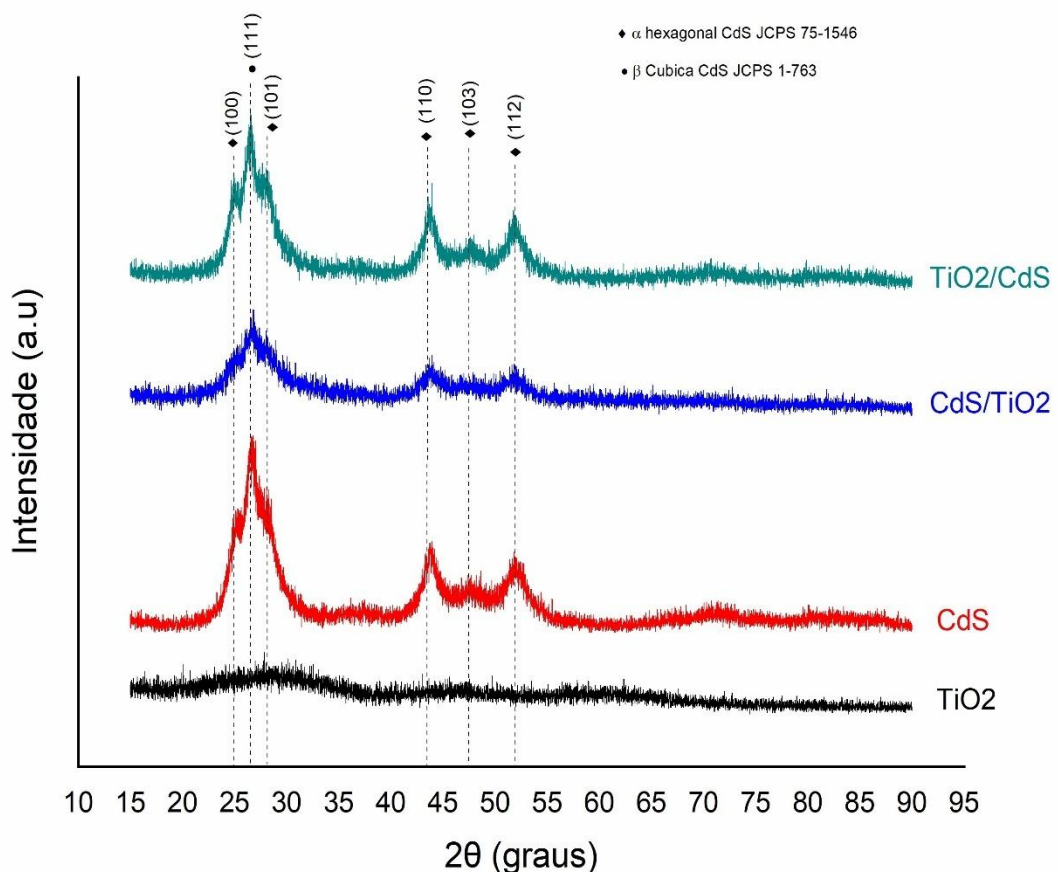
6.3.5 Difração de raio X de pó (DRX)

Os padrões de Difração de Raio - X de pó de todos os materiais produzidos são mostrados na figura 36. O difratograma do CdS com os principais picos de difração 24,9° e 28,2°, correspondentes aos planos (100), (101) de maior intensidade da fase alfa e outros

de menor intensidade com $43,7^\circ$, $47,4^\circ$, $51,9^\circ$, correspondentes aos planos (110), (103), (112). Além disso o pico em $26,7^\circ$, corresponde ao plano (111), de maior intensidade característico da fase beta, e outro de menor intensidade como o $52,1^\circ$, referente ao plano (311), foram identificados, caracterizando uma mistura de fases alfa e beta com células unitárias hexagonal (alfa) e cúbica (beta). Estas duas estruturas correspondem aos polimorfos dos tipos Wurtzita e Esfarelita e foram indexadas com as fichas cristalográficas JCPDS 75-1546 e JCPDS 1-763, respectivamente, também presentes na figura 36 b.

O TiO_2 sintetizado, apresentada na figura não apresentou correspondência com a fase anátase e/ou com a fase rutila; apresentando um difratograma com baixa intensidade. A comparação com as fichas cristalográficas JCPDS 2-406 e JCPDS 76-318, referentes às fases anátase e rutila, indicando a não formação das fases na amostra produzida.

Figura 36 – Difratogramas dos fotocatalizadores sintetizado



Fonte: do autor (2026).

As amostras das heteroestruturas CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS, respectivamente, apresentaram correspondência com os principais picos de difração, correspondentes aos planos (100), (101), (111), (110), (103), (112) relacionados ao CdS, indicando a permanência da estrutura cristalina relacionada ao sulfeto de cádmio após a junção;

contudo não foi identificado a formação dos planos relacionados a nenhuma das fases de TiO_2 seja ela rutila ou anátase.

Todas as amostras de MIPH e NIPH cujas heteroestruturas foram incorporadas, mesmo variando os diferentes parâmetros sintéticos como potência e tempo de rampa, potência de permanência, tempo de síntese e rampa, além de tipo e massa de fotocatalisador incorporada e é observado que os materiais obtidos não apresentam picos bem definidos, sem variações grandes comparáveis entre as diferentes condições aplicadas, sem ser correspondente as fichas cristalográficas de quaisquer um das estruturas produzidas. Por se tratar de um material polimérico, e com base nas informações descritas acima, o material obtido no processo de síntese tem características amorfo.

A cristalinidade de todos os materiais foi calculada utilizando a área dos picos e a área total (tabela 7). Os fotocatalisadores tiveram uma cristalinidade média entre 60 e 70%, entretanto o TiO_2 produzido resultou em uma cristalinidade próxima de 28% sendo mais um indício de se tratar de um material amorfo. Essa característica pode estar atrelada principalmente a temperatura do processo de síntese, como foi empregue $90\text{ }^\circ\text{C}$ acarretou em uma diminuição bastante significativa na cristalinidade do material produzido, quando comparado com a síntese do CdS a qual foi utilizado $110\text{ }^\circ\text{C}$, obtendo um material amorfo no caso do TiO_2 .

Tabela 7 – Cristalinidade e tamanho de cristalito para os semicondutores produzidos

Amostra	Cristalinidade
CdS	68%
TiO_2	28%
CdS/ TiO_2	60%
TiO_2 /CdS	66%

Fonte: do autor (2026).

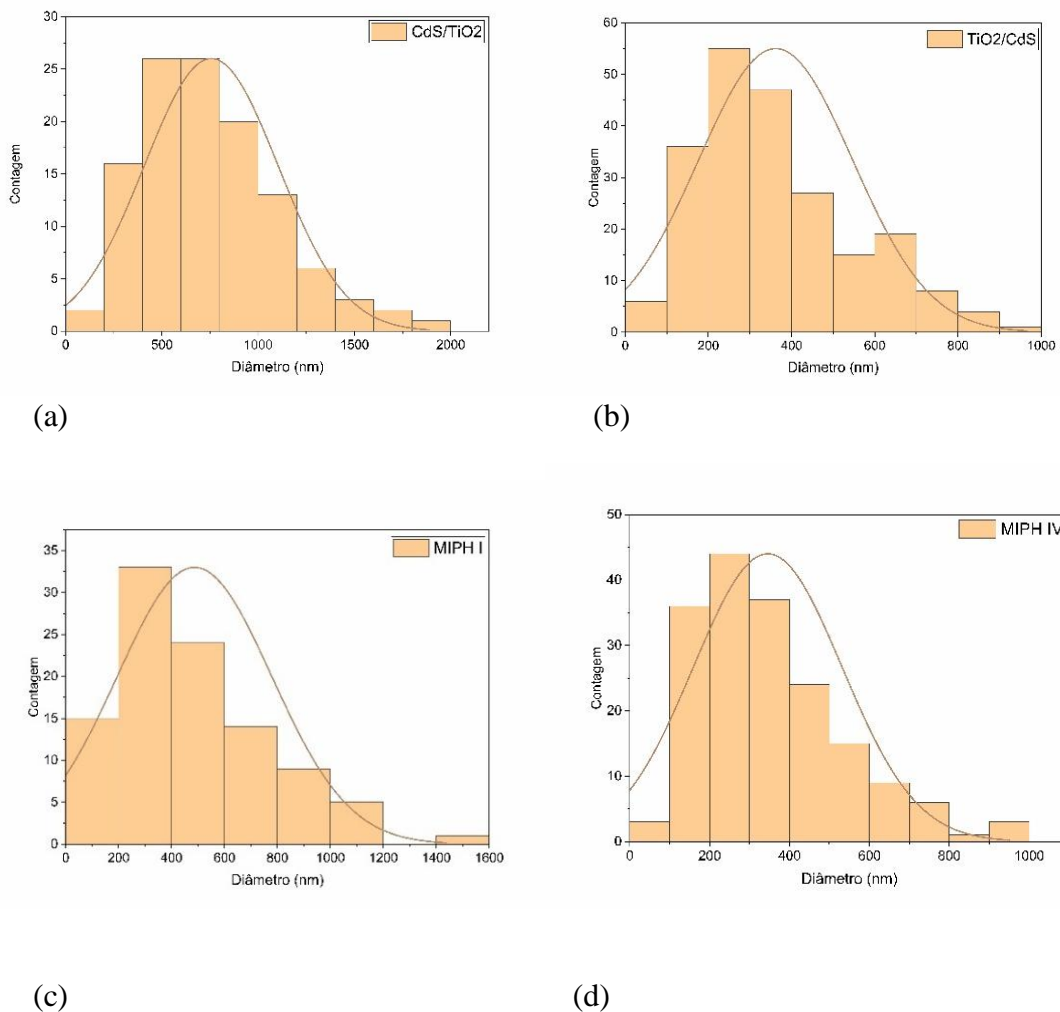
6.3.6 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de raios X por dispersão em Energia (MEV-FEG/EDS)

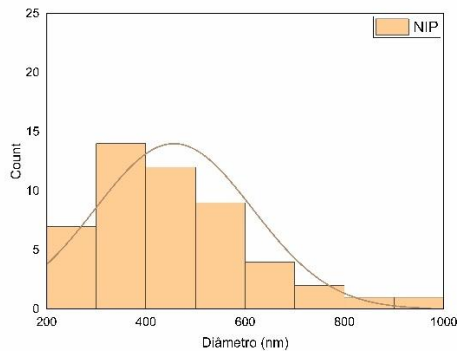
A técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi aplicada as amostras

para monitorar a formação e morfologia materiais, bem como a dispersibilidade e incorporação das heteroestruturas aos polímeros de impressão molecular. Nas figuras 38 a 42 estão representadas as microscopias dos fotocatalisadores (TiO_2/CdS e CdS/TiO_2), NIPs, MIPs e as incorporações das heteroestruturas aos mesmos. De maneira geral, o processo de síntese de todos os materiais apresentados resultou em partículas de formato esférico tanto para os fotocatalisadores quanto para os materiais poliméricos.

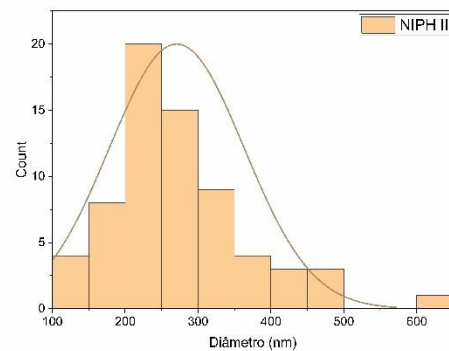
Na figura 37 estão representadas as distribuições de tamanho de partícula de alguns dos materiais sintetizados, o tamanho medio de partícula foi medido por meio do *software imagej* para fazer a medição das particulas para a geração dos histogramas e os tamanhos médios obtidos foram de 726 nm para o CdS/TiO_2 ; 361 nm para o TiO_2/CdS ; 490 nm para o MIPH I; 344 nm para o MIPH IV; 459 nm para o NIP e 418 nm para o NIPH II.

Figura 37 – Histograma da distribuição de Tamanho de partícula





(e)



(f)

Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Distribuição do tamanho de partícula da amostra TiO_2/CdS

(b) MIP

(c) MIPH I

(d) MIPH IV

(e) NIP

(f) NIPH II

Em primeiro momento é nítido a influência no tamanho de partícula, ocorrendo uma redução do tamanho de partícula quando foi alterada a ordem de produção das heteroestrutura de, aproximadamente, 49% quando é utilizado o TiO_2 como núcleo de crescimento para o CdS na heteroestrutura denominada TiO_2/CdS . Essa alteração na ordem da síntese favoreceu mais o processo de nucleação dos materiais em relação ao processo de crescimento dos cristais.

Isso pode ser associado a dois fatores, o primeiro relacionado ao programa de aquecimento como apresentado anteriormente nas figuras 23 c e d. A energia micro-ondas, nesse sistema, promove a movimentação de íons e moléculas com momento dipolar, favorecendo o processo de nucleação durante a ativação da energia micro-ondas. Dessa forma, o desligamento da energia pode afetar a nucleação das partículas favorecendo o processo de crescimento nessa etapa, causando um crescimento irregular das estruturas sintetizadas (Wiesbrock; Hoogenboom; Schubert, 2004). Durante a síntese do TiO_2/CdS não houve desligamento do magnetrom, mantendo a potência constante durante todo o processo de síntese, o que não ocorreu na síntese do CdS/TiO_2 .

Além disso no processo desenvolvido para o CdS/TiO_2 a segunda etapa de produção do material tem menor energia, tanto na etapa de rampa com 700 W quanto na etapa de permanência com 200 W, já no segundo processo proposto (síntese TiO_2/CdS) a síntese final envolve 900 W de rampa e 300 W de permanência, se tratando de um processo com maior energia, o que por sua vez favorece, possivelmente, o processo de nucleação,

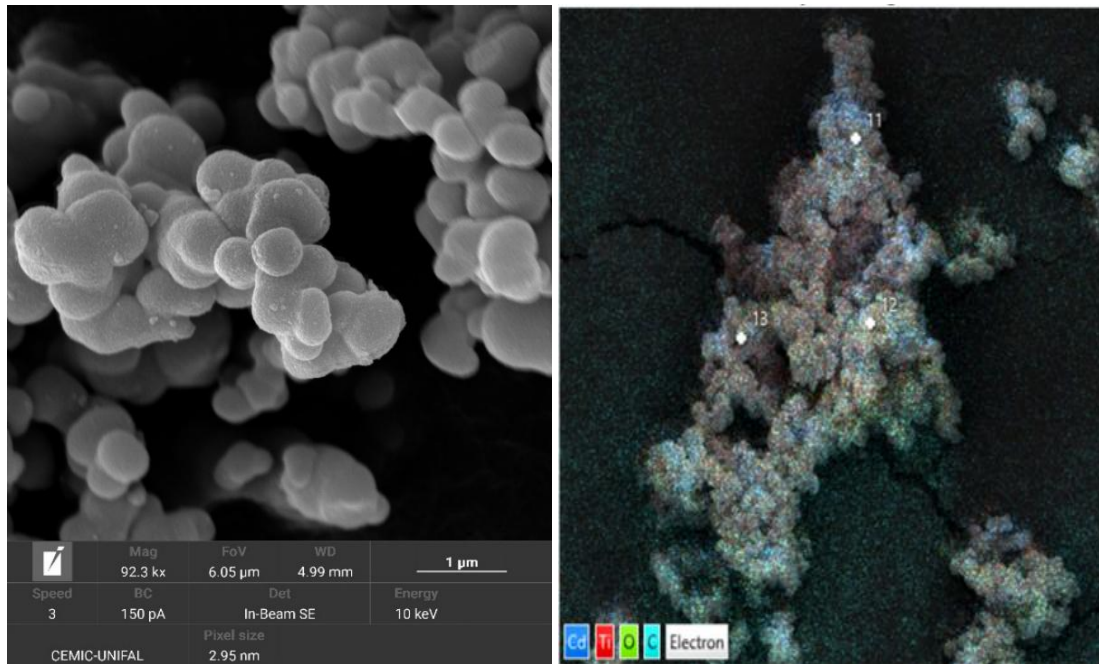
resultando em partículas menores, sendo que no primeiro processo a menor energia promove uma menor nucleação e maior crescimento dos cristais em relação ao segundo processo. Esse fenômeno pode ser visualizado nas figuras 38 e 39, onde na figura 39 é observado múltiplos pequenos cristais formando aglomerados depositados na superfície das partículas maiores o que não ocorre na figura 38.

Ao avaliar o processo de incorporação das heteroestruturas aos polímeros de impressão molecular, por meio da ação do micro-ondas, observa-se dois principais pontos, o primeiro analisando os tamanhos de partículas apresentados pelas sínteses do NIP e NIPH II, onde a presença da heteroestrutura não afeta significativamente o tamanho de partícula obtido sendo relativamente próximos em tamanho.

Em relação ao processo de síntese empregado foi obtido uma redução de cerca de 30% do tamanho de partícula do MIPH I em relação ao MIPH IV, os quais utilizam processos de sínteses similares alterando apenas o tempo de rampa, onde no MIPH I foi empregue 2,5 min e para o MIPH IV foi utilizado 5 min. Por se tratar de um processo mais energético, durante a etapa de rampa, tempos maiores favorecem mais a etapa de nucleação resultando em partículas menores para o MIPH IV em relação ao MIPH I, o que pode promover melhor desempenho em processos adsorptivos e fotocatalíticos, por conta de uma maior área de material exposta.

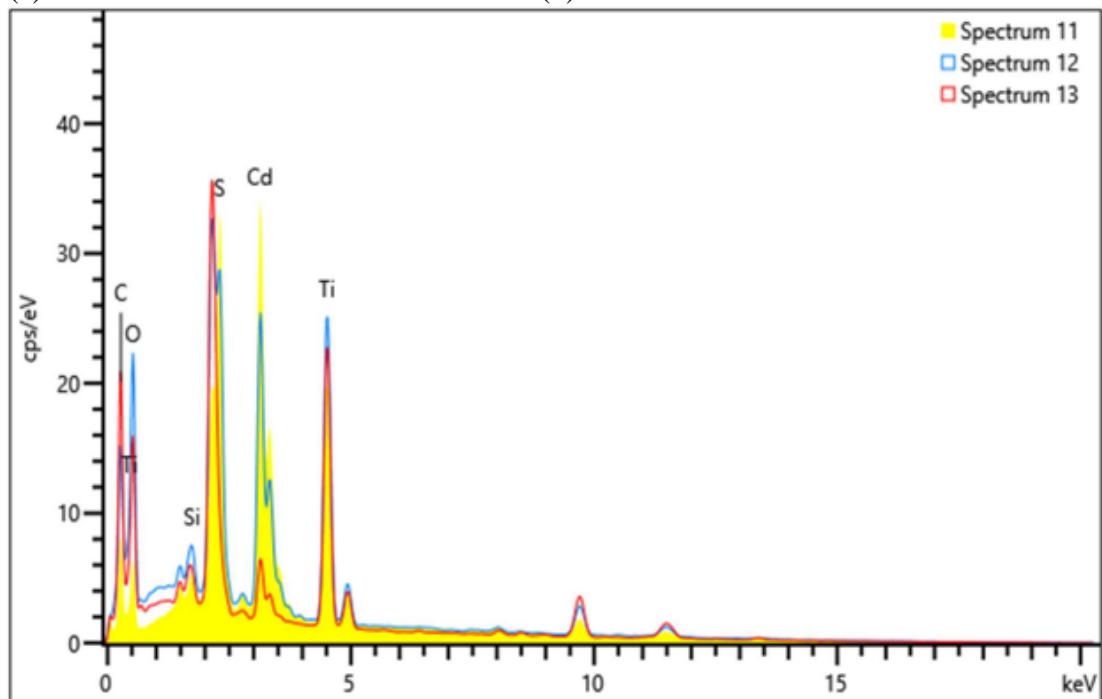
O monitoramento dos elementos Cádmio (azul), Titânio (vermelho), Oxigênio (verde) e Carbono (azul-claro), aplicando a espectrometria de dispersão de raios X dos materiais produzidos. Por meio do mapa de distribuição dos elementos é observada a homogeneidade dos elementos ao longo das partículas. No TiO_2/CdS figura 39 a é visível uma divisão bastante clara entre as regiões compostas pelo TiO_2 e a região composta pelo CdS, já no material de CdS/TiO_2 figura 38 a não há divisão clara entre as composições e de maior dificuldade de distinção da composição de cada partícula, mas ainda sim existe a presença tanto de Ti quanto Cd ao longo de todo o material como é visto nos mapas de cada elemento figura 41 d e e.

Na figura 38 (heteroestrutura CdS/TiO_2) é possível observa também uma distribuição homogênea dos elementos cádmio e titânio ao longo de todo o material.

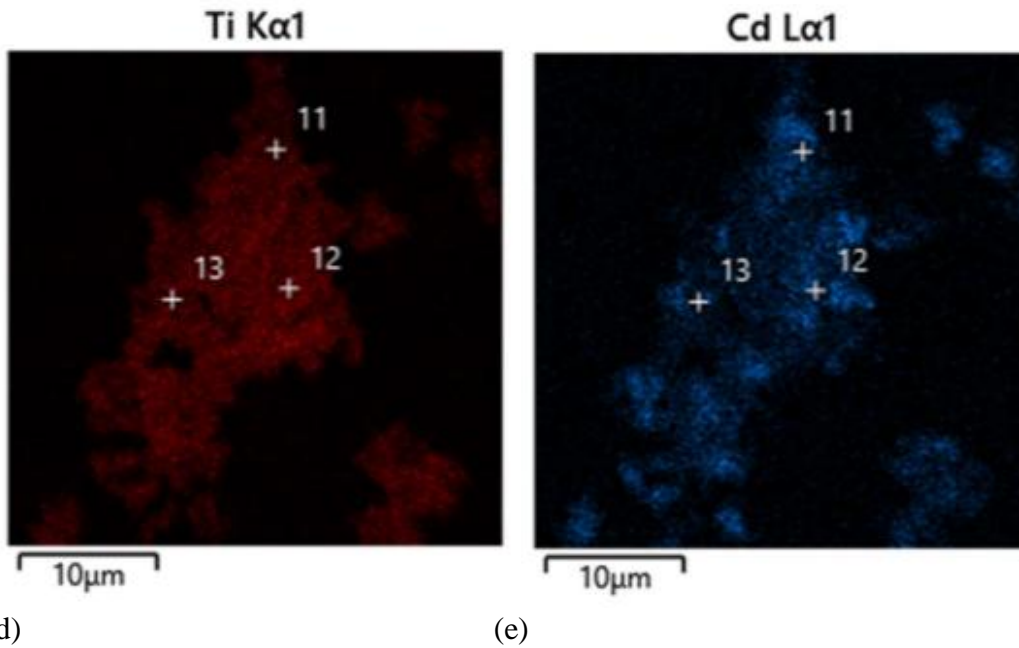
Figura 38 – MEV-FEG/EDS da amostra de CdS/TiO₂

(a)

(b)



(c)



(d)

(e)

Fonte: do autor (2026).

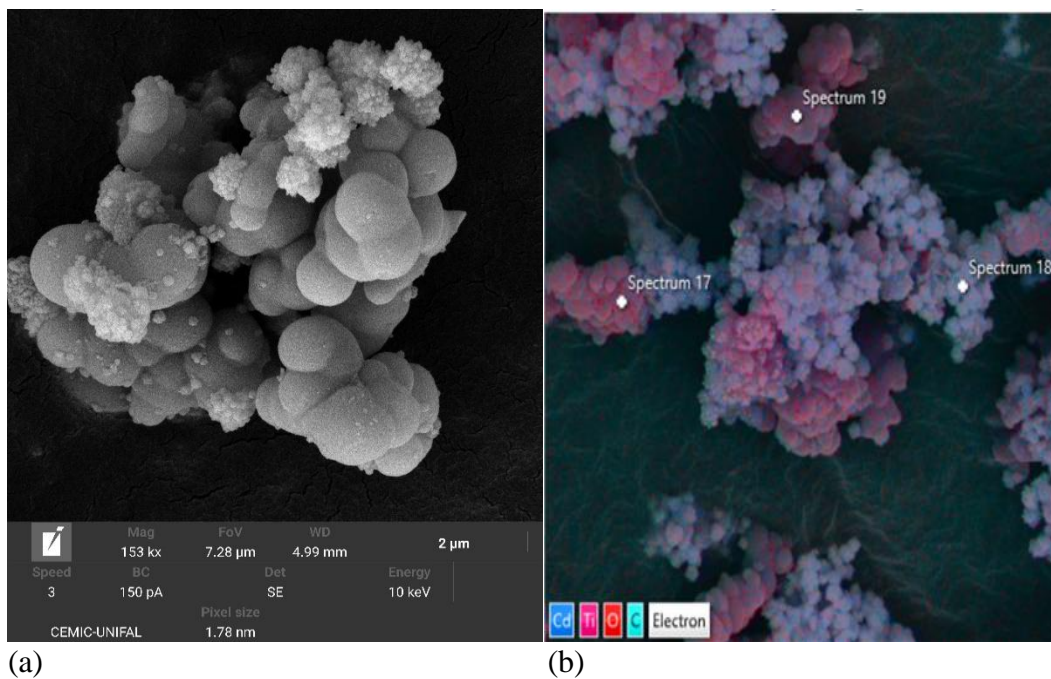
Legenda: (a) Microscopia das partículas da amostra CdS/TiO₂

(b) Mapa de distribuição dos elementos Cadmio, Carbono, Oxigênio e Titânio.

(c) Espectro da energia dispersiva de raios X.

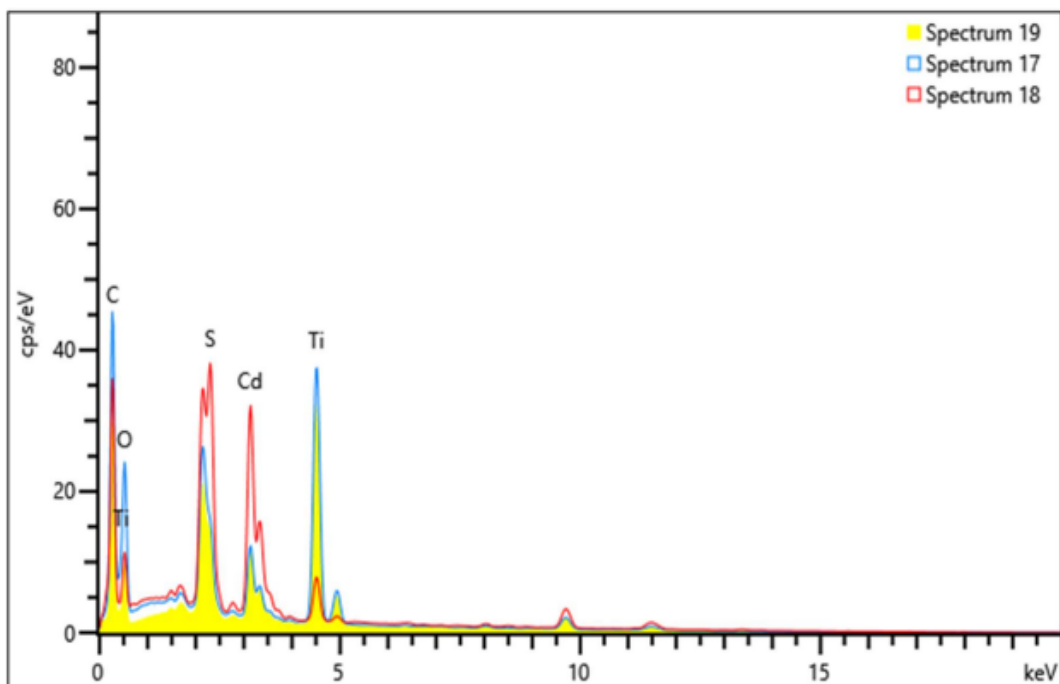
(d) Mapa de distribuição do elemento Titânio

(e) Mapa de distribuição do elemento Cadmio

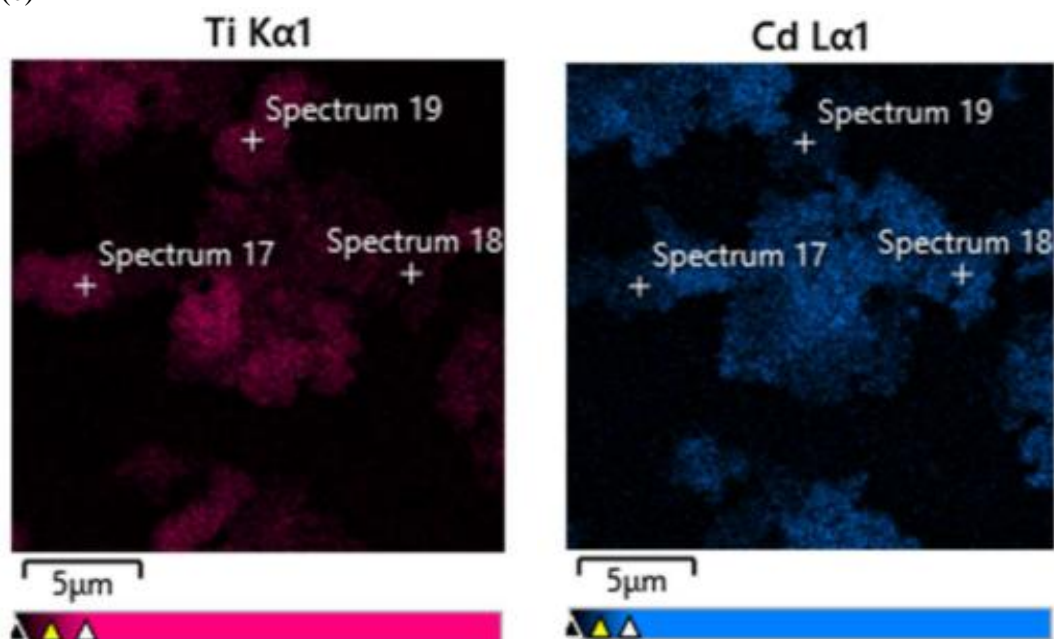
Figura 39 – MEV-FEG/EDS da amostra de TiO₂/CdS

(a)

(b)



(c)



(d)

(e)

Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Microscopia das partículas da amostra TiO_2/CdS

(b) Mapa de distribuição dos elementos Cadmio, Carbono, Oxigênio e Titânio.

(c) Espectro da energia dispersiva de raios X.

(d) Mapa de distribuição do elemento Titânio

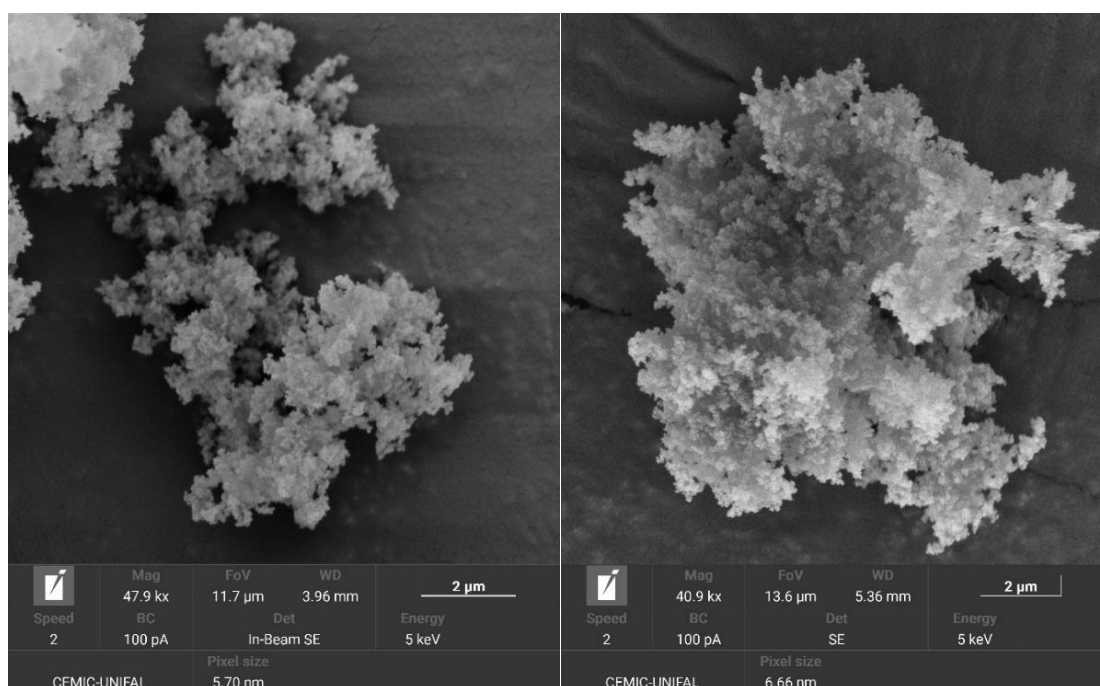
(e) Mapa de distribuição do elemento Cadmio

Nas caracterizações realizadas figuras 38 (c) e 39 (c) vemos os espectros de energia dispersiva de raios X, os quais foram utilizados espectros de maior amplitude para identificar a presença dos elementos, mesmo que seja possível observar bandas nas regiões descritas pelos autores citados anteriormente, é necessário a realização de XPS, para

identificação mais precisa de cada uma das bandas de blindagem relacionadas as hibridizações e confirmação da formação da heterojunção. Dessa forma o resultado obtido tem caráter qualitativo que sugere a ocorrência do fenômeno.

Na figura 40 a e b estão representados o NIP e MIP e observamos a presença, predominante, de carbono e oxigênio, elementos estes presentes em seus monômeros, não havendo grandes diferenças morfológicas entre os polímeros formados por conta da molécula de molde.

Figura 40 – MEV-FEG/EDS das amostras NIP E MIP



(a)

(b)

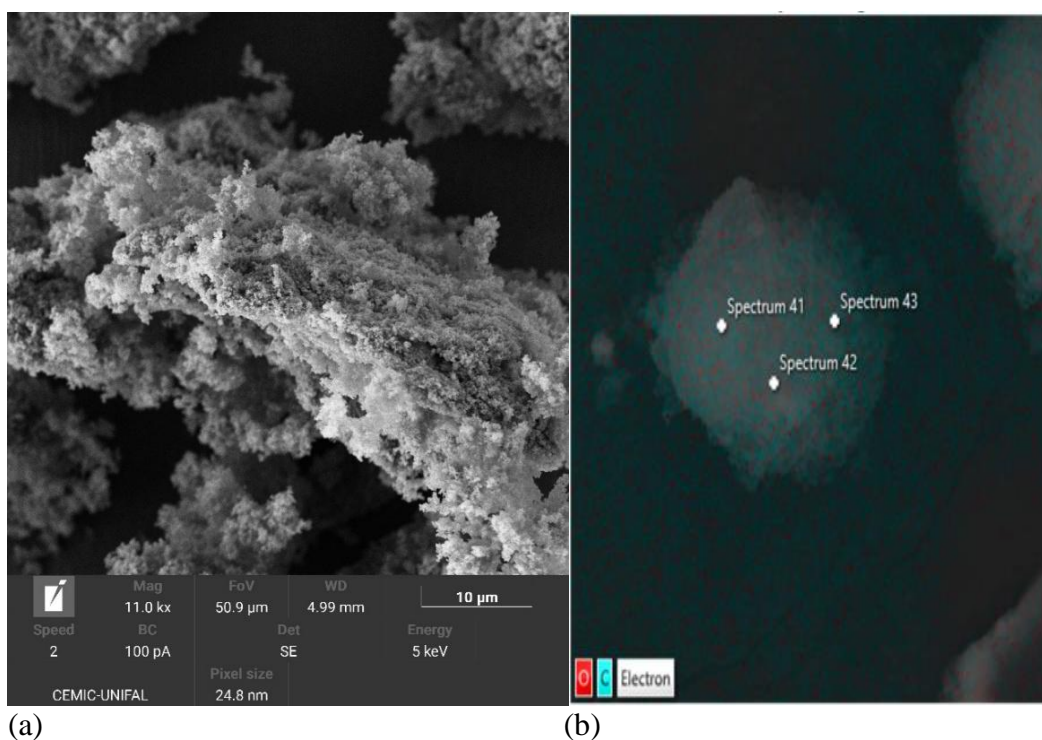
Fonte: do autor (2026).

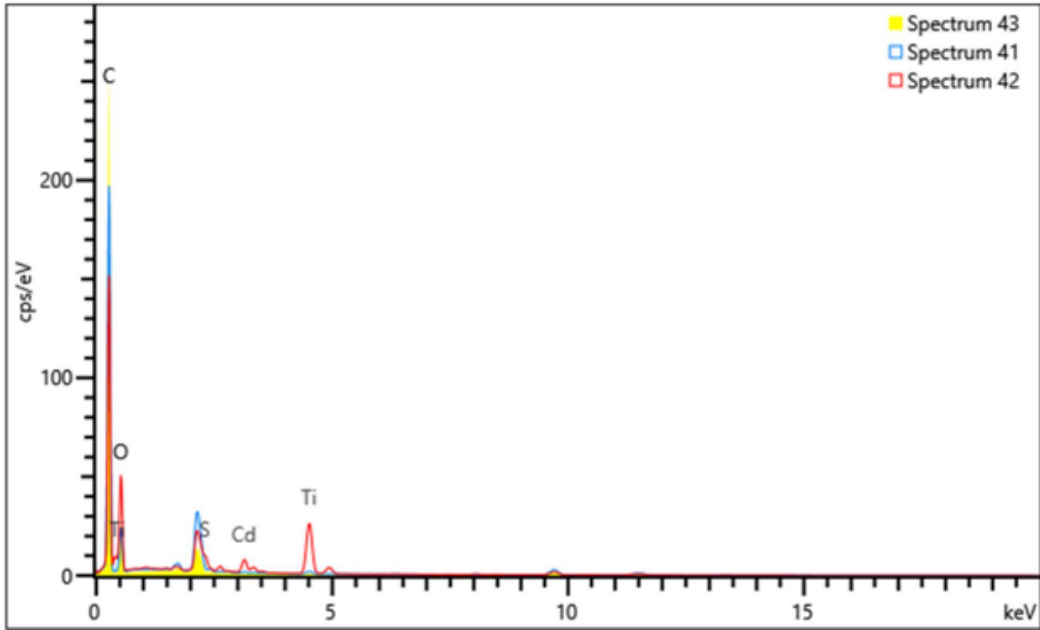
Legenda: (a) Microscopia das partículas da amostra NIP
(b) Microscopia das partículas da amostra MIP

Nas figuras 41 a e 42 a é representando os polímeros NIPH II e MIPH IV os quais tiveram as heteroestruturas incorporadas aos mesmos, o MIPH IV apresentou uma

estrutura esférica mais desenvolvida em relação ao NIPH II, podendo estar associado ao maior tempo de rampa (5 min) possibilitando maior desenvolvimento das partículas por atingir uma maior temperatura média durante a síntese em relação ao NIPH II. Não é possível observar a distribuição dos elementos referentes as heteroestrutura incorporadas nos materiais em sua superfície, porém quando analisamos os espectros de energia dispersivas de raios X de ambos os materiais representados nas figuras 41 c e 42 c é observado fracas bandas de blindagens relacionadas ao Cd, Ti e S, que podem ser atribuídas a presença da heteroestrutura no interior da matriz polimérica, sendo que a atenuação do sinal se dá por conta da blindagem que o material polimérico oferece, sendo mais nítido no MIPH IV. Isso corrobora que houve de fato a incorporação bem-sucedida do heteroestrutura de CdS/TiO₂ aos materiais poliméricos.

Figura 41 – MEV-FEG/EDS da amostra NIPH II





(c)

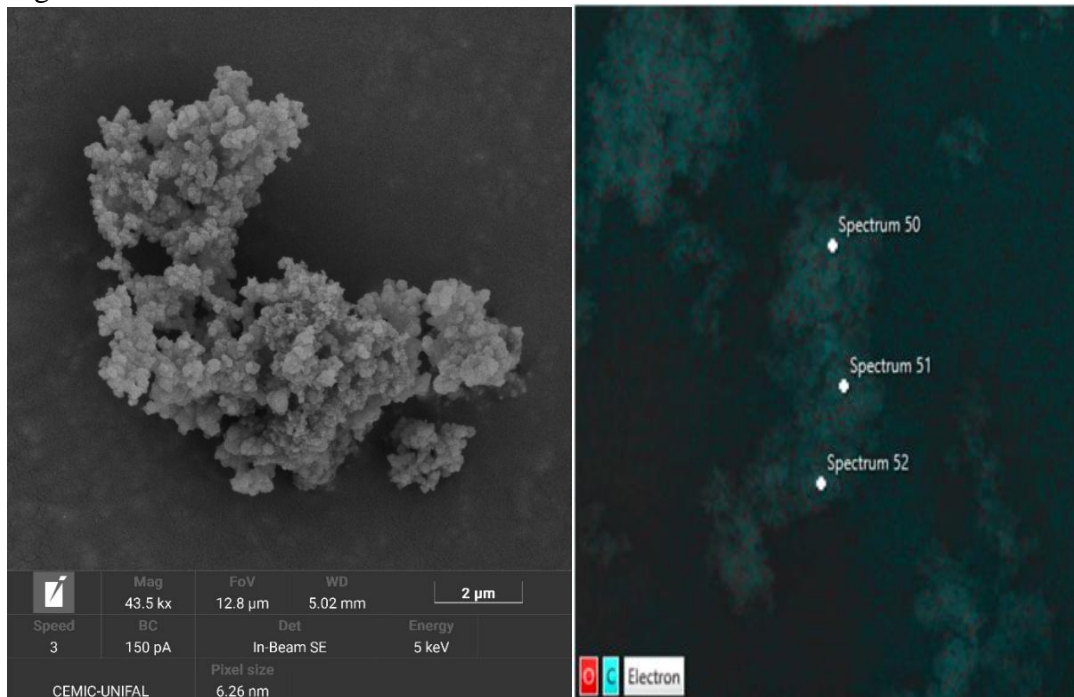
Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Microscopia das partículas da amostra NIPH II

(b) Mapa de distribuição dos elementos Cadmio, Carbono, Oxigênio e Titânio.

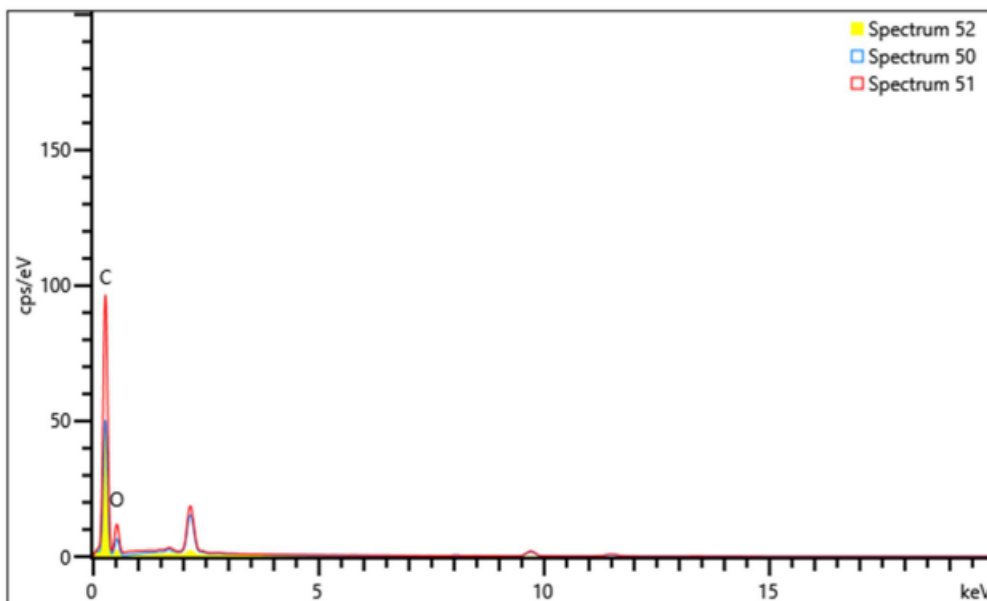
(c) Espectro da energia dispersiva de raios X.

Figura 42 – MEV-FEG/EDS da amostra MIPH IV



(a)

(b)



(c)

Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Microscopia das partículas da amostra MIPH IV

(b) Mapa de distribuição dos elementos Cadmio, Carbono, Oxigênio e Titânio.

(c) Espectro da energia dispersiva de raios X.

Os resultados de MEV-FEG/EDS demonstram o impacto na ordem de produção das heteroestruturas, a síntese de TiO_2/CdS se mostrou mais promissora em relação à síntese de heteroestrutura de CdS/TiO_2 devido à redução significativa do tamanho de partícula obtido sendo quase 50% menor, atribuído em especial à segunda etapa, etapa essa que ocorre de fato a formação da heteroestrutura. No processo envolvendo a heteroestrutura denominada TiO_2/CdS essa etapa foi mais energética e com processo de aquecimento mais estável como demonstrando na seção 6.2, o que resultou em um favorecimento do processo de nucleação dos cristais em relação ao processo de crescimento. Em relação à incorporação das heteroestruturas aos polímeros de impressão molecular pode-se concluir que foi obtido êxito no processo por meio das fracas bandas relacionadas à presença de Ti e Cd nos materiais produzidos.

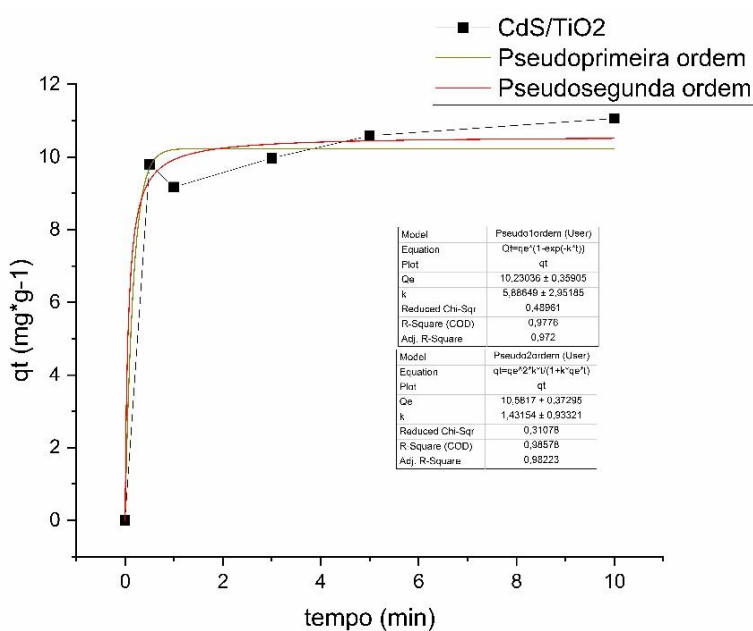
6.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE FLUOXETINA

6.4.1 Estudo cinético

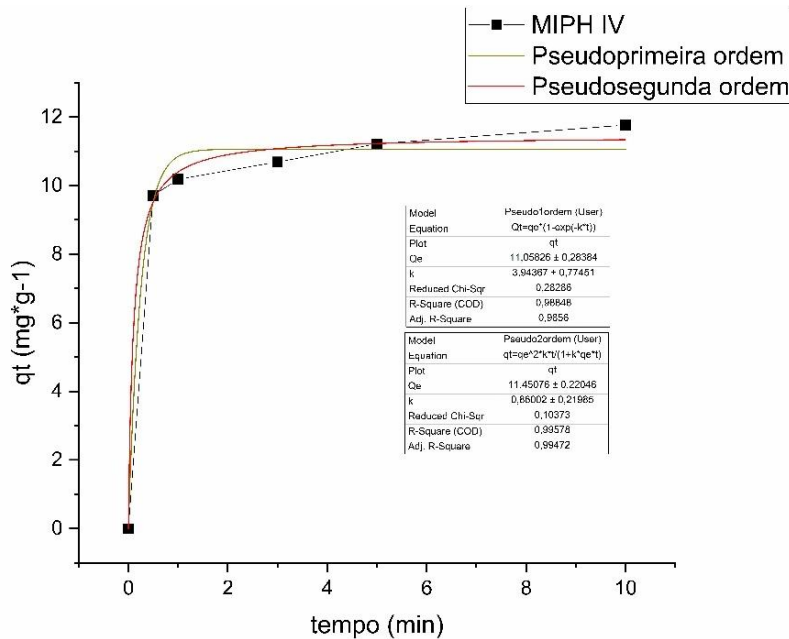
Os ensaios foram realizados para todos os polímeros produzidos além das heteroestruturas em tempo de estudo de 10 min. Na figura 43 estão dispostos os gráficos correspondentes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o

grupo controle composto pelos MIP, MPIH I, NIP e NIPH II. A associação de qual modelo cinético melhor descreve o comportamento apresentado no processo de adsorção de cada polímero é feita por meio do R2, uma vez que quanto mais esse valor se aproximar de 1, melhor esse processo pode ser associado a uma cinética de adsorção.

Figura 43 – Gráficos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as Heteroestrutura e MIPHS



(a)



(b)

Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Modelo cinético de pseudo primeira e segunda ordem aplicado ao CdS/TiO₂
 (b) Modelo cinético de pseudo primeira e segunda ordem aplicado ao MIPH IV

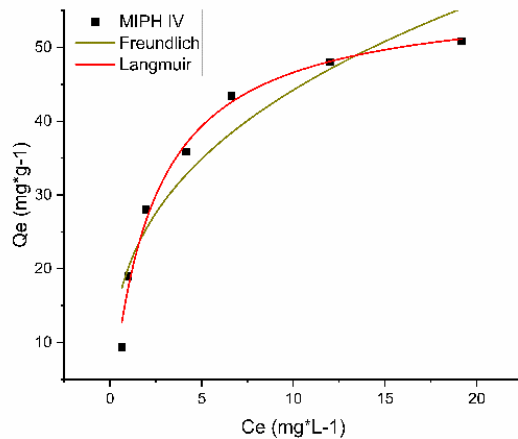
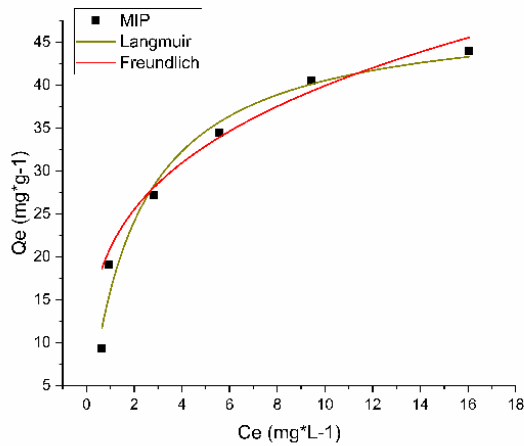
Em relação aos MIP e MIPH I e NIP os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentam o mesmo valor de R², em alguns casos ao empregar esses modelos o mecanismo de adsorção definitivo pode não ser obtido e, portanto, recomenda-se a aplicação de modelos de difusão intrapartícula, tais como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd (Nascimento *et al.*, 2014). Já para o restante dos materiais produzidos (MIPH II, III, IV, V, NIPH II e HTs) apresentaram a cinética de pseudo-segunda ordem como melhor modelo para descrever o processo adsorptivos. Esse modelo sugere que o processo de adsorção ocorreu por ambos mecanismos de transferência de massa, externo e interno e que o número de sítios ativos na superfície do adsorvente é proporcional à taxa de adsorção (Ho; Mckay, 1999).

Um outro parâmetro importante que pode ser obtido graficamente é o tempo de equilíbrio. Esse valor é obtido individualmente para cada um dos gráficos apresentados, e pode ser definido como o tempo onde há uma estabilização no processo de adsorção, ou seja, o equilíbrio é atingido. Com base nas figuras 43 é possível definir um tempo de equilíbrio próximo ao tempo de 5 min, para as heteroestruturas, e de entre 3 a 5 min para os polímeros impressos molecularmente, com e sem a incorporação das heteroestruturas. Esses valores são importantes para a realização de estudos futuros.

As isotermas de adsorção tem como função o estudo das condições de equilíbrio, nas quais obtêm-se relações entre a quantidade de uma espécie adsorvida e a quantidade restante dessa espécie quando o equilíbrio é alcançado, por meio da isoterma também é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (Ruthven, 1985).

Os ensaios para determinar a isoterma de adsorção foram realizados para todos os polímeros produzidos em variação da concentração entre 10 a 60 mg L⁻¹ de fluoxetina mantendo a massa constante. Na figura 44 estão dispostos os gráficos correspondentes aos modelos de Langmuir e Freudlich aplicado as amostras de MIP e MIPH IV.

Figura 44 – Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich



(a)

(b)

Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Modelo de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich aplicado ao MIP

(b) Modelo de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich aplicado ao MIPH IV

A isoterma a temperatura ambiente para fluoxetina para todos os materiais testados se mostraram de caráter favorável., ou seja, a isoterma favorável demonstra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. (Nascimento *et al.*, 2014), bem como o tipo apresentado por todas as isotermas serem ao tipo L para as amostras de MIP, MIPHs, NIP e NIPH. Nas isotermas de tipo L quanto maior a quantidade de sítios preenchidos maior a dificuldade de preencher novos sítios pela molécula de adsorvato. Ou seja, esse tipo de isoterma ocorre quando: as moléculas são adsorvidas em camadas (a adsorção ocorre horizontalmente) e há uma pequena competição da superfície pelo solvente (Montalvo, 2009; Oscik, 1983).

Na tabela 8 são expressas as constantes de cada modelo bem como R² utilizado para avaliar o comportamento a qual se mostrou mais adequado aos dados experimentais, já que quanto mais esse valor se aproximar de 1 maior a proximidade com a isoterma proposta. Apenas o material denominado NIP apresentou a isoterma de Freundlich como modelo que mais se adequou.

Tabela 8 – Modelos de isotermas de adsorção propostos

Amostra	R² Langmuir	Q_{max}	K	R² Freundlich	k_f	n
NIP	0,710	53,05	0,187	0,9723	12,56	2,36
NIPH	0,935	54,71	0,564	0,8565	21,37	3,15
MIP	0,966	48,85	0,4864	0,945	21	3,58
MIPH I	0,541	37,98	0,097	0,652	5,58	2,1
MIPH II	0,881	55,5	0,46	0,7544	19,7	2,80
MIPH III	0,898	57,33	0,56	0,68	23,69	3,54
MIPH IV	0,984	57,24	0,438	0,892	20,1	2,92
MIPH V	0,91	50,05	0,6	0,77	21,16	3,38

Fonte: do autor (2026).

Nesse tipo de isoterma, o parâmetro k_f é relacionada com a capacidade de adsorção do material, ou seja, quanto maior o valor do parâmetro k_f maior será a capacidade adsorvativa do material, bem como o parâmetro n que está relacionado a intensidade de adsorção, ou seja, quanto maior o valor de n mais forte é a interação entre o sítio ativo e o adsorvato, dessa forma ele relaciona como a concentração de equilíbrio afeta os valores de quantidade adsorvidas (Nascimento *et al.*, 2014).

Para $1 < n < 10$, como é o caso do NIP com valor de 2,36, se traduzindo em fortes interações entre a fluoxetina e os sítios de adsorção do NIP, compreendendo a um modelo favorável de adsorção, o que se traduz em que para pequenos valores de concentração de equilíbrio consegue se atingir grandes quantidades adsorvida pelo material.

Todas as demais amostras estudadas contidas na tabela 8 tiveram uma melhor adequação ao modelo de Langmuir. Os parâmetros de Q_{max} promove uma estimativa da capacidade máxima adsorvativa do material variaram entre 48,8 para o MIP a 57,7 mg g⁻¹ MIPH III, já o parâmetro K representa a força de interação entre as moléculas de adsorvato e os sítios de adsorção do adsorvente, quanto maior o valor as moléculas tendem a permanecer ligadas à superfície por mais tempo, favorecendo a adsorção e quanto menor mais a tendência de dessorção. Onde a isoterma será dita como favorável para valores de K positivo. Característica essa apresentada por todas as amostras adequadas ao modelo de Langmuir. (Nascimento *et al.*, 2014).

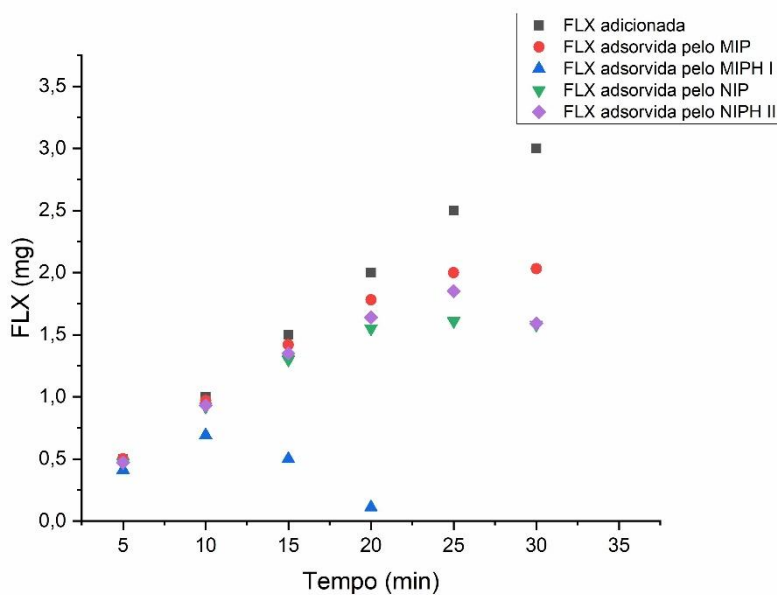
De maneira geral todas as amostras exibiram resultados cada qual em seu modelo mais adequado e em outras classificações estabelecidas pela IUPAC como as isotermas do tipo L,

isotermas de adsorção favoráveis a fluoxetina. Apenas o MIPH I não exibiu adequação satisfatória a nenhum dos modelos, modelos de isotermas propostos. A hipótese para isso é relacionada ao processo de incorporação da heteroestrutura ao polímero de impressão molecular e a forma que a HT ocupado os poros do polímero, uma vez que se trata de um material poroso no interior de outro material poroso não se adequando aos modelos cinéticos já existente.

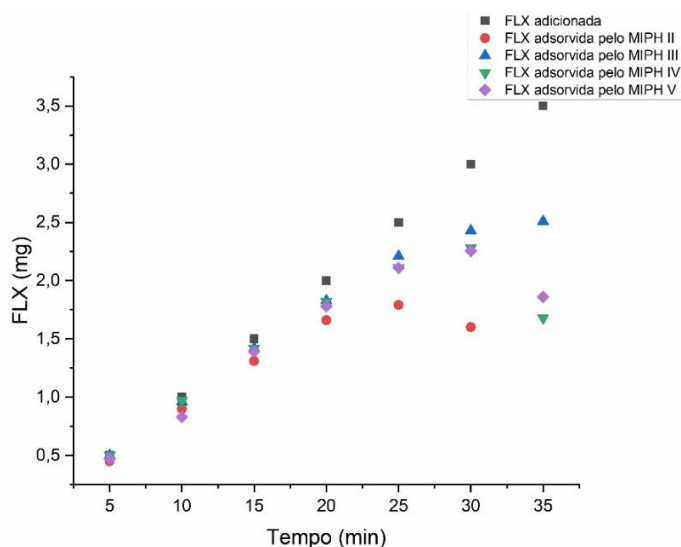
6.4.2 Capacidade máxima adsortiva

Os estudos de capacidade de adsorção foram realizados como descrito na seção 5.6.2 com o objetivo de medir a capacidade máxima de fluoxetina que cada MIP seria capaz de adsorver. Os resultados estão expressos na figura 45.

Figura 45 – Capacidades máximas adsortivas dos materiais sintetizado com variações do processo de composição utilizando a fluoxetina como adsorvente



(a)



(b)

Fonte: do autor (2026)

Legenda: (a) Capacidade máxima adsorvida e tempo para atingir do grupo controle.

(b) Capacidade máxima adsorvida e tempo para atingir das amostras com variações de síntese e composição.

Os valores máximos de fluoxetina (mg) adsorvidos em 50 mg de MIP e o tempo para atingir a adsorção máxima no processo são expressos na tabela 9.

Tabela 9 – Capacidade máxima adsorvida e tempo para atingir

Amostra	Capacidade máxima de fluoxetina adsorvida (mg)	Tempo (min)
MIP	2,03	25
MIPH I	0,69	10
MIPH II	1,79	25
MIPH III	2,51	35
MIPH IV	2,25	30
MIPH V	2,25	30
NIP	1,61	25
NIPH II	1,85	25

Fonte: do autor (2026).

Os valores de adsorção máxima encontrados para os MIPs III, IV e V podem ser associados aos valores de área superficial obtidos nas caracterizações por BET. Maiores valores de área superficial (145,3, 93,83 e 160,15 m² g⁻¹ para os MIPs III, IV e V,

respectivamente, forneceram maiores capacidade adsorptivas, possivelmente devido a um maior número de sítios de ligação para a molécula alvo (SUN *et al.*, 2018).

No entanto, apenas o valor de área superficial não é determinante para a capacidade adsorptiva do material, tanto o MIP, NIP e NIPH II exibiram as menores áreas superficiais entre os polímeros aplicados (36,7, 7,1 e 3,93 m² g⁻¹, respectivamente) e mesmo com áreas superficiais bastante reduzidas em relação a outras matérias, como o MIPH II, com área de 134,47 m² g⁻¹, exibiram desempenho similar ou superior. Essa característica pode estar relacionada com o tamanho dos poros dessas matérias cerca de 2,5 vezes maior em relação ao poro do MIPH II.

De maneira geral, a adição de maior massa de heteroestruturas, de 50 mg (MIPH I) para 150 mg (MIPH III), aos polímeros de impressão molecular, ampliaram sua capacidade máxima de adsorção como foi observado comparando os resultados do MIPH I com o MIPH III na tabela 9. A mudança da heteroestrutura incorporada (MIPH II) também promoveu o mesmo efeito, ambas alterações promoveram um aumento na área superficial devido a um maior número de sítios ativos capazes de se ligarem com a molécula alvo, podendo esse aumento ser relacionado com a ampliação da capacidade máxima adsorptiva. Assim, com o aumento no tempo de rampa de 2,5 min (MIPH I) para 5 min (MIPH IV), resultou no mesmo fenômeno, o que promoveu maior capacidade adsorptiva em relação ao MIPH I.

6.4.3 Seletividade

O estudo de seletividade foi realizado comparando a adsorção da fluoxetina com outros fármacos e potencialmente relacionados com contaminação ambiental, como o diclofenaco e paracetamol. Os resultados dos estudos de adsorção seletiva realizados com os MIPs e NIPs, bem como, com as heteroestruturas estão descritos na tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros adsorptivos dos polímeros obtidos nos estudos de seletividade

Amostra	Parâmetros	Molécula alvo e análogas		
		Fluoxetina	Diclofenaco sódico	Paracetamol
MIP	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	9,5098	9,310	1,5522
	kd (L.g ⁻¹)	33,963	29,0941	1,1044
	k		1,1673	30,7532
	k'		0,3678	
MIPH I	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	9,4909	9,29160	1,8274
	kd (L.g ⁻¹)	33,896	35,7369	1,14
	k		0,9484	29,7317
	k'		0,1155	

(continuação)

(conclusão)

Amostra	Parâmetros	Molécula alvo e análogas		
		Fluoxetina	Diclofenaco sódico	Paracetamol
MIPH II	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,43471	9,23651	1,8561
	(L.g ⁻¹)	33,6954	35,525	1,1389
	k		0,9484	29,5858
	k'			
MIPH III	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,54793	9,34735	1,6384
	(L.g ⁻¹)	34,0997	35,9513	1,119
	k		0,9484	30,4613
	k'			
MIPH IV	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,47215	9,27316	1,5490
	(L.g ⁻¹)	33,8291	35,6660	1,1
	k		0,9484	30,7422
	k'			
MIPH V	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,47215	9,27316	1,4667
	(L.g ⁻¹)	33,8291	356660	1,0896
	k		0,9484	31,045
	k'			
NIP	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,52887	9,32869	1,6451
	(L.g ⁻¹)	34,0316	10,7222	1,1185
	k		3,1738	30,4248
	k'			
NIPH II	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,49098	9,2916	1,3304
	(L.g ⁻¹)	33,8963	4,1296	1,0741
	k		8,2081	31,5557
	k'			
CdS/TiO ₂	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,50989	9,3101	1,2932
	(L.g ⁻¹)	33,9639	5,8188	1,0713
	k		5,8369	31,701
	k'			
TiO ₂ /CdS	qexp (mg.g ⁻¹) kd	9,50989	9,3101	1,2235
	(L.g ⁻¹)	33,9639	3,6653	1,0627
	k		9,2660	31,957
	k'			

Fonte: do autor (2026).

Os parâmetros apresentados na tabela 10 foram obtidos por meio das Equações 6 a 8 abaixo.

$$Kd = \frac{qe}{Ce} \quad (6)$$

$$k = \frac{Kd \text{ fluoxetina}}{Kd(X)} \quad (7)$$

$$k' = \frac{k_{MIP}}{k_{NIP}} \quad (8)$$

É possível observar que em todos os materiais analisados, tanto a fluoxetina quanto o diclofenaco tiveram adsorção similares, tendo sua remoção completa. Entretanto para os MIP e MIPHS ocorreu a adsorção em um primeiro momento da fluoxetina (tempos menores que 30 segundos) e em seguida do diclofenaco (tempos próximos a 2 min). Esse comportamento se repetiu para todas as amostras, mas de forma mais evidente com os NIP, NIPH II e nas heteroestruturas, os quais observa-se a adsorção máxima de diclofenaco próximos a 6 min e em

menos de 1 min para a remoção da fluoxetina.

Para o fármaco paracetamol ocorreu adsorção de, aproximadamente, 10% em 30 min, indicando baixa afinidade por todos os materiais. Sendo que todos os materiais apresentaram comportamentos bastante similares quanto a interação com cada um dos fármacos. Fatores, como poros com volume insuficientes para a retenção das moléculas de fluoxetina ou, material sem a presença de grupos funcionais seletivos à fluoxetina devido a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas do ácido metacrílico, podendo ser responsável por “apagar” as impressões da fluoxetina (Koler *et al.*, 2018).

Entretanto, o tamanho das moléculas, tipo de estrutura e grupos funcionais como no caso do diclofenaco, com estrutura semelhante a da fluoxetina presença de halogéneos na estrutura molecular e grupo amina, quando comparado com o diclofenaco comparada ao paracetamol apresentou menor seletividade dos materiais para a fluoxetina devido a semelhança estrutural das moléculas analisadas.

Essas suposições ganham força ao analisar a eficiência bastante similar entre os MIPs e MIPH II em “capturar” a fluoxetina, com comportamento muito similar ao NIP e NIPH II. Esse comportamento de competição no processo adsorptivo entre a fluoxetina e o diclofenaco pode ser explicado pela presença de certos grupos funcionais nas moléculas de fluoxetina e diclofenaco, como o NH, em posições e estruturas semelhantes, os quais não são observados no paracetamol.

Em que K_d ($L\ g^{-1}$) é o coeficiente de distribuição, k é o coeficiente de seletividade da fluoxetina em relação à molécula análoga (X) e k' é o coeficiente relativo de seletividade com respeito ao MIP e NIP.

Os parâmetros coeficiente de distribuição (K_d) e coeficiente de seletividade (k) indicam a seletividade do polímero em relação à fluoxetina. Os valores encontrados de k foram próximos a 1 para todos os polímeros MIP e MIPhs analisados (em relação ao diclofenaco). Esses valores indicam que houve a adsorção não preferencial das moléculas análogas a fluoxetina em relação à mesma para todos os MIPs, sugerindo ausência de seletividade dos polímeros em relação à molécula alvo em relação ao diclofenaco.

Porém os valores de k' foram inferior que 1 para o MIP e MIPH I, o que indica que a adição da molécula modelo no processo de síntese produziu polímeros (MIPs) menos seletivos à fluoxetina em relação aos seus NIPs. Esses valores sugerem ineficiência na produção de sítios seletivos, porém o processo pode ser aprimorado para buscar maiores valores de k , visto a importância desse parâmetro.

Com base nos estudos de seletividade apresentados foi possível observar que variação

muito pouco significativa da seletividade dos materiais produzidos por decorrência do processo de síntese, para as moléculas estudadas, onde os materiais produzidos para moléculas com características mais distintas como o paracetamol apresentou seletividade mais significativa em relação a moléculas de maior semelhança como o diclofenaco com grupos funcionais e tamanho molecular semelhantes a fluoxetina.

6.5 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FLUOXETINA

6.5.1 Aplicação dos materiais em estudos de fotocatalise UV

Os estudos de fotocatalise foram conduzidos em todas as amostras produzidas para melhor compreensão da eficiência de fotodegradação e seu mecanismo de degradação da FLX. A degradação de uma solução 10 mg L⁻¹ de fluoxetina (FLX) exposta à luz UV, foi usada para avaliar as atividades fotocatalíticas dos fotocatalisadores isolados, suas heteroestruturas e incorporações aos polímeros de impressão molecular.

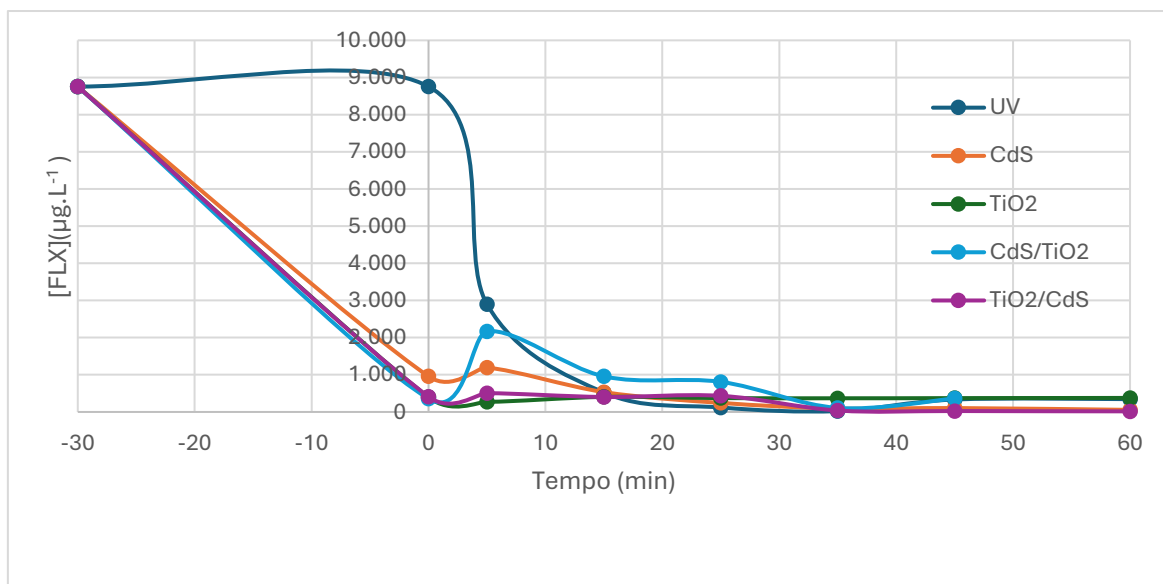
Anterior ao início dos processos fotocatalíticos, todas as amostras foram submetidas a estudo de adsorção prévia de 30 min (no escuro), sendo obtidos resultados com altas taxas de remoção adsortiva para todas as amostras. O semicondutor CdS apresentou a menor taxa de adsorção (89%) já para os demais materiais heteroestruturas e polímeros com incorporação do CdS/TiO₂ a remoção adsortiva foram de aproximadamente 95%. Estes resultados de adsorção, podem ser correlacionados aos dados de caracterização apresentados, principalmente relacionados as áreas superficiais (BET) para o CdS/TiO₂ que apresentou alta área superficial apresentada na tabela 6.

Esse resultado pode ser atribuído a possíveis interações do fármaco com a superfície dos NIPHS por meio dos grupos -CH₃ (apolares) presentes na estrutura polimérica, que implicam em aumento da hidrofobicidade do nanomaterial favorecendo a adsorção da FLX ou na presença de grupamentos amidas com par de elétrons livres do nitrogênio (Bleszynski; Kumosa, 2018; Peterson *et al.*, 2015).

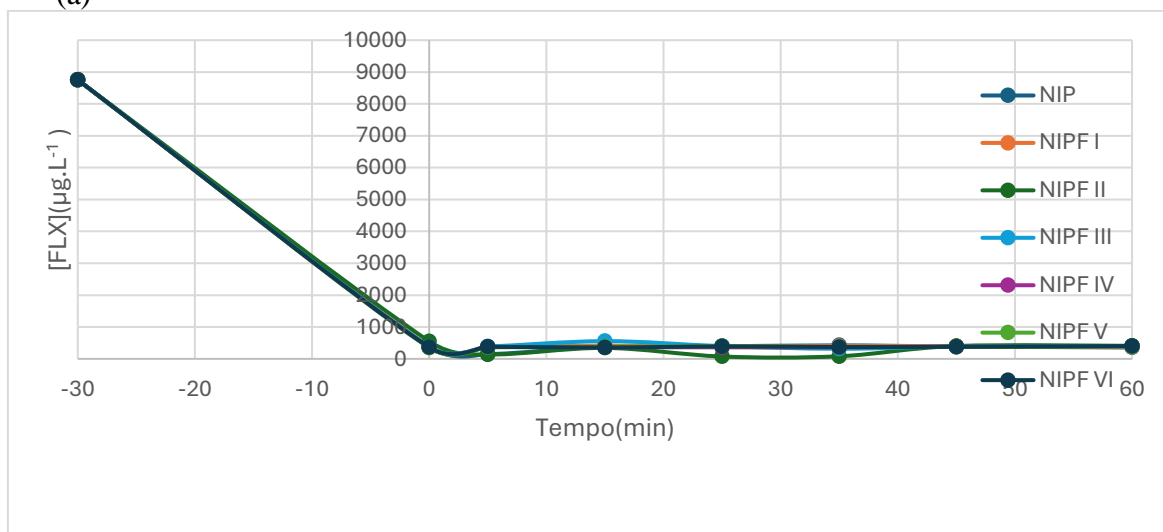
Com base na figura 46, é possível verificar que, juntamente com a diminuição da concentração inicial de FLX, a formação e posterior degradação dos subprodutos TFMP (d) e (f) e PPMA (c) e (e) são identificados e quantificados. Além dos compostos identificados com padrões analíticos, outros picos foram observados no cromatograma. A remoção da FLX, apresentada na tabela 11 para o tempo máximo estudado de 60 min de

irradiação, foi de 96% não apresenta variação significativa quando aplicado os diferentes fotocatalisadores.

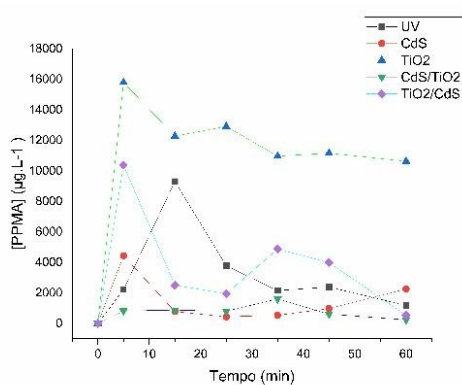
Figura 46 – Variação da concentração inicial de FLX e TP após ensaio de degradação. Condições: 30 mL de 10 mg/L de FLX com 15mg de fotocatalisadores, irradiação no sistema UV nos tempos de 5 a 60 min



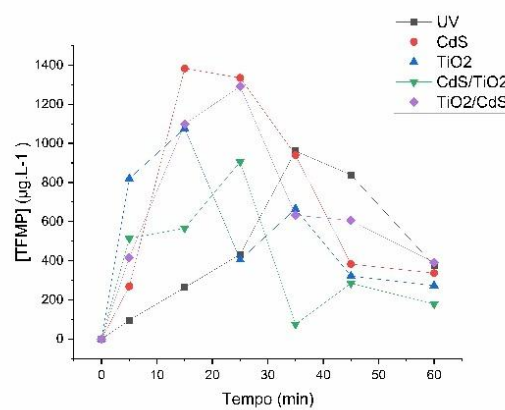
(a)



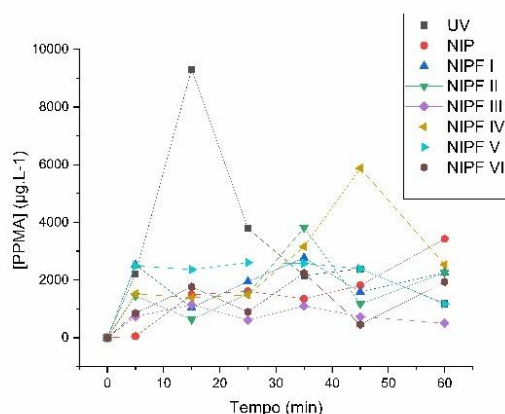
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: do autor (2026).

Legenda: (a) Remoção de fluoxetina em função do tempo por meio da fotólise UV e fotocatalise das heteroestruturas.

(b) Remoção de fluoxetina em função do tempo por meio da fotocatalise das heteroestrutura associadas aos NIP.

(c) Formação em função do tempo do TP (PPMA) por meio da fotólise UV e fotocatalise das heteroestruturas.

(d) Formação em função do tempo do TP (TFMP) por meio da fotólise UV e fotocatalise das heteroestruturas.

(e) Formação em função do tempo do TP (PPMA) por meio da fotocatalise das heteroestrutura associadas aos NIP.

(f) Formação em função do tempo do TP (TFMP) por meio da fotocatalise das heteroestrutura associadas aos NIP.

(f)

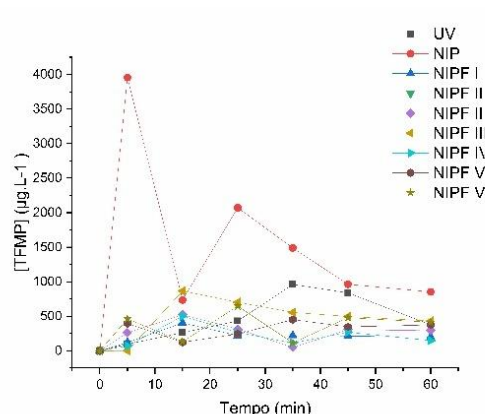


Tabela 11 – Remoção de FLX após 60 min de irradiação

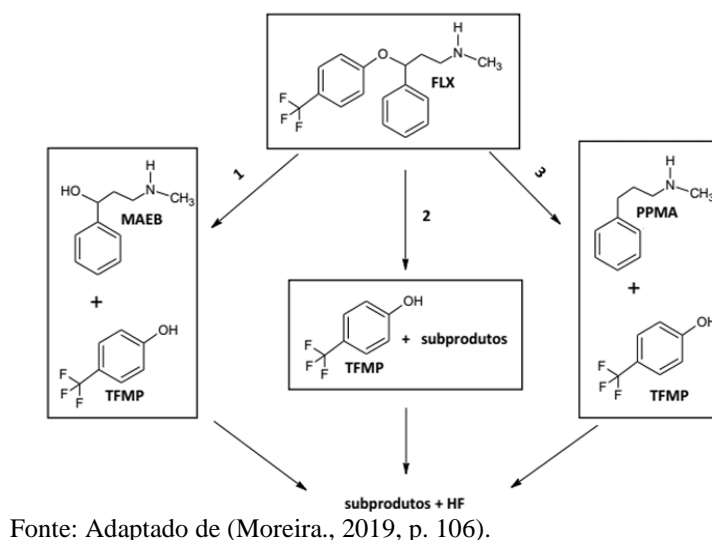
Amostra	Remoção de FLX	Amostra	Remoção de FLX
UV	96%	NIP	95%
CdS	99%	NIP H I	94%
TiO ₂	95%	NIP H II	95%
CdS/TiO ₂	95%	NIP H III	95%
TiO ₂ /CdS	99%	NIP H IV	95%
		NIP H V	95%

Fonte: do autor (2026).

Produtos de transformação (TP) gerados pela degradação da FLX, com decaimento de concentração da FLX, são observados na análise cromatográfica. Os metabólitos MAEB e PPMA são subprodutos verificados em mecanismos distintos, exibindo

competição durante a degradação da FLX para sua formação, uma vez que, o PPMA é subproduto de fotólise direta e o MAEB é subproduto de oxidação radicalar da FLX como apresentado na figura 47. O TFMP é resultado do rompimento da ligação éter da FLX (Lam *et al.*, 2005, Wang *et al.*, Seiwerta), já os TPs (MAEB e PPMA) são correspondentes a hidroxilação e hidrogenação do carbono quiral, respectivamente, sendo compostos já relatados em estudos anteriores (Arriaga *et al.*, 2011; Petrovic E Barceló, 2007).

Figura 47 – Mecanismo proposto de degradação da FLX após processos fotolíticos. Condições: 10 mL de FLX $4,23 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, pH₀ = 7,22



Os TPs (TFMP e PPMA) apresentam decaimento de concentração após um valor máximo de formação, confirmando que estes também são degradados durante o período de irradiação. O TP MAEB não foi identificado durante o processo de fotodegradação UV em nenhuma das amostras testadas. As quantificações dos TP são de grande importância, uma vez que, processos que apresentam menores quantidades destes compostos tendem a alcançar a mineralização mais rapidamente (Moreira., 2019). Na tabela 12 apresentam as taxas de conversão da FLX em seus respectivos TPs, calculados de acordo com a Equação 9, sendo as concentrações expressas em mol L⁻¹.

$$\text{Convers\~ao}(\%) = \frac{[TP]}{[FLX]_0 - [FLX]_T} \quad (9)$$

Tabela 12 – Conversão (%) da FLX em seus respectivos TPs (PPMA e TFMP)

Amostras	Conversão TFMP	Conversão PPMA
UV	11%	43,8%
CdS	16,82%	58,73%
TiO ₂	12,89%	-
CdS/TiO ₂	11,4%	12,61%
TiO ₂ /CdS	15,51%	55,95%
NIP	45,98%	40,97%
NIP H I	4,84%	33,16%
NIP H II	6,2%	43,95%
NIP H III	13,3%	13,97%
NIP H IV	5,97%	70,15%
NIP H V	5,38%	28,52%

Fonte: do autor (2026).

Comparando os resultados mostrados na tabela 12 da conversão fotocatalítica de FLX → TFMP como diferentes processos fotocatalíticos, observasse grandes variações com conversões de apenas 4,84% para o NIPH I até 46% para o NIP. Variações significativas em relação a conversão de FLX em PPMA também ocorreram com a menor conversão realizado pelo CdS/TiO₂ (12,6%) e maiores valores para o NIPH IV (70,15%). A presença de PPMA e TFMP, entre outros TPs não identificados, pode ser atribuída a alta adsorção e afinidade dos fotocatalisadores e NIPs com a FLX, permitindo a interação direta com os sítios dos fotocatalisadores e limitando sua interação externa com os radicais hidroxilas. A remoção de FLX apresentada na tabela 11 atinge valores de 96% (fotólise), e entre 95 a 99,8% para os demais materiais com valores próximos aos do processo adsorptivo prévio ao início da iluminação UV. Como a remoção de FLX apresenta valores próximos para os diferentes processos, é evidente que a inserção dos semicondutores exerce maior

influência na conversão da FLX em seus TP do que em sua degradação. Porém estudos com os MIPs ainda não foram realizados,

Os NIP e NIPs apresentaram alta taxa de remoção para a FLX como mostrado na tabela 11, no entanto a conversão da mesma em relação aos TP foi significativamente baixa. Este comportamento pode ser atribuído a remoção por meio do processo adsorptivo e baixa conversão fotocatalítica, outra hipótese que vale ser ressaltada é a da conversão dos TPs (TFMP, PPMA e MAEB) em outros subprodutos. Os cromatogramas identifica outros picos significativos que reforçam a possibilidade desse processo para os materiais estudados.

Os fotocatalisadores (CdS, TiO₂, CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS) e o processo fotolítico apresentaram resultados semelhantes em relação ao TFMP com conversões próximas de 15%, em relação ao PPMA e as conversões dos fotocatalisadores foram superiores aos do NIP, próximas a 60% para o CdS e TiO₂/CdS, as altas conversões em PPMA indicam a ocorrência de fotólise direta para esses materiais.

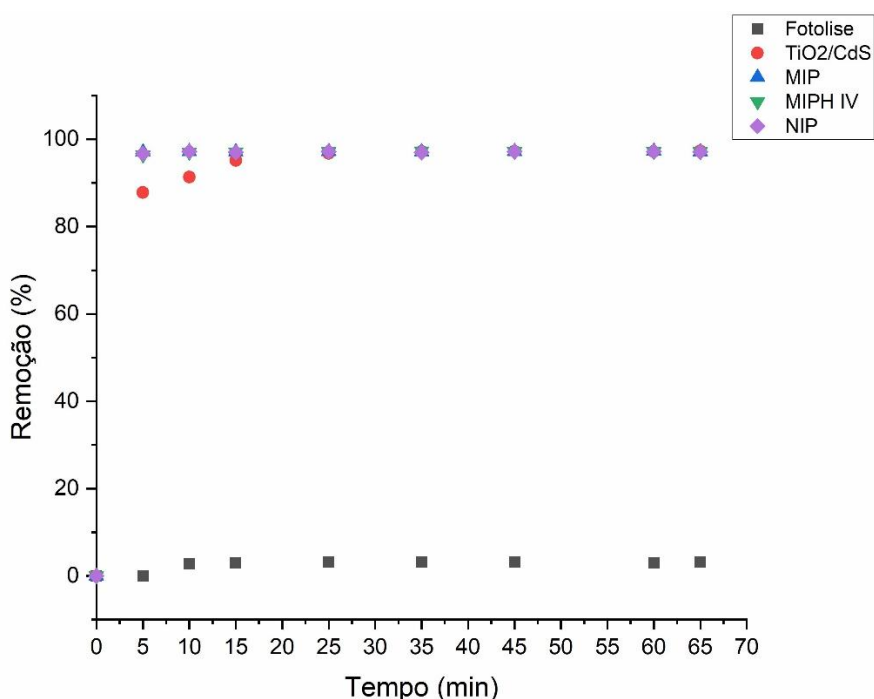
A importância de se avaliar as taxas de conversão em estudos de fotodegradação são evidentes, uma vez que, por exemplo, o TFMP tem sido relatado como reagente em síntese orgânica e, alguns de seus produtos de degradação apresentam hepatotoxicidade (Liu *et al.*, 2016; Thompson *et al.*, 2000; Wier *et al.*, 2015), de modo que, o controle de suas taxas de formação são de interesse diverso. De modo geral, a eficiência das heterojunções TiO₂/CdS e CdS/ TiO₂ e suas incorporações nos NIPs na remoção da FLX e seus TPs (MAEB, PPMA e TFMP) foi comprovada sob irradiação UV.

6.5.2 Aplicação dos materiais em estudos de fotocatalise visível

Os estudos de fotocatalise na região do visível foram conduzidos para as amostras das heteroestruturas de CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS e também para as amostras de NIP, NIPs II, MIP, MIPs I que compõem o grupo controle além das amostras MIPs II, III, IV e V para melhor compreensão da eficiência de fotodegradação e seu mecanismo de degradação da fluoxetina na região do visível. Para isso uma solução 10 mg L⁻¹ de fluoxetina (FLX) exposta à luz visível, foi usada para avaliar as atividades fotocatalíticas dos fotocatalisadores isolados e a associação das mesmas aos polímeros de impressão molecular. As análises cromatográficas foram conduzidas empregando as condições cromatográficas apresentadas na seção 5.3 (materiais e métodos).

O branco utilizado que foi a água de padrão Milli-Q, e é possível observar um pico em 2.5 min referente a saída do ácido fórmico empregado na fase móvel A e outro pico em 12.5 min que se mostrou presente em todas as análises, indicando ser um possível contaminante em algum dos reagentes empregados nas análises cromatográficas. Dessa forma para análises posteriores esses picos são desconsiderados devido sua natureza.

Figura 48 – Remoção de Fluoxetina pelo processo de fotodegradação visível



Fonte: do autor (2026).

Na figura 48 é apresentado a taxa de remoção da fluoxetina durante o processo de fotodegradação por meio da luz visível para a fotólise e amostras testadas. Para avaliar a eficiência do fotodegradação na região visível, utilizando os fotocatalisadores, foi conduzido a fotólise da fluoxetina para avaliar a influência da presença dos fotocatalisadores na degradação da fluoxetina utilizando luz visível. No anexo A é mostrado os cromatogramas sobrepostos da irradiação entre os períodos de 5 a 60 min, sendo observada uma pequena diminuição da área do pico referente a fluoxetina em 10.3 min, além do aparecimento de um outro pico em 7.3 min, podendo ser um possível subproduto de degradação, com redução abaixo dos 3% da concentração de FLX ao final do tempo de irradiação como mostrado na figura 48. Com isso, é evidente que a eficiência da luz visível na remoção (degradação) de fármacos como a fluoxetina é extremamente baixa.

Anterior ao início dos processos fotocatalíticos, todas as amostras foram submetidas a estudo de adsorção prévia de 5 min (no escuro). Nos anexos de B a D são observados os cromatogramas de algumas das amostras testadas onde é visível o desaparecimento do pico relacionado a fluoxetina e surgimentos de outros picos, em 8.2, 11.2 e 11.6 min, na figura 48 observa-se uma remoção superior a 97,2% da fluoxetina, nos primeiros 5 min. Uma vez que toda para todos os materiais produzidos (fotocatalisadores e polímeros de impressão molecular associados as heteroestruturas) obtiveram resultados abaixo dos limites de detecção das curvas de calibração.

Esse comportamento pode ser associado principalmente as fortes capacidades adsorptivas que todos os materiais apresentaram, resultados esses, já descritos na seção 6.4.1 e 6.4.2 onde são apresentados os resultados dos estudos de cinética e capacidade adsorptivo dos materiais sintetizados. Outro aspecto que devem ser ressaltados é a presença também dos picos em 8,3, 11,2 e 11,5 min, presente no material MIP como pode ser observado no anexo 3. Esses materiais, como discutido na seção 6.3.2 e na figura 30, não apresentam fotoatividade na região que compreende o visível, dessa maneira tais picos podem se tratar de resíduos de síntese no interior dos poros dos materiais que não foram removidos durante o processo de lavagem e não de subprodutos de degradação da fluoxetina.

Outro ponto que deve ser ressaltado é a característica do detector utilizado na análise, por se tratar de um detector que depende da característica da substância gerada pela degradação, de absorver no comprimento de onda utilizado o qual é 224 nm, comprimento escolhido e otimizado para detecção da fluoxetina. Assim, o método e a técnica empregada pode não ser capaz de detectar os produtos de transformação gerados. Em testes anteriores foi observado a baixa absorção pelos metabolitos conhecido como MAEB e TFMP, disponíveis no laboratório, mesmo em concentração elevadas, superiores a 10 mg L⁻¹. Para isso os mesmos estudos foram conduzidos utilizando outro equipamento, um LC-MS, cujas características do detector não depende das capacidades dos TP de interagir a luz na região de 224 nm.

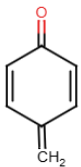
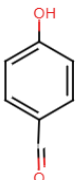
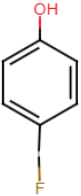
6.5.3 Identificação de intermediários por LC/MS

Para melhor entendimento dos processos envolvidos na remoção da fluoxetina foi empregado na análise de fotodegradação, por luz visível, a análise por espectrometria de massa, cujo metodo utilizado esta descrita na seção 5.2. No quadro 3 são apresentados os

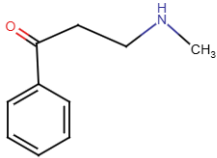
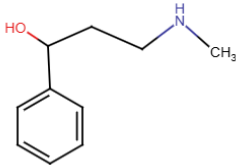
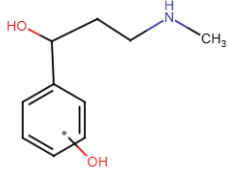
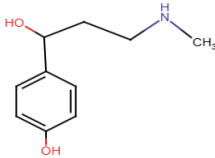
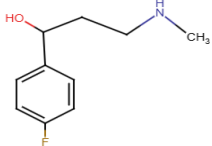
possíveis produtos de degradação (TP) encontrados no espectro de massa após os estudos de degradação no intervalo de 5 a 60 min de irradiação, com luz visível, pelos materiais produzidos nesse estudo. Para o estudo da fotólise não foi detectado as relações m/z apresentadas e/ ou não se apresentaram em concentrações capazes de serem detectadas pelo equipamento. Tais resultados evidenciam que, devido as características do detector UV, empregado para os estudos de fotodegração, não foi possível identificar e/ou detectar alguns dos compostos gerados.

Quadro 3 – Intermediários identificados por LC-MS para o reator visível, para os materiais (CdS/TiO₂, TiO₂/CdS, MIPH I, II, III, IV e V, NIPH II), além do estudo de fotólise

(continuação)

Produtos de transformação	(m/z[H ⁺])	Estrutura molecular (Sugestão)
TP 1	107	 <p>The structure shows a six-membered ring with a double bond between the top and right carbons, a carbonyl group (=O) at the top position, and a methylene group (-CH₂) at the bottom position.</p>
TP 2	124	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the top position and an aldehyde group (-CHO) at the bottom position.</p>
TP 3	127	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the top position and a fluorine atom (-F) at the bottom position.</p>

(conclusão)

Produtos de transformação	(m/z[H+])	Estrutura molecular (Sugestão)
TP 4	164	 <chem>CC(=O)NCCC1=CC=CC=C1</chem>
TP 5	166	 <chem>CCNCCC1=CC=CC=C1O</chem>
TP 6	182	 <chem>CCNCCC1=CC=C(O)C(O)=C1O</chem>
TP 7	184	 <chem>CCNCCC1=CC=C(O)C=C1</chem>
TP 8	186	 <chem>CCNCCC1=CC=C(F)C=C1O</chem>

Fonte: do autor (2026).

Por meio da técnica de espectrometria de massa associada a cromatográfica líquida de alta eficiência foi possível comprovar a ocorrência da fotodegração por meio da detecção de metabolitos já documentados em outras literaturas apresentados no quadro 4 como também a detecção de outros possíveis produtos de transformação ainda não catalogados contidos no quadro 3.

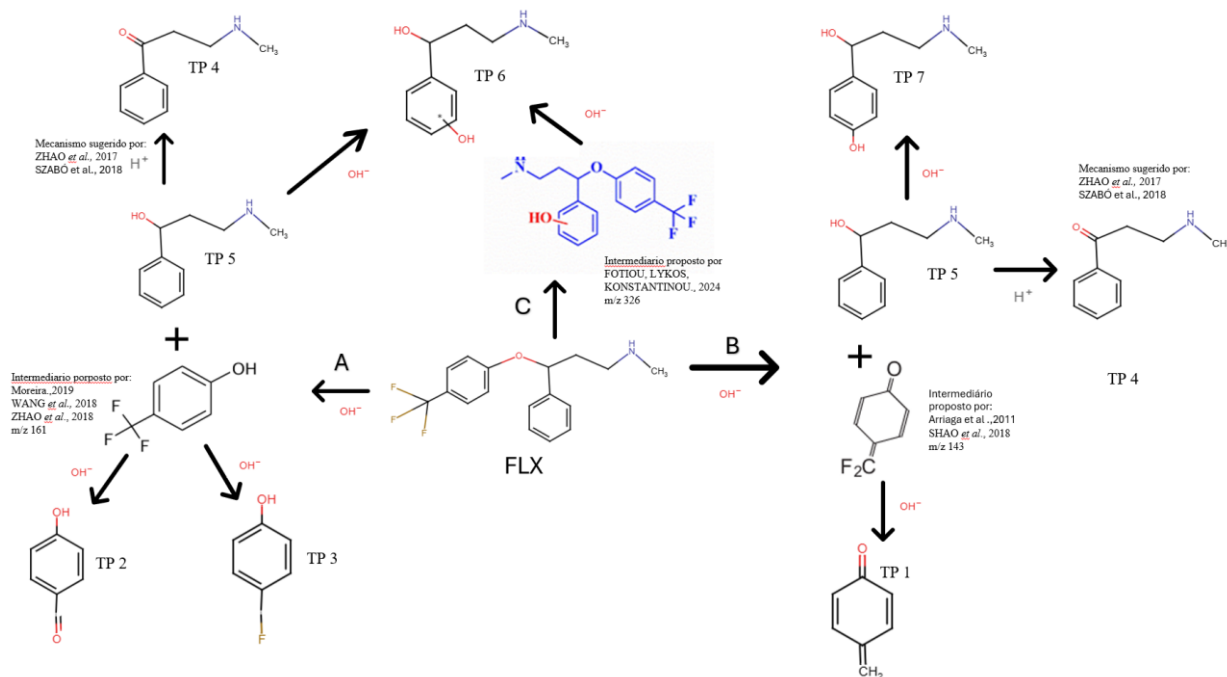
Quadro 4 – Dados comparativos de degradação de FLX e formação de TP, quando aplicados diferentes processos de degradação

Processo	Espectro identificado (m/z[H+])	Referência
Fotólise UV Fotólise UV/MW	143; 163; 166; 286 ;291; 304; 310-1; 310-2; 317; 337; 385	Moreira., 2019
Degradação eletroquímica	163; 166; 310; 326; 358	Wang <i>et al.</i> , 2018
Ozonização	164; 166; 237; 259; 281; 298-1; 298-2; 325; 357	Zhao <i>et al.</i> , 2017
Processo UV/ácido peracético	148; 166; 182; 310; 326	Hollon; Dominic; Achari., 2020
Fotocatalise utilizando TiO2 P25 e g-C3N4	162; 164; 166; 182; 310; 326; 358	Fotiou; Lykos; Konstantinou., 2024
Degradação eletroquímica	162; 166; 286; 326; 358	Shao <i>et al.</i> , 2018

Fonte do autor (2026).

De acordo com o mecanismo proposto e ilustrado na figura 49, os TP apresentados no mecanismo de degradação da FLX correspondem aos processos de hidrólise da FLX, conforme relatado na literatura. As estruturas sugeridas neste trabalho, para TP de degradação de FLX por meio dos diferentes processos, são suportadas na literatura (Fotiou; Lykos; Konstantinou., 2024; Moreira., 2019; Arriaga *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2016; Lam *et al.*, 2005; Shao *et al.*, 2018; Szabó *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018c).

Figura 49 – Mecanismo proposto de degradação da FLX por LC-MS



Fonte: do autor (2026).

As reações de fotodegradação indireta também podem levar à formação de subprodutos hidroxilados e desalquilados. A desalquilação pode causar a formação de produtos como o TP 5, de m/z 166, correspondentes a hidroxilação do carbono quiral. O rompimento da ligação éter da FLX resultou na formação do intermediário denominado TFMP, com sinal de m/z em 161, descrito por Moreira., 2019. O TP5 é então oxidado para dar origem ao TP4, ou hidroxilado produzindo o composto TP6. Por outro lado, na via C, radicais hidroxilas, produzidos indiretamente pela hidrólise da água, podem levar à hidroxilação da FLX, produzindo o intermediário com sinal em m/z 326; degradado potencialmente, por meio da clivagem fotoinduzida de sua ligação éter C-O, levando assim à produção também do TP6, mecanismos esse descrito na literatura (Fotioiu; Lykos; Konstantinou., 2024).

Os TPs 2 e 3 são possivelmente produto de degradação do intermediário TFMP proposto por MOREIRA., 2019, por meio da ação direta do radical hidroxila, sobre o grupo tri-fluorometil da FLX, causando a desfluorinação total para a formação do TP 2 ou parcial para o TP3. Essas reações também foram relatadas em estudos anteriores sobre a foto-oxidação de produtos farmacêuticos (Arriaga *et al.*, 2011).

Outra rota proposta, a rota B, propõem um mecanismo distinto composto também por reações de fotodegradação indireta relacionada ao ataque do radical hidroxila na ligação carbono-oxigênio, entre dois anéis benzênicos, formando subprodutos O-desalquilados (TP 5)

já mencionado anteriormente e o intermediário 2, proposto no trabalho de (Shao *et al.*, 2018, que, posteriormente, também foi proposto de ARRIAGA *et al.*, 2011. relacionado com a desfluorinação por ação direta dos radicais hidroxila, resultando no subproduto TP 1.

Os produtos de transformação identificados neste estudo apresentaram correspondência parcial com os compostos relatados na literatura (quadro 4). Considerando que, alguns destes compostos diferem entre si, em relação a literatura, dependendo da rota de degradação aplicada, os mecanismos de degradação sugeridos são orientados por processos de oxidação, fotólise e hidrólise.

Durante o estudo de formação dos metabólitos analisados foi observado uma variação nos produtos formados, todos os materiais apresentaram produção do metabólito denominado TP 1 se mostrando presente em todos os tempos do estudo de fotodegradação, as heteroestruturas CdS/TiO₂ e TiO₂/CdS foram as únicas capazes de produzir o metabólito TP7 sugerindo que ocorreu a rota de fotodegradação B para estes materiais.

E durante o estudo do material MIPH I e MIPH III foram detectados os metabólitos TP4 e TP5, já para os materiais NIPH II, MIPH II, IV e V apresentaram a produção dos metabólitos TP4 e TP5 além dos metabólitos T2 e TP3, sugerindo para os materiais MIPH I e III há ocorrência da rotas B, e para os NIPH II, MIPH II, IV e V ocorre a fotodegradação pela rota A e também pela B e a presença do TP 2 e 3 são oriundos da rota B e a aparição do TP 4 e 5 é comum as duas rotas de fotodegradação, e o TP1 é oriundo da rota A produzidos por todas as amostras.

Em resumo os polímeros de impressão molecular associados as heteroestruturas MIPH I e III, juntamente com as heteroestruturas isoladas fotodegradaram pela rota de reação B. E os materiais NIPH II, MIPH II, IV e V pela rota A e B. Em relação aos metabólitos denominados TP 6 apareceu de maneira inconstante ao longo do estudo sem padrão aparente podendo estar relacionado com um equilíbrio com o metabólito TP 5, uma vez que o TP 6 se trata da adesão de uma hidroxila ao TP5. A ausência de uma análise quantitativa dos metabólitos gerados não permite a determinação se houve ou não a ocorrência de uma rota preferencial.

7 CONCLUSÃO

A síntese por microondas foi capaz de produzir todos os materiais propostos desde os fotocatalisadores, até suas incorporações aos polímeros de impressão molecular. A utilização da estratégia de heterojunção dos fotocatalisadores TiO₂ e CdS sintetizados por meio de microondas, ampliou a absorção do TiO₂ 280 nm para 480 nm permitindo as heteroestruturas produzidas e MIP associados as heteroestruturas exibirem fotoatividade na região do visível, a síntese do CdS gerou um material semi cristalino composto por uma mistura de fases alfa e beta, já a do TiO₂ produziu um material de característica amorfa, podendo essas características serem atribuídas a baixas temperaturas no processo de síntese. Todos os materiais produzidos apresentaram poros do tipo fenda e/ou uniformes composto por aglomerado de partículas característica observada por meio da histerese de N₂ do tipo H4. E por meio das técnicas de MEV-FEG/EDS observou-se a produção de partículas esféricas e a síntese do fotocatalisador denominado TiO₂/CdS produziu partículas 50% menores em relação ao material CdS/TiO₂. Além disso o parâmetro de síntese tempo de rampa aumentado de 2,5min para 5 min durante o processo de incorporação das heteroestruturas aos MIPs, foi capaz de produzir partículas 30% menores. Por meio dos estudos cinéticos os materiais apresentaram rápido equilíbrio adsorptivo de FLX com tempos próximos 3 min, se adequando ao modelo de pseudo-segunda ordem, demonstrando que a maior dos sítios adsorptivos se encontram na superfície do material e não no seu interior. Em relação ao estudo de seletividade materiais produzidos, exibiram seletividade para fluoxetina em relação ao paracetamol, mas não em relação ao diclofenaco, e a adição da molécula molde dos MIPs em relação aos NIPs não foi capaz de produzir sítios seletivos para a fluoxetina. O processo de degradação por meio da fotólise UV foi próximo a 96%, já a fotólise visível foi ineficiente com remoção de 3% da fluoxetina. Ao aplicar os materiais desenvolvidos na fotodegradação visível alcançou resultados promissores com remoção superior a 97% de FLX para as amostras testadas, sendo esse processo associado a fotodegradação e adsorção, sendo a fotodegradação visível por meio da oxidação indireta via radicais hidroxila ao invés de fotocatalise direta como por irradiação UV. Neste sentido, um avanço gradual para o entendimento do mecanismo de degradação da FLX utilizando MIPs associados as heteroestrutura de CdS e TiO₂ foi alcançado. Demonstrando a capacidade do material na degradação da FLX utilizando luz visível e sendo um passo promissor em direção a tecnologias mais sustentáveis na área de remediação ambiental. Sendo necessário estudos futuros acerca da toxicidade dos metabolitos gerados pelo mecanismo proposto.

REFERÊNCIAS

ABDEL-MAKSOU, Y.K, IMAM, E., RAMADAM, A.R. TiO₂ water-bell photoreactor for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 170, p 323-335, 1 de agosto de 2018.

AHMADPOUD, N *et al.* Design and optimization of TiO₂-based photocatalysts for efficient removal of pharmaceutical pollutants in water: Recent developments and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 57, 1 de janeiro de 2024.

AKGONULLU, S *et al.* Molecularly imprinted polymer-based sensors for protein detection. **Polymers**, v, 15 n. 629, 26 de janeiro 2023.

ALAGARASI, A *et al.* Solar-light driven photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline TiO₂, SnO₂, and TiO₂-SnO₂ composites. **Materials Today Sustainability**, v. 5, setembro de 2019.

ALI, G.K., OMER, K.M. Molecular imprinted polymer combined with aptamer (MIP-aptamer) as a hybrid dual recognition element for bio(chemical) sensing applications. Review. **Talanta**, v. 236, 11 de setembro de 2022.

ALI, Y.A.E.H *et al.* Molecular imprinting technology for next-generation water treatment via photocatalysis and selective pollutant adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, abril de 2024.

AMADOR, M.H.B, MCDONALD, M.D. Molecular and functional characterization of the Gulf toadfish serotonin transporter SLC6A4. **The Company of Biologists**, v. 221, 6 de abril de 2018.

ARRIAGA, M.F., OTSU, T., OYAMA, T., GIMENES, J., ESPLUGAS, S., HIDAKA, H., SERPONE, N. Photooxidation of the antidepressant drug fluoxetine (Prozac) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. **Water Research**, v. 45, p. 2782 - 2794, 8 de março de 2011.

BAGHERI, A. R *et al.* Molecularly imprinted polymers-based adsorption and photocatalytic approaches for mitigation of environmentally hazardous pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9 de dezembro de 2021.

BARATI, A *et al.* Synthesis/characterization of molecular imprinted polymer based on 3 magnetic chitosan/graphene oxide for selective separation/ 4 preconcentration of fluoxetine from environmental and biological 5 samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 212-221, 2017.

BEEK, T.A.D *et al.* Pharmaceuticals in the environment- global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.35, n. 4, p 823-835, 25 de fevereiro de 2016.

BERILI, N *et al.* Molecular imprinting technology for biomimetic assemblies. **Hacettepe Journal of Biology and Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 575-601, outubro de 2020.

BIELÉN, A *et al.* Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. **Water Research**, v. 126, p. 79-87, 9 de setembro de 2017.

BLAIR, B.D *et al.* Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93, p. 2116-2123, 23 de agosto 2013.

BLESZYNSKI, M., KUMOSA, M. Aging resistant TiO₂/silicone rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 164, p. 74 – 81, 28 de agosto 2018.

BOLONG, N *et al.* A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229-246, abril de 2009.

BRAZ, E.M *et al.* Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 486-495, 12 de agosto de 2016.

BUDARIN, V.L *et al.* The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes. **Catalysis Today**, v. 239, p. 80-89, janeiro de 2015.

BYRNE, C., SUBRAMANIAN, G., PILLAI, S.C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3561-3555, agosto de 2018.

CANTERELLA, M *et al.* Selective photodegradation of paracetamol by molecularly imprinted ZnO nanonuts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p 509–517, dezembro de 2018.

CAO, J *et al.* Fate of typical endocrine active compounds in full-scale wastewater treatment plants: Distribution, removal efficiency and potential risks. **Bioresource Technology**, v. 310, 23 de abril de 2020.

CAO, Y.C., WANG, J. One-pot synthesis of high-quality zinc-blende CdS nanocrystals. **JACS Communications**. v. 126, p. 14336-14337, 10 de novembro de 2004.

CHAKRAVORTY, A., ROY, S. A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 8, dezembro de 2024.

CHEN, C *et al.* In-situ pyrolysis of Enteromorpha as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants: Considering the intrinsic N/Fe in Enteromorpha and non-radical reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 250, p 382-395,5 de agosto de 2019.

CHEN, H *et al.* Rapid preparation of molecularly imprinted polymers by microwave-assisted emulsion polymerization for the extraction of florfenicol in milk. **Journal of Chromatography B**, v. 983-984, p. 32-38, 1 de março de 2015.

CHEN, H *et al.* Effects of acute and chronic exposures of fluoxetine on the Chinese fish, topmouth gudgeon *Pseudorasbora parva*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 160, p. 104-113, 30 de setembro de 2018.

COLEMAN, H.M *et al.* Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 496-501, 20 de abril de 2007.

COLLINS, M.J. Future trends in microwave synthesis. **Future Medicinal Chemistry**, v.2, p. 151-155, 9 de fevereiro de 2010.

COLVILLE, C *et al.* Characterizing toxicity pathways of fluoxetine to predict adverse outcomes in adult fathead minnows (*Pimephales promelas*). **Science of the Total Environment**, v. 817, 15 de abril de 2022.

CORMACK, P.A.G., ELORZA, A.Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. **Journal of Chromatography B**, v. 804, p. 173-182, 13 de fevereiro 2004.

COUTO, C.F., LANGE, L.C., AMARAL, M.C.S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants— A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, dezembro de 2019.

(COMISSÃO EUROPEIA, 2022) Advances, v. 12, n. 100368,2022 disponível em: http://data.europa.eu/eli/reg_del/2023/707/oj. Acesso em: 23/10/2023.

CRESTANA, G. B.; SILVA, J. H. Fármacos residuais: panorama de um cenário negligenciado. **Revista Internacional de Direito e Cidadania**, julho de 2011.

CUI, Y *et al.* Fabrication of molecularly imprinted polymers with tunable adsorption capability based on solvent-responsive cross-linker. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 12 de agosto de 2021.

CURIEL, S.E *et al.* An approach towards Zero-Waste wastewater technology: Fluoxetine adsorption on biochar and removal by the sulfate radical. **Chemosphere**, v. 268, abril de 2021.

DAMBOURNET, D., BELHAROUAK, I., AMINE, K. Tailored preparation methods of tio₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chem. Mater.**, v. 22, p. 1173 – 1179, fevereiro de 2010.

DAS, A *et al.* Role of type II heterojunction in ZnO–In₂O₃ nanodiscs for enhanced visible-light photocatalysis through the synergy of effective charge carrier separation and charge transport. **Materials Chemistry and Physics**, v. 263, 15 de abril de 2021.

DU, Q *et al.* Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted ZnO@NH₂-UiO-66 composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, fevereiro de 2020.

ENESCA, A. The Influence of Photocatalytic Reactors Design and Operating Parameters on the Wastewater Organic Pollutants Removal—A Mini-Review. **Catalysts**, v. 11, n. 5, 27 de abril de 2021.

ESCOBEDO-MORALES, A. *et al.* Automated method for the determination of the band

gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. e01505, abril de 2019.

EWIS, D., HAMEED, B.H. A review on microwave-assisted synthesis of adsorbents and its application in the removal of water pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, junho de 2021.

FIGUEIREDO, E.C., DIAS, A.C.B., ARRUDA, M.A.Z. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, p. 361–375, 3 de julho de 2008.

FLORES, É. M. DE M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. 1. ed. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, maio de 2014.

FOTIOU, D., LYKOS, C., KONSTANTINOOU, I. Photocatalytic removal of the antidepressant fluoxetine from aqueous media using TiO₂ P25 and g-C₃N₄ catalysts, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, fevereiro de 2024.

GAO, B *et al.* Molecularly imprinted photo-electrochemical sensor for hemoglobin detection based on titanium dioxide nanotube arrays loaded with CdS quantum dots. **Talanta**, v. 224, 1 de março de 2021.

GARCIA, R., SILVA, M.D.R.G., CABRITA, J.C. “On-off” switchable tool for food sample preparation: merging molecularly imprinting technology with stimuli-responsive blocks. Current status, challenges and highlighted applications. **Talanta**, v. 176, p. 479-484, março de 2018.

GAWANDE, M.B *et al.* Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. **Accounts of Chemical Research**, v.47, n. 4, p. 1338-1348, 25 de março de 2014.

GE, M *et al.* A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 6772-6801, 26 de janeiro de 2016.

GEBERSDORF, S.U *et al.* Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats — Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. **Environment International**, v. 79, p. 85-105, junho de 2015.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, R.B *et al.* Persistence, environmental hazards, and mitigation of pharmaceutically active residual contaminants from water matrices. **Science of the Total Environment**, v. 821, 29 de janeiro 2022.

GORNIK, T. *et al.* Molecularly Imprinted Polymers for the Removal of Antide-Pressants from Contaminated Wastewater. **Polymers**, v. 13, n.120, 30 de dezembro de 2020.

HAQUE, K. Microwave energy for mineral treatment processes —abrief review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 57, p. 1-24, julho de 1999.

HERNANDEZ, R. *et al.* Microwave-assisted sol-gel synthesis of an Au-TiO₂ photoanode for the advanced oxidation of paracetamol as model pharmaceutical pollutant. **Electrochemistry Communications**, v.96, p. 42-46, 18 de setembro de 2016.

HINOJOSA, M. *et al.* Promotional effect of metal doping on nanostructured TiO₂ during the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and naproxen sodium as pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 100, p. 130-139, maio de 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, 5 de julho de 1999.

HUANG, Y *et al.* Protonated g-C₃N₄/Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanocomposite films: Room-temperature preparation, hydrophilicity, and application for photocatalytic NO_x removal, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 240, p 122-131, setembro de 2019.

HUO, Y *et al.* CdS-loaded three-dimensional ordered macroporous composite material In₂O₃-TiO₂: Construction of type II heterostructure and enhancement of photocatalytic performance. **Applied Catalysis A, General**, v. 652, 10 de setembro de 2023.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, julho de 2019.

HOLLMAN, J., DOMINIC. J.A., ACHARI. G. Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: Kinetics, degradation pathways and comparison with UV/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 248, junho de 2020.

JEPSON, P.D., LAW, R.J. Persistent pollutants, persistent threats Polychlorinated biphenyls remain a major threat to marine apex predators such as orcas. **Marine Environment**, v. 352, p. 1388- 1389, 17 de junho de 2016.

KLABIR, E. Application of microwave heating in polymer synthesis: A review. **Results in Chemistry**, v. 6, dezembro de 2023.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 26 nov. 2004. Acesso em: 10 jan. 2025.

KARIMI, L *et al.* Optimizing the photocatalytic properties and the synergistic effects of graphene and nano titanium dioxide immobilized on cotton fabric. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 665-673, 28 de outubro de 2015.

KAVIL, J., ALSHAHIRE, A., PERIYAT, P. CdS sensitized TiO₂ nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 16, p. 24-30, abril de 2018.

KAUR, T. *et al.* Utilization of solar energy for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO₂. **Solar Energy**, v. 125, p. 65-76, fevereiro de 2016.

KAYA, S.I., CETINKAYA, A., OZKAN, S.A. Molecularly imprinted polymers as highly selective sorbents in sample preparation techniques and their applications in

environmental water analysis. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, V. 37, dezembro de 2023.

KARIM, K *et al.* Microwave-assisted synthesis of molecularly imprinted polymers for smartphone-based luminescent hemoglobin one-pot detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open**, v. 4, 21 de junho de 2024.

KHAN, M.A. Recent advances over the doped g-C₃N₄ in photocatalysis: A review. **Coordination Chemistry Reviews**, V. 522, setembro de 2025.

KOTP, M.G., KUO, S.W. Harnessing solar energy with porous organic polymers: Advancements, challenges, economic, environmental impacts and future prospects in sustainable photocatalysis. **Materials Today Chemistry**, v. 41, outubro de 2024.

KUNDU, S., PAL, A., DIKSHIT, A.K. UVinduced degradation of herbicide 2,4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. **Separation Purification Technology**, v. 44, p. 121-129, julho de 2005.

KUMAR, A *et al.* Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. **Materials Today Nano**. v. 11, agosto de 2020.

LAM, M.W., YOUNG, C.J., MABURY, S.A. Aqueous photochemical reaction kinetics and transformations of fluoxetine. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 513-522, 8 dezembro de 2005.

LAHCEN, A.A., AMINE, A. Recent Advances in Electrochemical Molecularly Imprinted Polymers and Nanomaterials. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1-15, fevereiro de 2018.

LAMAOU, A *et al.* Fast microwave-assisted synthesis of magnetic molecularly imprinted polymer for sulfamethoxazole. **Talanta**, v. 232, 1 de setembro de 2021.

LAZAR, M.A., VARGHESE, S., NAIR. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. **Catalysts**, v. 2, p. 572-601, 19 de dezembro de 2012.

LEE, Q.S.Y., PARK, S.J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1716-1769, 25 de novembro de 2013.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**. v. 41, 28 de maio de 1998.

LEONG, K.H. *et al.* Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds. **Applied Surface Science**, v.319, p. 128-135, novembro de 2014.

LI, F *et al.* Application of molecularly imprinted polymers in the water environmental field: A review on the detection and efficient removal of emerging contaminants. **Materials Today Sustainability**, v. 27, setembro de 2024.

LI, Q *et al.* Controllable microwave and ultrasonic wave combined synthesis of ZnO

micro-/nanostructures in HEPES solution and their shape-dependent photocatalytic activities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 567, p. 1-9, agosto de 2013.

LI, D *et al.* Selective photocatalytic removal of sulfonamide antibiotics: The performance differences in molecularly imprinted TiO₂ synthesized using four template molecules. **Journal of Cleaner Production**, v. 383, janeiro de 2023.

LI, L *et al.* Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal, **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, n.121211, 5 de fevereiro de 2020.

LI, Q., LI, X., YU, J. Surface and interface modification strategies of CdS-based photocatalysts. **Surface Science of Photocatalysis**, c.10, p 313- 340, janeiro de 2020.

LIN, C *et al.* Nano-TiNb₂O₇/carbon nanotubes composite anode for enhanced lithium-ion storage. **Electrochimia Acta**, v.260, P. 65-72, 10 de janeiro de 2018.

LIU, Y.J *et al.* Removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by electrocoagulation-flotation with a cationic surfactant. **Separation Purification Technology**, v. 152, p.148-154, 22 de abril de 2015.

LIU, M *et al.* A pM leveled photoelectrochemical sensor for microcystin-LR based on surface molecularly imprinted TiO₂@CNTs nanostructure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 309-320, 5 de junho de 2017.

LIU, X *et al.* Photocatalytic Degradation of Wastewater by Molecularly imprinted Ag₂S-TiO₂ with High selectivity. **Scientific Reports**, v. 10, 27 de janeiro de 2020.

LIU, Y *et al.* Enhanced photocatalysis on TiO₂ nanotube arrays modified with molecularly imprinted TiO₂ thin film. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 912-918, 29 de julho de 2010.

LOU, X *et al.* Crystal Structure Modification Enhanced FeNb₁₁O₂₉ Anodes for Lithium-Ion Batteries. **ChemElectroChem**, V. 4, P. 3171-3180, 11 de setembro de 2017.

KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, agosto de 1931.

MA, Z *et al.* Microwave-assisted synthesis of an RGO/CdS/TiO₂ step-scheme with exposed TiO₂ {001} facets and enhanced visible photocatalytic activity. **Royal Society of Chemistry**, v. 10, pag 43447- 43458, 9 de dezembro de 2020.

MA, J *et al.* Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites. **Ceramics International**, v. 41, p. 2050- 2056, março de 2014.

MARLAND, S., MERCHANT, A., ROWSON, N. Dielectric properties of coal. **Fuel First**, v. 80, p. 1839-1849, 1 de outubro de 2001.

MARSCHALL, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24,

p. 2421- 2440, 18 de dezembro de 2014.

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **Materials Processing Technology**, v. 190, p. 223-229, julho de 2007.

MENG, A *et al.* Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity. **Applied Surface Science**, v. 422, p 518-527, novembro de 2017.

MINGOS, D.M.P. The Applications of Microwaves in Chemical Syntheses. **Res Chem Intermed**, v. 20, p. 85-91, janeiro de 1994.

MOHSENZADEH, E *et al.* Application of computational methods in the design of molecularly imprinted polymers (review). **Trends in Analytical Chemistry**, v. 171, fevereiro de 2024.

MONTALVO ANDIA, J. P. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontífice Universidade Católica, Rio de Janeiro, 6 de abril de 2009.

MONTES, R *et al.* Occurrence of persistent and mobile chemicals and other contaminants of emerging concern in Spanish and Portuguese wastewater treatment plants, transnational river basins and coastal water. **Science of the Total Environment**, v. 885, 10 de agosto de 2023.

MOREIRA, A *et al.* The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 347, p 160-167, julho de 2017.

MOREIRA, AILTON JOSÉ. **Explorando diferentes energias em processos fotolíticos e fotocatalíticos visando à degradação de fármacos**. Poços de Caldas, 2019. 152p. Tese de doutorado em Química - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. 13 de fevereiro de 2021.

MUBARAK, N.M *et al.* Single stage production of carbon nanotubes using microwave technology. **Diamond & Related Materials**, v. 48, p. 52-59, setembro de 2014.

MUSCHKET, M *et al.* Fate of persistent and mobile chemicals in the water cycle: From municipal wastewater discharges to riverbank filtrate. **Water Research**, v. 266, 15 de novembro de 2024.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: UFC, abril de 2014.

OSCIK, Jarosław. Adsorption. E. **Horwood**, 1982. 206 p.

OVEZOVA, M *et al.* Molecularly imprinted polymers for pharmaceutical and biomedical analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 4, dezembro de 2024.

-

PARK, H.C *et al.* Degradation Behaviors of β -TCP/PLGA Composites Prepared with Microwave Energy. **Engineering Materials**, v. 342-343, p. 205-208, novembro de 2007.

PENG, J *et al.* Target recognition and preferential degradation of toxic chemical groups by innovative group-imprinted photocatalyst with footprint cavity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 340, agosto de 2024.

PENG, R *et al.* Visible light driven photocatalytic evolution of hydrogen from water over CdS encapsulated MCM-48 materials. **RSC Advance**, v. 2, p. 5747-5767, 26 de abril de 2012.

PETERSON, J.W., GU, B., SEYMOUR, M.D. Surface interactions and degradation of a fluoroquinolone antibiotic in the dark in aqueous TiO₂ suspensions. **Science of the Total Environment**, v. 532, p. 398 – 403, 15 de junho de 2015.

PETROVIC, M., BARCELÓ, D. LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 486 – 493, junho de 2007.

PIRHASHEMI, M., YANGJEH, A.H, POURAN, S.R. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**. v. 62, p. 1-25, 9 de fevereiro de 2018.

POUR, N.A *et al.* A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄ TiO₂/ Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution. **Journal Cleaner Production**, maio de 2020.

PRASAD, K *et al.* Hydrogel-Forming Agar-graft-PVP and k-Carrageenan graft-PVP Blends: Rapid Synthesis and Characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p.3654- 3663, 29 de Agosto de 2006.

RAJ, A., TEMBHURKAR, A.R. Evolution of photocatalysis process for degradation of residual xanthate in wastewater from mineral processing industry - A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 67, novembro de 2024.

RAJBONGSHI, B.M. Photocatalyst: mechanism, challenges, and strategy for organic contaminant degradation. **Handbook of Smart Photocatalytic Materials**, p. 127-149, janeiro de 2020.

REIS, J. R. T.; RODRIGUES, A. G.; BARBOSA NETO, N. M. B. Medindo a constante dielétrica em líquidos: um estudo de caso para elaboração de uma proposta para formação de físicos experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 1, p. 12 de junho de 2018

REZA, K.M., KURNY, A.S.W., GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 520-529, dezembro de 2009.

RICHARDSON, S.D., KIMURA, S.Y. Emerging environmental contaminants:

Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 40-56, abril de 2017.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. 1. ed. [s.l.]: **Wiley-Interscience**, março de 1985. 464 f.

SANTOSO, E *et al.* Review on recent advances of carbon-based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, v. 16, junho de 2020.

SCHULTZ, M.M *et al.* Antidepressant Pharmaceuticals in Two U.S. Effluent-Impacted Streams: Occurrence and Fate in Water and Sediment, and Selective Uptake in Fish Neural Tissue. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 1918-1925, 15 de março de 2010.

SEIWERT, B. *et al.* Ozonation products from trace organic chemicals in municipal wastewater and from metformin: peering through the keyhole with supercritical fluid chromatography-mass spectrometry. **Water Research**, v. 196, 15 de março de 2021.

SENASU, T., NANAN, T. Precursor-driven defect engineering in CdS photocatalyst: Influence of sulfur sources on structure, charge dynamics, and solar-light-driven photocatalytic performance. **Inorganic Chemistry Communications**, v.186, abril de 2026.

SILVA, C. F. *et al.* Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for thiamethoxam: A theoretical and experimental study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1231, 5 maio 2021.

SILVA, V. H. O., BATISTA, A. P. S., TEIXEIRA, A. C. S., BORRELY, S. I. Degradation and acute toxicity removal of the antidepressant fluoxetine (FLX) in aqueous systems by electron beam irradiation. **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, p. 11927-11936, 23 de junho 2016.

SHAO, H.Y., WU, M.H., DENG, F., XU, G., LIU, N., LI, X., TANG, L. Electron beam irradiation induced degradation of antidepressant drug fluoxetine in water matrices. **Chemosphere**, v. 190, p. 184 – 190, 3 de outubro de 2018.

SHAHNAZI, A *et al.* A thermosensitive molecularly imprinted poly-NIPAM coated MWCNTs/ TiO₂ photocatalyst for the preferential removal of pendimethalin pesticide from wastewater. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 402, 1 de novembro de 2020.

SHARMA, S.K *et al.* Fe₃O₄ mediated Z-scheme BiVO₄/Cr₂V₄O₁₃ strongly coupled nano-heterojunction for rapid degradation of fluoxetine under visible light. **Materials Letters**, v. 281, setembro de 2020.

SHEN, Q *et al.* The role of crystalline TiO₂ nanoparticle in enhancing the photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of CdS nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1080-1087, 25 de fevereiro de 2017.

SHINMA, RENÊ ARRIERO. **Polímero de impressão molecular sintetizado por microondas para extração em fase sólida e quantificação de cocaína em amostras**

ambientais. Poços de Caldas, 2021. 103p. Dissertação de mestrado em Química - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. 2021.

SING, KENNETH S.W. **Characterization of porous solids: an introductory survey**. 1 de janeiro de 1991.

SOHRABIA, A *et al.* Elimination of pharmaceutical contaminants fluoxetine and propranolol by means of an advanced plasma water treatment. **Desalination and water treatment**, v. 113, p. 346-353, 31 de março de 2018.

SOLANKI, R.G., RAJARAM, P. Structural, optical and morphological properties of CdS nanoparticles synthesized using hydrazine hydrate as a complexing agente. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 12, p. 157-165, outubro de 2017.

SOSNIK, Alejandro; GOTELLI, Gustavo; ABRAHAM, Gustavo A. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. **Special Issue on Biomaterials**, v. 36, n. 8, p. 1050–1078, Agosto de 2011.

STREMMEL, H *et al.* Ecotoxicological assessment of the effects of fluoxetine on *Daphnia magna* based on acute toxicity, multigenerational reproduction effects, and attraction-repellence responses. **Chemosphere**, v. 312, 30 de outubro de 2023.

SUN, L *et al.* Molecularly imprinted Ag/Ag₃VO₄/g-C₃N₄Z-scheme photocatalysts for enhanced preferential removal of tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 552, p. 271-286, 15 de setembro de 2019.

SZABÓ, L., MILE, V., KISS, D.J., KOVÁCS, K., FÖLDES, T., NÉMETH, T., TÓTH, T., HOMLOK, R., BALOGH, G.T., TAKÁCS E., WOJNÁROVITS, L. Applicability evaluation of advanced processes for elimination of neurophysiological activity of antidepressant fluoxetine. **Chemosphere**, v. 193, p. 489 – 497, 11 de novembro de 2018.

TADA, H., FUGISHIMA, M., KOVBAYASHI, H. Photodeposition of metal sulfide quantum dots on titanium (IV) dioxide and the applications to solar energy conversion. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 4232-4243, 11 de maio de 2011.

TAGHIZADEH, M., HASSANPOUR, S. Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr (VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes. **Polymer**, v. 132, p. 1-11, 6 de dezembro de 2017.

TAI, G., ZHOU, J., GUO, W. Inorganic salt-induced phase control and optical characterization of cadmium sulfide nanoparticles. **Nanotechnology**. v. 21, 30 de abril de 2010.

TARLEY, C.R.T., SOTOMAYOR, M.D.P.T., KUBOTA, L.T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicação de mip (“molecularly imprinted polymers”) em técnica de extração e separação. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 1076-1086, junho de 2005.

TENORIO, R.H. Hydroxylated transformation products of pharmaceutical active

compounds: Generation from processes used in wastewater treatment plants and its environmental monitoring. **Chemosphere**, v. 349, 23 de novembro de 2024.

TEUNEN, L *et al.* Effect of abiotic factors and environmental concentrations on the bioaccumulation of persistent organic and inorganic compounds to freshwater fish and mussels. **Science of the Total Environment**, v. 799, 10 de dezembro de 2021.

TIAN, D *et al.* Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: From basic catalyst design principles to novel enhancement strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 15 de Janeiro de 2022.

TIAN, F *et al.* Porous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR method for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 391, p 295-302, julho de 2017.

THOMPSON, D.C., PERERA, K., LONDON, R. Spontaneous hydrolysis of 4 trifluoromethylphenol to a quinone methide and subsequent protein alkylation. **Chemico-Biological Interactions**, v. 126, p. 1–14, 15 de abril de 2000.

TURIEL, E., ESTEBAN, A.M. Molecularly imprinted polymers, **Solid-Phase Extraction**, v. 8, p. 215-233, 8 de junho de 2020.

WANG, M *et al.* Construction of TiO₂/CdS heterojunction photocatalysts with enhanced visible light activity. **Applied Surface Science**, v. 455, p 729-735, 15 de junho de 2018a.

WANG, K., LARKIN, T., SINGHAI, N., SONG, Y. Mobility of pharmaceutical and personal care products in lime amended wastewater biosolids. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 1263–1273, 27 de dezembro de 2018b.

WANG, C., NIUB, J., YIN, L., HUANG, J., HOU, L.A. Electrochemical degradation of fluoxetine on nanotube array intercalated anode with enhanced electronic transport and hydroxyl radical production. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 662–671, 31 de julho de 2018c.

WANG, S *et al.* Photocatalytic penicillin degradation performance and the mechanism of the fragmented TiO₂ modified by CdS quantum Dots. **American Chemical Society**, v.6, 9 de julho de 2021.

WANG, Z *et al.* Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts. **Royal Society of Chemistry**, v.16, 11 de novembro de 2014.

WEI, W *et al.* Fundamentals and applications of microwave energy in rock and concrete processing— A review. **Applied Thermal Engineering**, v. 157, maio de 2019.

WENTHUR, C.J., BENNETT, M.R., LINDSLEY, C.W. Classics in Chemical Neuroscience: Fluoxetine (Prozac). **ACS Chemical Neuroscience**, v. 5, 9 de novembro de 2014.

WIER, B.V., BALK, J.M., BAST, A., KOEK, G.H., HAENEN, G.R.M.M. Chemical characteristics for optimizing CYP2E1 inhibition. **Chemico-Biological Interactions**, v.

242, p. 139 – 144, 30 de setembro de 2015.

WIESBROCK, Frank; HOOGENBOOM, Richard; SCHUBERT, Ulrich S. Microwave Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 20, p. 1739–1764, 13 de outubro de 2004.

WILKISON, J.L. *et al.* Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans. **Environmental Science and Technology**, v.46, setembro de 2016.

WRITER, JH *et al.* Widespread occurrence of neuroactive drugs and metabolites in 24 rivers and wastewater in Minnesota. **Sci. Total Environ.** v.461, p.519–527, 1 setembro de 2013.

XU, Z.S. *et al.* Monodisperse Polystyrene Microspheres Prepared by Dispersion Polymerization with Microwave Irradiation. **Journal of Polymer Science Part: A Polymer Chemistry**, v. 43, p. 2368-2376, junho de 2005.

YADOJI, P *et al.* Microwave sintering of Ni / Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering B**, v. 98, p. 269-278, 15 de junho de 2003.

YANG, C., ZHANG, H. Preparation and performance study of humidity sensor based on defect-controlled TiO₂/CdS heterostructure. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 404, abril de 2024.

YANG, X., WANG, D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, p. 6657-6693, 5 de novembro de 2018.

YILEI, H *et al.* Ti-MOF Derived N-Doped TiO₂ Nanostructure as Visible-light-driven Photocatalyst. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 36, p. 447-452, maio de 2020.

YU, M *et al.* A descriptive and comparative analysis on the adsorption of PPCPs by molecularly imprinted polymers. **Talanta**, v. 236, 1 de Janeiro de 2022.

YUAN, S *et al.* Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. **Chemosphere**, v. 90, p. 2520-2525, março de 2013.

ZAIDI, S, A. Latest trends in molecular imprinted polymer-based drug delivery systems. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, 5 de setembro de 2016.

ZINDLER, F *et al.* Do environmentally relevant concentrations of fluoxetine and citalopram impair stress-related behavior in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 261, dezembro de 2020.

ZHANG, B *et al.* Recent progress in graphitic carbon nitride-based catalysts for water treatment: Contaminant elimination, disinfection and membrane applications. **Separation**

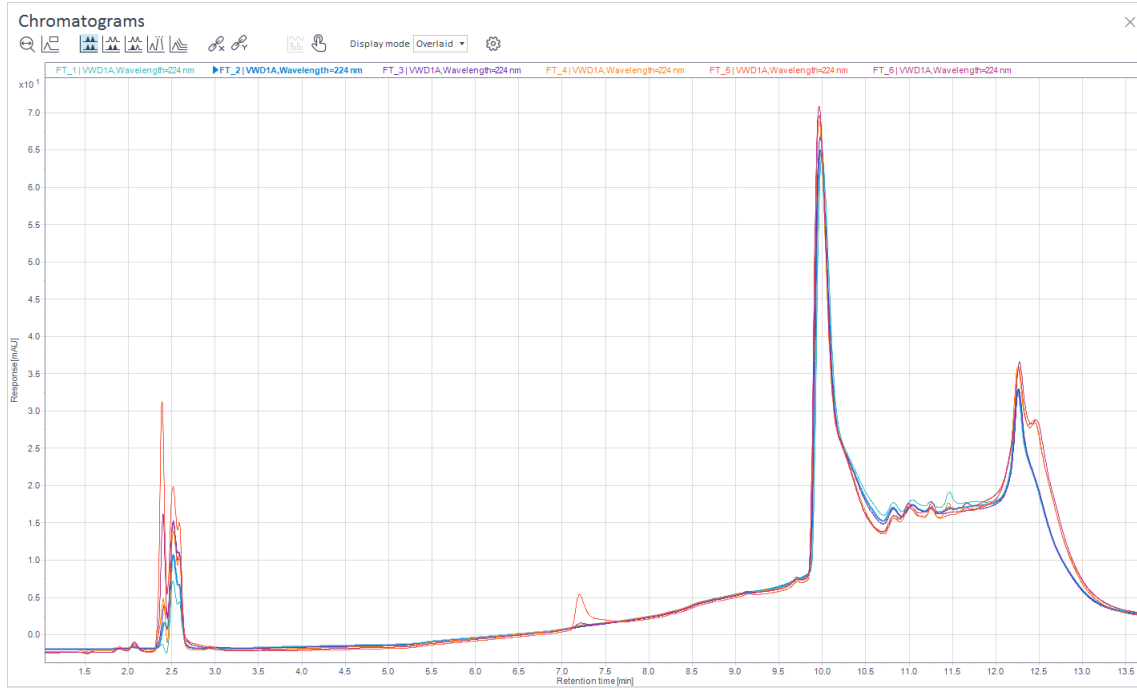
and Purification Technology, v. 354, 19 de fevereiro de 2025.

ZHENG, Y *et al.* Characterization of the influence of polarization orientation on bulk damage in KDP crystals at different wavelengths. **Optical Materials**, v. 58, p. 248-252, agosto de 2016.

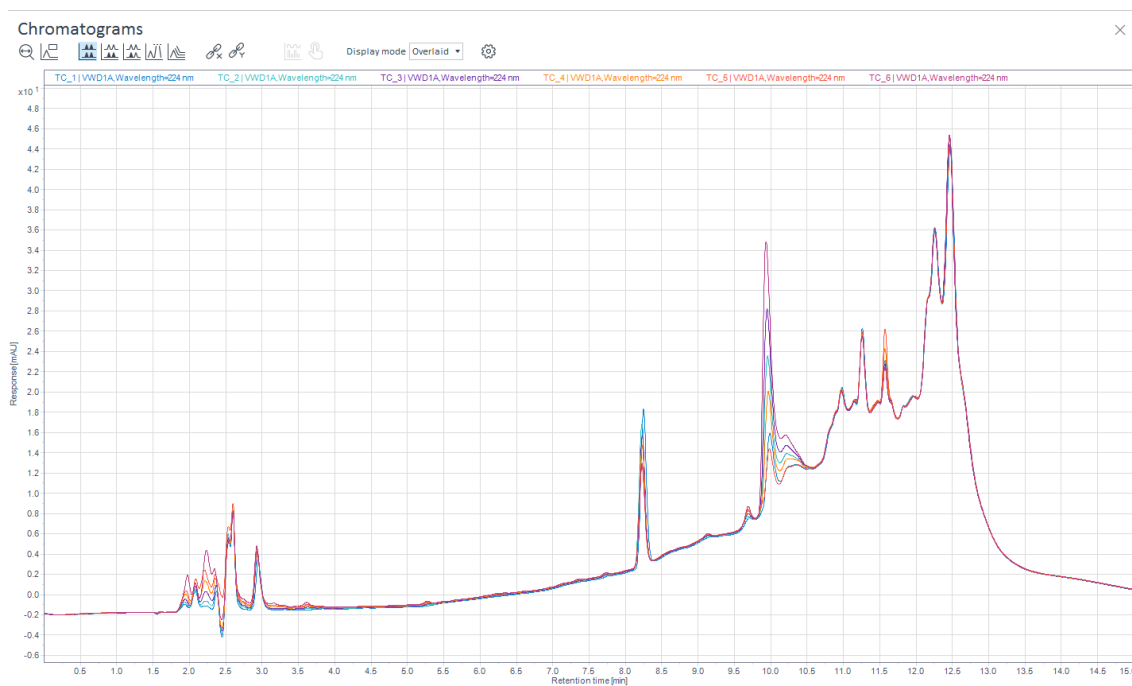
ZHAO, D., YANG, C. Recent advances in the TiO₂/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p 1048-1059, fevereiro de 2016.

ZHAO, Y., YU, G., CHEN, S., ZHANG, S., WANG, B., HUANG, J., DENG, S., WANG, Y. Ozonation of antidepressant fluoxetine and its metabolite product norfluoxetine: Kinetics, intermediates and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 951 – 963, 15 de maio de 2017.

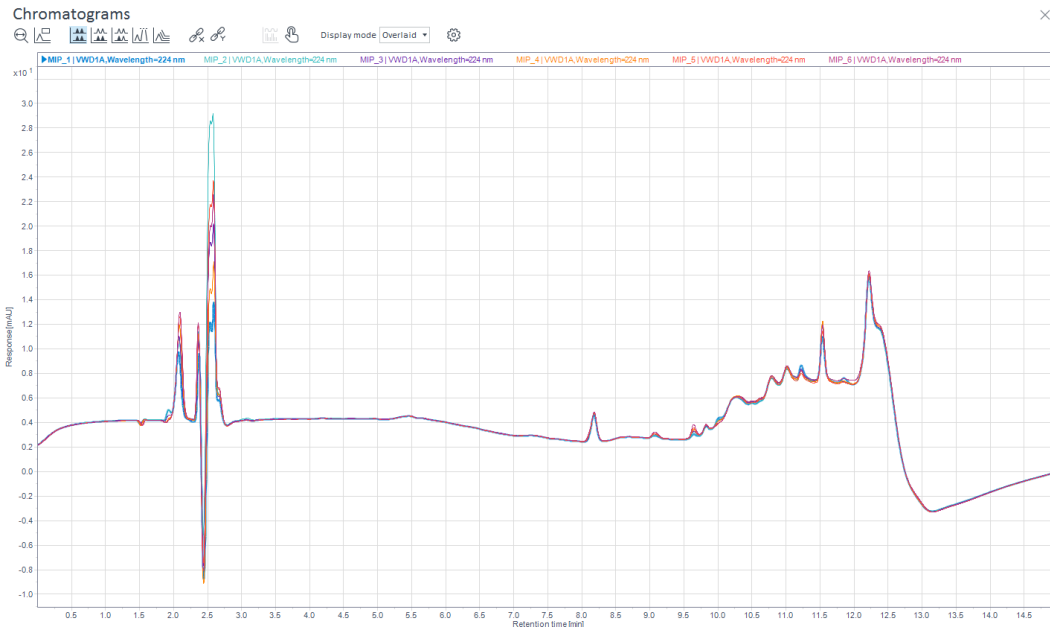
ANEXO A - CROMATOGRAMA DAS ALIQUOTAS DA FOTÓLISE COM LUZ VISÍVEL DA FLUOXETINA DE 5 A 60 MIN



ANEXO B - CROMATOGRAMA DAS ALIQUOTAS DA FOTOCATALISE COM LUZ VISÍVEL DA FLUOXETINA DE 5 A 60 MIN DA HETEROESTRUTURA TIO₂CDS.



ANEXO C - CROMATOGRAMA DAS ALIQUOTAS DA FOTOCATALISE COM LUZ VISÍVEL DA FLUOXETINA DE 5 A 60 MIN DO MIP.



ANEXO D - CROMATOGRAMA DAS ALÍQUOTAS DA FOTOCATALISE COM LUZ VISÍVEL DA FLUOXETINA DE 5 A 60 MIN DO MIPHIV.

