

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ENGENHARIA QUÍMICA

IZABELLY FELIPE SANTOS
LARISSA FRONTELI VASCONCELOS

**Utilização de poliestireno microparticulado como matéria-prima para obtenção
de espumas fotocatalíticas usadas como suporte de TiO₂: Avaliação da
eficiência na degradação de acetaminofeno**

São Paulo

2024

IZABELLY FELIPE SANTOS
LARISSA FRONTELI VASCONCELOS

**Utilização de poliestireno microparticulado como matéria-prima para obtenção
de espumas fotocatalíticas usadas como suporte de TiO₂: Avaliação da
eficiência na degradação de acetaminofeno**

Monografia apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Costa Teixeira.

Co-Orientadora: Dra. Geovânia Cordeiro de Assis.

São Paulo
2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação

Serviço de Biblioteca e Documentação

Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo

Santos, Izabelly Felipe.; Vasconcelos, Larissa Fronteli.

Utilização de microplásticos de poliestireno como material de partida para a preparação de espumas fotocatalíticas como suportes de TiO₂: Avaliação da eficiência na degradação do acetaminofeno / I. F. Santos; L. F. Vasconcelos – São Paulo, 2024.

73. p.

Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Microplásticos 2. Fotocatálise heterogênea 3. Acetaminofeno 4. Suportes poliméricos

IZABELLY FELIPE SANTOS
LARISSA FRONTELI VASCONCELOS

Título: Utilização de poliestireno microparticulado como matéria-prima para obtenção de espumas fotocatalíticas usadas como suporte de TiO₂: Avaliação da eficiência na degradação de acetaminofeno.

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 19/04/2024

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Antônio Carlos da Silva Costa Teixeira.

Instituição: Departamento de Engenharia Química.

Julgamento:



Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Costa Teixeira.

Prof. Dra.: Martina Costa Reis.

Instituição: Departamento de Engenharia Química

Julgamento:



Orientador: Prof. Dra. Martina Costa.

“A maior glória em viver não está em nunca cair,
mas em levantarmos cada vez que caímos”

Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaríamos de expressar nossa profunda gratidão a Deus, cuja orientação e graça nos sustentaram ao longo deste caminho. Sua sabedoria infinita e amor incondicional foram nossa fonte de inspiração e força em todos os momentos.

Aos nossos pais e familiares, queremos dedicar um agradecimento especial. Suas palavras de encorajamento e amor nos impulsionaram nos momentos mais desafiadores, e por isso somos eternamente gratos.

Aos nossos colegas de classe e amigos, compartilhamos este momento de conquista. Suas contribuições, discussões e apoio mútuo foram essenciais para o nosso crescimento acadêmico e pessoal.

A nosso orientador, Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Costa Teixeira, expressamos nossa sincera apreciação pela orientação sábia e conselhos perspicazes. Sua expertise, paciência e apoio foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

A nossa co-orientadora, Dra. Geovânia Cordeiro de Assis, gostaríamos de expressar nossa gratidão pela contribuição valiosa e dedicação incansável ao longo deste projeto. Suas orientações não apenas moldaram este trabalho, mas também nossas habilidades e perspectivas como acadêmicas.

Por fim, gostaríamos de agradecer aos técnicos do laboratório, Rodrigo Ricardo Ramos, Andréa Valéria da Silva e José Ivan Nunes Leite pela assistência técnica e suporte prestados durante todo o processo experimental.

A realização deste trabalho marca o culminar de uma jornada acadêmica repleta de desafios, aprendizados e momentos inesquecíveis. Neste momento de conclusão, gostaríamos de expressar nossos sinceros agradecimentos a todos os que contribuíram para tornar este projeto uma realidade.

RESUMO

O desenvolvimento de espumas fotocatalíticas a partir de microplásticos de poliestireno aplicados como suportes de nanopartículas de TiO₂ para aplicação em fotocatálise heterogênea de poluentes oriundos da Indústria Farmacêutica é um tema de pesquisa relevante, pois além de levantar discussões importantes sobre a destinação nobre de resíduos plásticos, também aborda a problemática crescente do descarte incorreto de fármacos, como o acetaminofeno (paracetamol), no meio ambiente. Ademais, devido ao seu tamanho e resistência à degradação, os microplásticos representam uma ameaça significativa para os ecossistemas aquáticos e terrestres, bem como para a saúde humana. Em função disso, o desenvolvimento de tecnologias alternativas que deem finalidades a materiais como resíduos de poliestireno, que em grande suma são descartados incorretamente, são essenciais. Nesse contexto, têm-se os processos oxidativos avançados, como a fotocatálise heterogênea, que utiliza óxidos, como o TiO₂, na forma nanoestruturada, que apresentam propriedades que favorecem a atividade fotocatalítica. Desse modo, o objetivo deste estudo foi desenvolver espumas a partir de poliestireno impregnadas com nanopartículas de TiO₂ para a aplicação em fotocatálise heterogênea na degradação do fármaco Paracetamol. O TiO₂ nanoestruturado foi sintetizado a partir do método de sol-gel catalisado por ácido. Avaliou-se a influência da temperatura de calcinação na eficiência fotocatalítica (550, 750 e 950 °C). Já as espumas foram sintetizadas através do mecanismo de Separação de Fases Induzidos Termicamente (TIPS). Ademais, avaliou-se uma estratégia de melhorar a performance fotocatalítica sob luz visível, investigando a construção de heterojunções entre TiO₂/GO que foi sintetizada através do método hidrotermal. Os materiais produzidos foram caracterizados a partir de técnicas de caracterização como Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS). Os ensaios mostraram a eficiência desses catalisadores na degradação do Paracetamol, sendo que a melhor eficiência foi do TiO₂ calcinado a 550°C sob condições da presença de luz UVC. A heterojunção apresentou resultados superiores ao TiO₂ puro no processo de degradação na luz UV-vis. Foram feitos ensaios de reuso do catalisador de TiO₂, calcinado a 550 °C e impregnado na espuma, onde foi comprovado o potencial de reutilização da mesma em até 2 ciclos de reação sem perda de eficiência acentuada da capacidade fotocatalítica.

Palavras-chave: Microplásticos. Nanoespumas. Fotocatálise heterogênea. Suportes poliméricos. Acetaminofeno.

ABSTRACT

The development of photocatalytic foams from polystyrene microplastics as supports for impregnation with TiO₂ nanoparticles for application in heterogeneous photocatalysis of pollutants from the pharmaceutical industry is a relevant research topic, as in addition to raising important discussions about the noble destination of plastic waste, the growing problem of incorrect disposal of drugs such as acetaminophen (paracetamol) in the environment is also frequently addressed. Furthermore, microplastics, due to their size and resistance to degradation, pose a significant threat to aquatic and terrestrial ecosystems, as well as human health. As a result, the development of alternative technologies that give purpose to materials such as polystyrene is essential. In this context, there are advanced oxidative processes, such as heterogeneous photocatalysis, which uses oxides, such as TiO₂, in nanostructured form, which have properties that favor photocatalytic activity. Therefore, the objective of this study was to develop foams from polystyrene impregnated with TiO₂ nanoparticles for application in heterogeneous photocatalysis for the degradation of the drug Paracetamol. Nanostructured TiO₂ was synthesized using the acid-catalyzed sol-gel method. The influence of the calcination temperature on the photocatalytic efficiency (550, 750 and 950 °C) was evaluated. The foams were synthesized using the Thermally Induced Phase Separation (TIPS) mechanism. Furthermore, a strategy to improve photocatalytic performance under visible light was evaluated, investigating the construction of heterojunctions between TiO₂/GO that were synthesized through the hydrothermal method. The materials produced were characterized using characterization techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The tests showed the efficiency of these catalysts in the degradation of Paracetamol, with the best efficiency being that of TiO₂ calcined at 550°C under conditions in the presence of UVC light. The heterojunction showed superior results to pure TiO₂ in the degradation process in UV-vis light. Tests were carried out to reuse the TiO₂ catalyst, calcined at 550 °C and impregnated in the foam, where the potential for reusing it in up to 2 reaction cycles without a significant loss of efficiency in photocatalytic capacity was demonstrated.

Keywords: Microplastics. Nanofoams. Heterogeneous photocatalysis. Polymeric supports. Acetaminophen.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Geral.....	13
2.2. Específicos.....	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. Indústria Farmacêutica.....	14
3.1.1. Fármacos no Meio Ambiente.....	14
3.1.2. Paracetamol (Acetaminofeno).....	18
3.2. Processos Oxidativos Avançados.....	20
3.2.1. Fotocatálise Heterogênea.....	21
3.3. Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	22
3.4. Heterojunção.....	26
3.5. Imobilização de fotocatalisadores.....	28
3.5.1. Poliestireno (PS).....	30
3.6. Importância dos Suportes para a Fotocatálise Heterogênea.....	30
3.7. Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS).....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Síntese de TiO ₂ nanoestruturado.....	33
4.2. Síntese da heterojunção TiO ₂ /GO por meio do método hidrotermal.....	34
4.3. Síntese das espumas impregnadas com TiO ₂ nanoestruturado.....	35
4.4. Caracterização dos materiais produzidos.....	39
4.4.1. Difração de Raios-X.....	39
4.4.2. Espectroscopia Raman.....	40
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
4.4.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	41
4.5. Avaliação da atividade fotocatalítica.....	42
4.6. Testes de adsorção das espumas de Poliestireno.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1 Caracterização de materiais.....	46
5.1.1. Difração de Raio-X.....	46
5.1.2. Espectroscopia Raman.....	47
5.1.3. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	48
5.1.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	50
5.2. Atividade Fotocatalítica.....	53
5.2.1. Atividade Fotocatalítica do TiO ₂ com diferentes temperaturas de calcinação.....	53
5.2.2. Atividade Fotocatalítica da heterojunção TiO ₂ /GO.....	55
5.2.3. Análises da capacidade de adsorção da espuma.....	56
5.2.4. Espuma impregnada com TiO ₂ nanoestruturado.....	57
6. CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

Globalmente, os gastos com o sistema de saúde estão aumentando e foram acelerados nos últimos anos por meio de cenários como a pandemia da COVID-19. Isto conduziu a uma enorme produção e utilização de produtos farmacêuticos que visam a melhoria da saúde humana (SQUINCA; et al., 2022). Por outro lado, isso também contribuiu em impactos negativos ao meio ambiente, visto que grande parte destes produtos não sofrem tratamentos e nem descartes adequados (ESSWEIN, 2023). Nos últimos anos, o descarte incorreto de acetaminofeno (ACT), popularmente conhecido como paracetamol, entre outros compostos farmacêuticos, herbicidas e pesticidas, têm demonstrado ser uma preocupação global, pois estes materiais são persistentes no meio ambiente e não podem ser removidos eficazmente por estações de tratamento convencionais de água e nem biodegradados com sucesso em processos biológicos (DEMBOGURSKI, 2019). Além disso, esses poluentes também são responsáveis pela bioacumulação, que é um processo com grande potencial de degradação dos ecossistemas, sendo primordialmente danoso para os ambientes aquáticos e para a saúde humana (DEMBOGURSKI, 2019). Diante disso, diversos processos têm sido investigados para destruição ou remoção desses poluentes, como a troca iônica, a osmose reversa e a fotocatálise heterogênea (ESSWEIN, 2023).

Entre os processos investigados, a fotocatálise heterogênea oferece uma abordagem promissora para degradar eficientemente poluentes a compostos menos nocivos ou os mineralizar completamente em meio aquoso (FRANÇA, 2011). Na degradação fotocatalítica, fótons absorvidos excitam elétrons, elevando-os da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron-buraco (e^-/h^+). Esses elétrons energizados na BC exibem reatividade aumentada, engajando-se ativamente em reações redox (JIN; et al., 2022). Consequentemente, eles podem produzir espécies reativas potentes, incluindo radicais superóxido ($\bullet O_2^-$) e radicais hidroxila ($\bullet OH$). Esses radicais desempenham um papel crucial na condução das reações fotocatalíticas, quebrando as moléculas de poluentes e transformando-as em compostos intermediários, com a formação de CO_2 e H_2O (SHARMA et al., 2018).

A fotocatálise heterogênea tem se mostrado uma tecnologia promissora para descontaminação de água e efluentes industriais. Nesse contexto, vem-se

estudando a eficiência de diferentes photocatalisadores, como o TiO₂, que possui propriedades de resistência à corrosão, estabilidade em diferentes condições reacionais e boa reutilização. Juntamente destaca-se também as vantagens de materiais formados por heterojunções, como é o caso de diversas investigações mostrando que a formação de heterojunções entre TiO₂ e óxido de grafeno (TiO₂/GO) podem melhorar potencialmente a performance photocatalítica se comparadas a eficiência photocatalítica de cada componente individualmente, conforme mostrou Sharma et al., (2018) e Daescu et al. (2023) em seus estudos.

Além disso, a disposição desses photocatalisadores no meio reacional também se torna um objeto de estudo importante, pois na maioria dos sistemas experimentais esses photocatalisadores são investigados em forma de pó suspenso, apresentando dificuldades de separação, o que muitas vezes impossibilita a reutilização do material (CERVANTES, 2018).

Paralelamente a isso, atualmente o planeta vivencia diariamente a criação de novos produtos de caráter inovador, que rapidamente se disseminaram pelo mundo, devido à alta intensidade da globalização da informação. Nesse cenário, pelo baixo custo, praticidade de manuseio e flexibilidade de aplicações, o plástico tornou-se uma das principais matérias-primas do mercado de bens de consumo (CARNEIRO; et al., 2021).

Uma comprovação dessa crescente utilização ficou evidenciado nos dados compilados pela entidade filantrópica australiana Minderoo Foundation, que constatou a geração de 139 milhões de toneladas métricas de resíduos plásticos de uso único no mundo no ano de 2021, 6 milhões de toneladas a mais do que no ano de 2019. Além disso, uma das informações mais preocupantes expostas neste relatório, foi a descoberta de que a reciclagem não está aumentando na mesma proporção que a quantidade de plástico produzida, ou seja, o montante de produtos usados têm maior probabilidade de ser descartado em aterros, oceanos ou mesmo nos próprios ambientes urbanos, do que ir para a reciclagem.

No horizonte brasileiro, as avaliações não são muito diferentes, o Brasil é classificado como o quarto maior produtor de lixo plástico no mundo, como também, um dos que menos recicla este tipo de material (1,2%), tendo um percentual bem abaixo da média mundial (WWF, 2019). No ano de 2022, segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe), as cidades brasileiras geraram 13,7 milhões de toneladas de plástico, o que representa

64 quilos desse material por pessoa. Desse modo, tem-se que todo esse resíduo produzido prejudica a qualidade do ar, do solo e sistemas de fornecimento de água, uma vez que esse tipo de material absorve diferentes toxinas, podendo levar até 100 anos para se decompor na natureza (WWF, 2019).

Diante desse panorama, desenvolver uma finalidade para este tipo de material, que o tire do caminho de se tornar um contaminante, para se tornar um novo instrumento de grande potencial, é de extrema relevância para promover um novo valor de retorno à sociedade. Além disso, se esse novo instrumento puder ser utilizado para tratar um outro tipo de resíduo contaminante, a inovação se torna ainda mais importante, eficiente e necessária. Logo, a área de processos oxidativos avançados, como a fotocatálise, pode ser uma opção válida para alcançar esses objetivos.

Com isso, neste trabalho será utilizado microplásticos de poliestireno como material de partida para a obtenção de suportes fotocatalíticos, aqui denominados de “espumas” para imobilização de fotocatalisadores como TiO_2 , que serão aplicados no processo de fotocatálise heterogênea para a degradação de acetaminofeno, além da investigação da influência do óxido de grafeno (GO) na heterojunção com o TiO_2 como potencial fotocatalisador para a degradação do acetaminofeno sob luz solar.

2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais e específicos deste trabalho estão dispostos abaixo, de maneira a elencar em ordem cronológica as etapas que serão realizadas.

2.1. Geral

Preparar espumas photocatalíticas de poliestireno (PS) como suportes de TiO₂ nanoestruturado através da técnica de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) para aplicação na degradação do acetaminofeno.

2.2. Específicos

- Avaliar a influência da temperatura de calcinação na eficiência photocatalítica do TiO₂;
- Sintetizar espumas de poliestireno, de poliestireno impregnado com TiO₂ (PS/TiO₂), através da técnica de TIPS;
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de técnicas avançadas de caracterização, como Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS);
- Testar o potencial de adsorção das espumas de poliestireno na ausência de catalisadores.
- Avaliar a eficiência photocatalítica dos fotocatalisadores em pó (TiO₂ e TiO₂/GO) e imobilizados (PS/TiO₂) utilizando como contaminante modelo o Paracetamol;
- Investigar o potencial photocatalítico de TiO₂/GO sob luz visível.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Indústria Farmacêutica

O mercado farmacêutico vem ganhando ainda mais destaque depois da pandemia de Covid-19, em que ficou evidente um aumento na percepção da importância desse setor por parte de um público mais amplo (VIEIRA; SANTOS, 2020). Nesse contexto, informações do IQVIA, Institute for Human Data Science, revelam que o consumo global de medicamentos aumentou em 36% entre 2012 e 2022. Já no território nacional, durante o período de 2023 a 2027, é previsto um aumento anual de gastos entre 9% e 12%, proporcionando uma movimentação de até 77 bilhões de dólares em 2027.

Isso é reflexo da combinação de uma série de fatores, como a automedicação, consumo excessivo de medicamentos, investimento pesado em publicidade, lobby setorial e regulação falha, o que representou um aumento de 42% nas vendas de remédios em farmácias só nos últimos 4 anos no Brasil (MAGALHÃES, et. al.). Segundo o Ministério da Saúde, em média, os brasileiros consumiram 700 doses de medicamentos adquiridos em farmácias ao longo de um ano, o que equivale a aproximadamente duas doses por dia por habitante, todos os dias.

Além disso, o Ministério da Saúde avaliou que mais da metade dos brasileiros recorreu à automedicação para tratar febre seguindo sugestões de conhecidos. Como também, 52% da população utilizou medicamentos recomendados por familiares ou amigos para aliviar dores. Portanto, devido a esse aumento no consumo de medicamentos é imprescindível desenvolver discussões sobre a forma que essas substâncias são descartadas no meio ambiente e seus respectivos impactos.

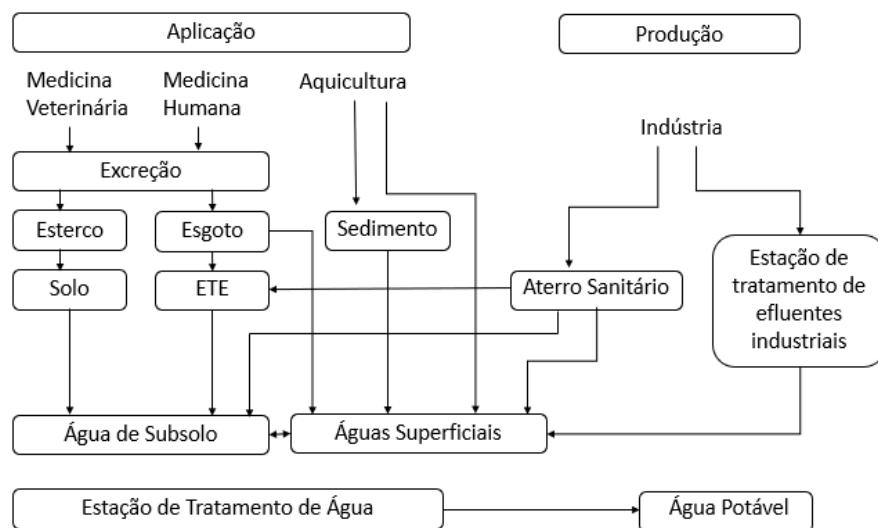
3.1.1. Fármacos no Meio Ambiente

O crescimento populacional e a expansão da indústria têm gerado impactos significativos na contaminação do ar, do solo e da água em todo o mundo. No entanto, há uma crescente conscientização sobre a degradação ambiental e a necessidade de mitigar esse processo. Um tema de preocupação cada vez maior é a

qualidade da água, especialmente devido à presença de contaminantes emergentes nos corpos hídricos. Após a Segunda Guerra Mundial, o avanço tecnológico e o aumento na exploração de recursos resultaram em uma deterioração na qualidade da água devido ao despejo inadequado de resíduos, incluindo medicamentos. (ESCHER et al., 2019; Wilkinson et al., 2015).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Farmoquímica (ABIQUIFI, 2010), a diversidade da produção de medicamentos vem crescendo juntamente com os avanços tecnológicos da sociedade, dentre eles novos analgésicos, antibióticos, antidepressivos, anticonvulsivantes, agentes quimioterápicos, anticoncepcionais e etc. No Brasil, devido ao crescimento acentuado da indústria farmacêutica e da automedicação, há um aumento na preocupação com a contaminação ambiental (FRANÇA, 2011).

Figura 1- Possíveis rotas de lançamento de fármacos no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Bila e Dezotti , 2003.

O diagrama acima, representado pela Figura 1, mostra que o lançamento de fármacos no ambiente a partir da produção industrial está intrinsecamente ligada à capacidade de depleção destes contaminantes em estações de tratamento de efluentes industriais. Isso revela que a rota de contaminação no ecossistema depende de diversas interações podendo passar do corpo hídrico para o solo e deste para o lençol freático atingindo as fontes de água potável, além de expor os

diversos organismos a presença destes contaminantes, estabelecendo ainda a circulação dos resíduos de fármacos em diversos níveis tróficos (ROCHA, 2018).

Estas substâncias químicas são liberadas diariamente no meio ambiente, podendo causar efeitos prejudiciais nos seres vivos, como genotoxicidade, distúrbios endócrinos e o surgimento de bactérias patogênicas resistentes (KÜMMERER, 2010). Além disso, persistem no ambiente, representando um potencial risco ecotoxicológico e para a saúde humana (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018). No entanto, também devem ser considerados como fontes de contaminação além dos efluentes das indústrias farmacêuticas os efluentes rurais (onde há a presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos), e também a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade (MELO, S. A. S. et al., 2009).

Além disso, as atividades hospitalares também desempenham um papel significativo na modificação das condições ambientais, pois os efluentes provenientes de hospitais são importantes fontes de fármacos presentes em águas residuais, sendo carreados para corpos d'água. Segundo Chonova et al., 2016, em comparação com os efluentes domésticos, os efluentes hospitalares podem conter concentrações até 150 vezes maiores de analgésicos e antibióticos.

Os fármacos têm seus princípios ativos parcialmente metabolizados no organismo, muitas vezes em apenas 10%, e após a excreção, o restante é liberado no esgoto. Contudo, os efluentes provenientes de hospitais nem sempre recebem tratamento adequado em sua origem e, portanto, são descartados no sistema de esgoto comum, onde são tratados com as águas residuais domésticas nas estações de tratamento de água (ETAs), no entanto, as ETAs convencionais não são projetadas para remover contaminantes hospitalares, resultando na presença contínua de seus princípios ativos nos efluentes, que são então liberados no meio ambiente e se infiltram nos recursos hídricos (CHONOVÁ et al., 2016).

Segundo Escher et al., 2019 , a categoria de fármacos mais consumida inclui analgésicos e anti-inflamatórios, principalmente devido à sua disponibilidade sem prescrição médica na maioria dos países, de maneira que estes medicamentos de venda livre podem ter várias consequências adversas quando descartados de forma inadequada, frequentemente terminando em resíduos comuns.

Já segundo Américo et al., 2012, estudos demonstraram que os compostos presentes em fármacos têm uma persistência no meio ambiente e não são

eficientemente eliminados pelos tratamentos convencionais nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs). Os principais tipos de medicamentos encontrados no ambiente incluem analgésicos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, antineoplásicos, antidepressivos, antiepilepticos, hormônios, esteróides, antibióticos e reguladores lipídicos.

Dessa forma, existe uma preocupação significativa com os potenciais efeitos desses compostos nos organismos aquáticos, principalmente pelo efeito de magnificação trófica, especialmente considerando que os seres humanos ocupam no topo da cadeia alimentar (TORRES et al., 2012). Assim, conforme discutido por Cunha et al. (1999), os fármacos podem impactar o sistema endócrino dos organismos aquáticos em concentrações da ordem de ng/L, ocasionando efeitos adversos como interferência no crescimento, desenvolvimento e reprodução.

Dentre os medicamentos comumente encontrados no meio ambiente tem-se o acetaminofeno, classificado como um AINE (anti-inflamatório não esteroide), que é um analgésico e antipirético amplamente utilizado no Brasil, servindo para aliviar febre, dor de cabeça ou demais dores menores. Este composto é de rápida metabolização, tornando-o assim bastante popular tanto para uso humano quanto veterinário, e será o medicamento que terá sua degradação estudada neste trabalho. Sua presença em águas superficiais já foi documentada em estudos como os de Almeida e Weber (2006) e Campanha et al. (2015), assim como em efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), conforme relatado por Américo et al. (2012).

Em pesquisa conduzida por Nava-Álvarez et al. (2014), verificou-se que, em uma concentração de 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, o acetaminofeno causou uma redução na atividade enzimática da catalase em carpas expostas ao fármaco durante 96 horas, de maneira que os metabólitos reativos gerados durante o metabolismo desse composto provocaram a oxidação de enzimas levando a perda da atividade enzimática. Além disso, segundo o estudo feito por Guioski et al., 2017, exposições crônicas ao acetaminofeno por um período de 21 dias induziram efeitos pró-oxidantes em peixes da espécie *Rhamdia quelen* em concentrações de 0,25 e 2,5 $\mu\text{g}/\text{L}$, de maneira que esses animais apresentaram um aumento na atividade da superóxido dismutase, indicando uma resposta associada ao estresse oxidativo .

É importante salientar que no Brasil há uma maior expectativa de ocorrência de fármacos em águas residuais como consequência da carência de tratamento de

esgotos no país, além disso, as informações sobre os impactos ambientais dos fármacos são limitadas. A Tabela 1 adaptada de Escher et al., 2019 apresenta estudos realizados no país sobre o tema, com foco nos acetaminofeno encontrado em esgoto sanitário, efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) e águas superficiais:

Tabela 1 – Informações sobre o Paracetamol em diferentes Estados brasileiros.

Referência	Fármaco	Matriz Estado	Concentração (ng/L)
Almeida; Weber (2006)		Água Superficial/SP	0,3-10,3
Américo et al. (2012)		Esgoto Bruto/ETE/MS	130.000
Campanha et al. (2015)	Acetaminofeno	Água superficial/SP	104,7-13496
Kramer et al. (2015)		Água superficial/PR	261
Stelato et al. (2016)		Água Superficial/SP	228.000-590000

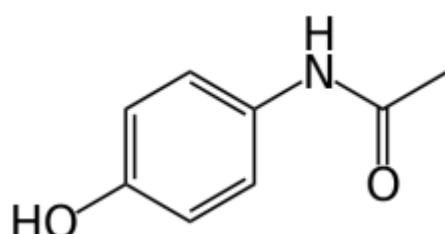
Fonte: Adaptado de Escher et al., 2019.

No Brasil não existem registros de programas oficiais dedicados à problemática dos fármacos como contaminantes, contudo, as pesquisas desempenham um papel crucial, fornecendo informações importantes para orientar decisões e despertar o interesse da sociedade e também das empresas de saneamento e órgãos governamentais. Uma preocupação adicional é a ausência de legislação que estabeleça limites para o lançamento de fármacos no meio ambiente, pois mesmo existindo as Resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de nº 357/2005 que se refere a padrões de classificação de corpos d'água, Resolução nº 396/2008 que infere sobre enquadramento das águas subterrâneas e a Resolução CONAMA nº 430/2011 sobre o lançamento de efluentes, as mesmas não contemplam valores limites para os compostos farmacológicos (ESCHER et al., 2019).

3.1.2. Paracetamol (acetaminofeno)

Como já mencionado anteriormente, o acetaminofeno é um dos fármacos encontrados em corpos de água e que tem desempenhado um papel contaminante importante devido a sua popularidade e toxicidade. A estrutura molecular deste composto é apresentada na Figura 2:

Figura 2 - Estrutura molecular do Acetaminofeno.



Fonte: Autor, 2024.

Algumas das informações relevantes sobre esse composto estão dispostas na Tabela 2:

Tabela 2 – Propriedades do Acetaminofeno.

Propriedades do Acetaminofeno	
Nome comercial	Paracetamol
Nomenclatura IUPAC	N-(4-hidroxifenil)etanamida
Fórmula Química	C ₈ H ₉ NO ₂
Número CAS	103-90-2
Massa Molar	151,17 g/mol

Fonte: FISPQ Sigma-Aldrich.

O paracetamol foi sintetizado por Harmon Northrop Morse através da redução do *p*-nitrofenol com o estanho em ácido acético glacial em 1873, mas ele não foi usado com fins medicinais durante décadas. No ano de 1893, Joseph von Mering em associação com a Companhia Bayer descobriu que o paracetamol era um poderoso analgésico e antipirético. No entanto, ele acreditava (erroneamente) que o

paracetamol provocava o aumento de metemoglobina no sangue e foi deixado de lado. Passado meio século, foi descoberto que ele era o metabólito ativo da acetanilida e fenacetina. Mesmo sendo testado em altas doses, não foi observada a formação de metemoglobina, que confirmaram ser um equívoco. Em 1953, a Companhia Sterling-Winthrop lançou o paracetamol no mercado, onde permanece até hoje globalmente comercializado (FISCHER e GANELLIN, 2010).

O paracetamol é metabolizado (até 90 %) no organismo por biotransformação hepática em ácidos glucorónico e conjugados de sulfonato, que são eliminados por via urinária. Apenas de 3 a 5 % do paracetamol são excretados sem ser metabolizado pelos rins. Apesar de sua alta metabolização, considerando a elevada frequência de prescrição médica, este medicamento é bastante encontrado como micropoluente (HAMDI EL NAJJAR et al., 2014).

Portanto, é necessário estudar processos de tratamento de efluentes para incorporar ferramentas capazes de degradar esses compostos químicos, produzindo intermediários mais facilmente biodegradáveis.

3.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos Oxidativos Avançados (POA), visam gerar espécies reativas, que são agentes de alta capacidade oxidante, e que são responsáveis por conduzir reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas. Sua grande vantagem é a aplicação em tratamento de poluentes, de maneira que o material é destruído, e não apenas transferido de fase, como ocorre em muitos outros processos convencionais (FERREIRA; DANIEL, 2004).

As espécies reativas mencionadas anteriormente são geradas a partir de reações de oxidação química, em que elétrons são removidos, aumentando o estado de oxidação da substância. Essas espécies são responsáveis por melhorar a performance das reações, por isso, são essenciais para esse tipo de processo (ASSIS, 2016).

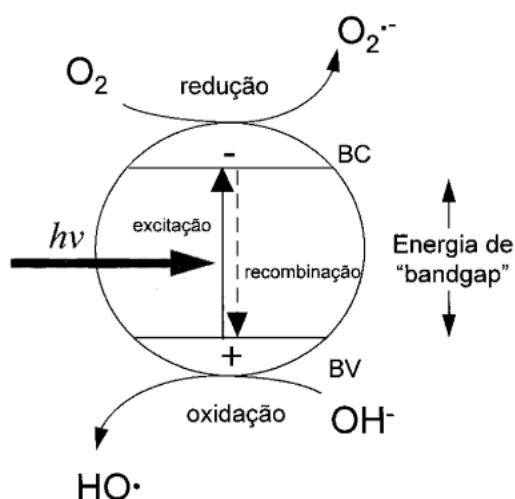
Entre os diversos processos oxidativos avançados, tem-se a geração de espécies reativas por processos fotoquímicos, ou seja, que absorvem luz ultravioleta ou visível, como é o caso da fotocatálise homogênea, em que soluções homogêneas de H_2O_2/O_3 são submetidas a luz UV, e da fotocatálise heterogênea, em que photocatalisadores com propriedades de semicondutores geram espécies na

interface photocatalisador/solução, quando absorvem luz UV (ASSIS, 2016). Esse processo heterogêneo possui diversas vantagens, como reutilização do catalisador e versatilidade de condições experimentais.

3.2.1. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado, que envolve a ativação de um semicondutor por uma luz solar ou artificial. Entre os semicondutores o TiO_2 tem um forte destaque na evolução da fotocatálise heterogênea, devido principalmente ao seu baixo custo, alta estabilidade química em diferentes pH, alta eficiência na região UV (WOLFF, et al., 2022). O TiO_2 é ativo em comprimentos de onda de inferiores a 390 nm (radiação UV), e sua ativação está baseada na excitação de elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC), com energia de band gap maior ou igual a 3.3 eV. Esse “Bandgap” mencionado é o espaço entre as bandas energéticas (BICKLEY et al., 2005 apud SILVA, 2019). Essa disposição pode ser representada pela Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática de uma partícula semicondutora.

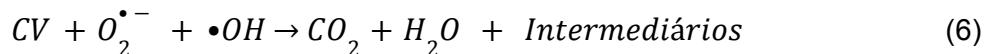
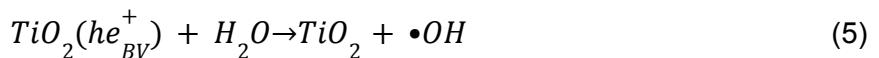
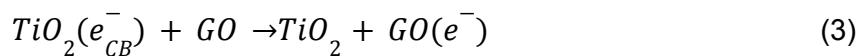
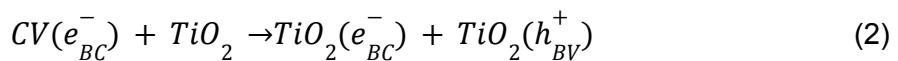
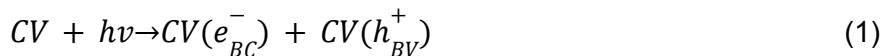


Fonte: Nogueira e Jardim (1997).

A partir disso, quando photocatalisador absorve fôtons que possuem uma energia maior que a energia de “bandgap”, um elétron passa da banda de valência para a banda de condução, o que proporciona a formação de sítios oxidantes e redutores. Dessa maneira, há a geração de radicais $\cdot\text{OH}$, que possuem elétrons

desemparelhados, e desse modo, uma característica fortemente oxidante, que permite a destruição de contaminantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Portanto, as reações que representam esse mecanismo para a heterojunção de semicondutores utilizada, pode ser expressa como descreveu Sharma et al., (2018):



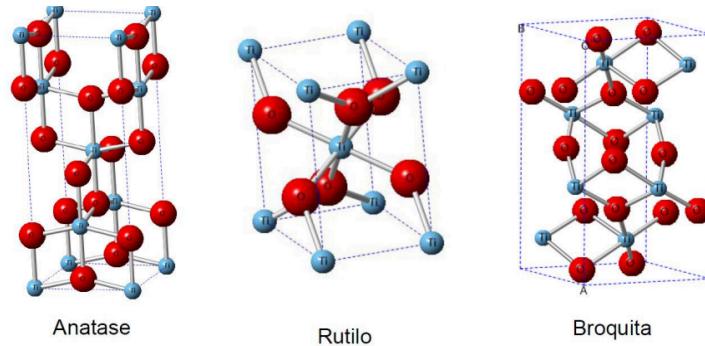
Nessas reações descritas por Sharma et al., (2018) e mostrando como exemplo a heterojunção entre TiO_2/GO , observa-se que a molécula (CV) fotossensibilizada salta para um estado de energia mais alto. Em seguida, um elétron fotoexcitado é transferido para o dióxido de titânio e depois para GO (óxido de grafeno), que é um acceptor de elétrons. Posteriormente, esses elétrons fotoexcitados reagem com o oxigênio gerando radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$).

Na próxima etapa, o buraco na banda de valência reage com a água e cria radicais hidroxila ($\bullet OH$). Por fim, as espécies reativas formadas ($\bullet OH$ e $O_2^{\bullet-}$) oxidam o acetaminofeno, produzindo dióxido de carbono, água e intermediários. A partir disso, é essencial entender quais as melhores condições de processo para esse tipo de operação, e dessa forma suas vantagens e desvantagens.

3.3. Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é um material versátil, devido a suas características como: boa estabilidade química, baixa toxicidade e custo, longa durabilidade e biocompatibilidade (JOSHI et al., 2013). Uma de suas aplicações mais conhecidas é como semicondutor, podendo existir em três formas distintas em relação às suas variedades cristalográficas: anatásio, broquita e rutilo, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação tridimensional do TiO_2 .



Fonte: Borges (2015).

As formas mais utilizadas são os polimorfos na fase anatásio e na fase rutilo, que são caracterizados por um sistema cristalino tetragonal, mas em casos específicos de aplicações em processos de fotocatálise heterogênea, o anatásio se destaca devido a sua maior estabilidade termodinâmica na forma de nanopartículas (SIQUEIRA, 2021).

A utilização do TiO_2 na degradação de compostos orgânicos por fotocatálise heterogênea, vem sendo estudada, pois é um photocatalisador de excelência, tendo propriedades como: resistência à corrosão, estabilidade em diferentes condições reacionais e boa reutilização (GALLO, 2016). Para esse tipo de aplicação, o nanoparticulado de TiO_2 na fase anatásio tem band-gap (energia necessária para ativação) de aproximadamente 3,2 eV, o que corresponde à radiação UV em um comprimento de onda menor que 387 nm (FERREIRA; DANIEL, 2004).

Diante disso, o mecanismo de fotocatálise heterogênea do TiO_2 está baseado na aplicação de luz UV, para a promoção da excitação de elétrons que se deslocam da banda de valência para a banda de condução. Logo, no buraco (gap) que é gerado na banda de valência, ocorrem reações de oxidação, devido a carga parcial positiva do buraco, como também, ocorrem reações de redução na banda de condução devido ao elétron migrado (SIQUEIRA, 2021).

Entretanto, o uso desse composto também possui problemas que influenciam negativamente no processo de fotocatálise heterogênea, como é o caso das dosagens ou formação de nanocompósitos a base de TiO₂. Nesse cenário, modificações, como a combinação com óxidos de grafeno (GO), mostram resultados positivos na degradação de substância pelo aumento do tempo de recombinação de elétrons na estrutura durante o processo (SIQUEIRA, 2021).

3.4. Grafeno

Embora não seja um dos elementos de ocorrência mais frequente encontrados na Terra, o carbono afeta nossas vidas de formas diversas. Ele existe na natureza em seu estado elementar, de maneira que o carbono sólido tem sido usado por todas as civilizações desde os tempos pré-históricos. Atualmente, as propriedades únicas (e as combinações de propriedades) das várias formas do carbono o tornam extremamente importante em muitos setores comerciais, incluindo algumas tecnologias de ponta (CALLISTER,2013). Dessa maneira, ele pode ser encontrado na forma de grafite, diamante, e em formas mais interessantes tais como nanotubo,fulereno e grafeno.

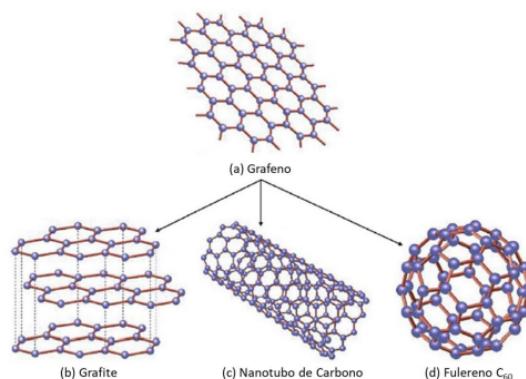
Em 2004, pesquisadores da Universidade de Manchester comprovaram a estabilidade termodinâmica do grafeno sob diversas condições ambientais, o que os rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010, e até os dias atuais este material tem recebido significativa atenção por apresentar espessura atômica e propriedades elétricas, mecânicas e ópticas diferenciadas, o que tem permitido aplicações em áreas estratégicas como: eletrônica, compósitos, fluidos, dispositivos de estocagem de energia, sensores, membranas de separação, dentre outras (ZURUTUZA; MARINELLI, 2014).

Sua estrutura consiste em uma única camada atômica de grafita, composta por átomos de carbono hexagonalmente ligados por ligações sp² (CALLISTER,2013) , que são ligações extremamente resistentes, e ainda assim flexíveis, o que permite que as lâminas se dobrrem. Duas características do grafeno que o tornam um material excepcional são: a ordem perfeita que é encontrada nas suas lâminas, de maneira que não existem defeitos (tais como lacunas), além do fato dessas lâminas serem extremamente puras (estão presentes apenas átomos de carbono), e por último a característica relacionada com a natureza dos elétrons não ligados: a uma

temperatura ambiente, eles se movem muito mais rapidamente do que os elétrons de condução nos metais e materiais semicondutores ordinários (CALLISTER, 2013).

Além disso, este material é o elemento estrutural mais básico de alguns alótropos do carbono, podendo ser empilhado formando grafite, ser enrolado na forma de um nanotubo ou formar um fulereno, conforme segue a ilustração da Figura 5:

Figura 5 – Grafeno e alótropos do carbono.



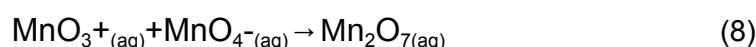
Fonte: Iqbal, Sakib, Iqbal e Nuruzzaman (2020).

Já o óxido de grafeno, essencial para os nanocompósitos de TiO₂-GO, é tipicamente obtido utilizando o método de Hummers modificado a partir do grafite, um alótropo de carbono composto por camadas cristalinas mantidas por interações moleculares mais fracas (OLIVEIRA, 2016).

O procedimento de oxidação do grafite envolve o tratamento do pó de grafite em uma solução concentrada de ácido sulfúrico contendo permanganato de potássio (HUMMERS; OFFEMAN, 1958):



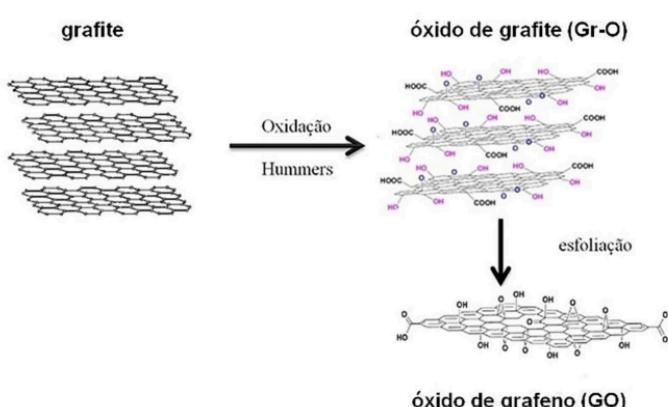
Assim, nesta reação o KMnO₄ é facilmente convertido em Mn₂O₇ que é um dos oxidantes mais eficientes utilizados para a obtenção do óxido (HUMMERS; OFFEMAN, 1958):



Durante esse processo, os átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 e diversos grupos funcionais oxigenados, tais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas, são incorporados à estrutura do material (HUMMERS, OFFEMAN, 1958).

Após a obtenção do óxido de grafite, este é disperso através da separação de suas folhas bidimensionais, usualmente através de técnicas sonoquímicas e micro-ondas, onde o produto final consiste em dispersões de óxido de grafeno (DOMINGUES, 2013), conforme segue o esquema é mostrado na Figura 6:

Figura 6 – Esquema da reação de esfoliação química do grafite.



Fonte: Adaptado de Domingues (2013).

Por fim, o óxido de grafeno é composto por várias funções oxigenadas na sua superfície, como grupos hidroxilas e epóxi localizados principalmente no plano basal, e grupos carboxílicos e carbonilas inseridos sobretudo nas bordas das camadas de carbono (SHEN et al., 2013). Dessa forma, a suspensão de óxido de grafeno permite a produção de nanofluídos estáveis, graças à presença dessas funções oxigenadas, uma característica que não é obtida ao utilizar o grafeno sem modificações químicas. Essas propriedades tornam possível sua utilização em conjunto com materiais cerâmicos, poliméricos e semicondutores, como o TiO₂.

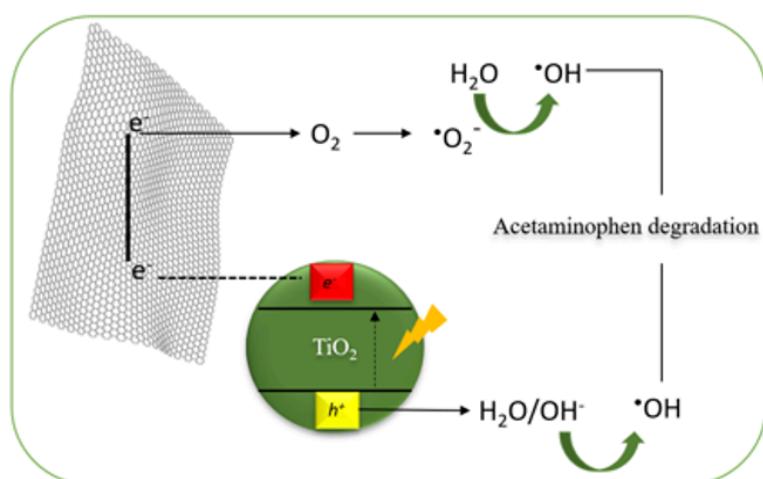
3.4. Heterojunção

De modo geral, a literatura tem demonstrado que a utilização de heterojunções baseadas em TiO₂ e óxido de grafeno podem aprimorar a eficácia de degradação da fotocatálise, principalmente devido à alta capacidade de adsorção do carbono, facilitando a proximidade entre as moléculas poluentes e o radical hidroxila

(LEARY et al., 2011). Com o interesse crescente nesses nanocompósitos, estudos vêm sendo realizados com uma abordagem que frequentemente envolve processos sol-gel, seguidos pela polimerização do precursor de carbono e, por fim, tratamento térmico (LEARY et al., 2011).

Assim, o efeito sinérgico entre as nanopartículas de TiO_2 e o óxido de grafeno tem sido associado não apenas às suas propriedades de adsorção, mas também à notável capacidade de facilitar o transporte de carga dentro da estrutura do óxido de grafeno. Isso desfavorece a recombinação do par e^-/h^+ e promove a geração de radicais livres, permitindo a ativação dos nanomateriais por meio da luz ultravioleta e da luz visível, como ilustrado na Figura 7 (ZHAO et al., 2012).

Figura 7 – Representação do mecanismo de ativação do nanocompósito de TiO_2/GO .



Fonte: Assis (2016).

Segundo o estudo realizado por Daescu et al. (2023), misturas de TiO_2/GO , possibilitam uma ótima remoção de Acetaminofeno após irradiação UV. Essa pesquisa chegou à conclusão que a heterojunção demonstrou uma eficiência superior na fotodegradação do Acetaminofeno em comparação com o TiO_2 , puro, principalmente devido à presença das folhas de grafeno, as quais desempenharam um papel crucial na captura dos elétrons fotogerados pelo TiO_2 .

Assim, os resultados descritos acima reiteram o potencial mais assertivo destes nanocompósitos frente a melhora da eficiência da fotocatálise, o que torna a possível imobilização destes em suportes poliméricos para a degradação do fármaco Acetaminofeno uma combinação promissora.

3.5. Imobilização de fotocatalisadores

Em sistemas de fotocatálise heterogênea, o semicondutor pode ser usado em suspensão ou fixado em um suporte. Em processos em suspensão, a grande área superficial facilita o transporte de massa, porém, para validar o processo, é crucial garantir a ativação das partículas fotocatalíticas por meio da absorção de radiação. Em sistemas em que o material está completamente disperso e existe diferença na distância em relação à fonte, a opacidade pode dificultar essa ativação, limitando a penetração da radiação nos processos em suspensão.

Ademais, sistemas em suspensão em fase aquosa, tem-se a necessidade de processos de pós-tratamento para a recuperação do fotocatalisador, o que gera custos, perdas de material e maior tempo de operação. Isso em escala industrial impacta negativamente o processo. Diante dessa problemática, tem-se como opção viável utilizar os fotocatalisadores na forma imobilizada, mas para isso, é essencial pensar em alternativas que driblam as complicações referentes ao transporte de massa.

Uma possibilidade de imobilização é utilizando suportes porosos, pois além de promover uma boa área superficial, se adequam bem a diferentes condições de processos. Para isso, os materiais que vem se destacando são os polímeros, principalmente por possuírem alta robustez, acessibilidade de obtenção, capacidade de reciclagem, como também, bom desempenho de atividade catalítica quando utilizados como suporte (SILVA, 2021 apud TAN & TAN, 2020).

Nesse cenário, os poros formados de matrizes poliméricas proporcionam uma boa eficácia associada à atividade catalítica, junto com uma boa estabilidade físico-química (SILVA, 2021 apud TAN & TAN, 2020). Dentre as possíveis opções de polímeros para essa utilização, que possuem impacto ambiental relevante e propriedades estruturais adequadas, tem-se o poliestiostireno (PS).

Os suportes poliméricos microporosos demonstraram alta resistência, potencial para reciclagem, acessibilidade e atividade catalítica notável quando aplicados na catálise heterogênea (TAN & TAN, 2020). Portanto, a exploração do uso de redes poliméricas é crucial, já que ao imobilizar nanopartículas nesses suportes, é possível obter uma dispersão eficaz do catalisador (SAJAD & MOGHBELI, 2020).

Além disso, por possuírem possibilidade de reciclagem, alta robustez, fácil acessibilidade e uma atividade catalítica eficiente quando são utilizados como suportes de catalisadores, os materiais poliméricos ganham ainda mais destaque (SILVA,2021 apud TAN & TAN,2020). Assim, a evolução que os materiais porosos e microporosos vêm apresentando é devido sua estabilidade físico-química, porosidade, morfologia ajustável, fácil funcionalização e processabilidade que (SILVA,2021 apud TAN & TAN,2020).

Ainda, nanopartículas metálicas incorporadas em polímeros podem ser consideradas como catalisador e a sua atividade catalítica pode ser alterada dentro de amplos limites (SILVA,2021 apud HERBERG; YU & KUCKLING, 2019). Sendo assim, fazer a utilização de nanopartículas incorporadas a polímeros até o momento é considerada uma solução eficaz para processos catalíticos (SILVA, 2021 apud AMARI et al, 2017).

No entanto, a sua síntese é restringida por condições sintéticas complicadas, pela utilização de monômeros dispendiosos e por processamento inconveniente. Portanto, o desenho e desenvolvimento de estratégias simples, versáteis e de baixo custo para sua síntese são altamente desejados (TAN & TAN,2020).

Sendo assim, neste trabalho irá focar-se no estudo das condições (concentração de polímero, solvente ideal, temperaturas e metodologia adequada) às quais a produção de suportes poliméricos a partir de poliestireno (PS) para a imobilização de moléculas de (TiO_2) se tornam eficazes. A vantagem considerável ao se utilizar TiO_2 suportados por espuma de poliestireno (PS) (SILVA, 2021 apud BARTACEK et al., 2019) é a possibilidade de recuperação e reutilização do photocatalisador, de maneira a possibilitar seu uso em reações consecutivas.

A carência de abordagens adequadas para investigar esses materiais têm impulsionado o desenvolvimento de novos métodos de síntese, já que remover o solvente dessa estrutura polimérica sem danificar sua integridade é essencial para uma boa distribuição e o tamanho dos poros. Nesse contexto, uma forma de desenvolver suportes poliméricos é através da Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS), que é sugerida como um mecanismo de formação de espuma.

3.5.1. Poliestireno (PS)

O poliestireno é um polímero formado a partir da polimerização do monômero estireno, que é um hidrocarboneto aromático insaturado. Dentre as formas mais utilizadas para a sua produção tem-se a desidrogenação do etil-benzeno, que ocorre através da adição de óxidos metálicos em temperaturas elevadas entre 700 e 1000 °C (BILLMEYER, 1984).

Figura 8 – Unidades químicas repetidas do Poliestireno.

Nome da unidade Repetida	Estrutura da Unidade repetida
 Estireno	<chem>Cc1ccccc1</chem>

Fonte: Adaptado de Callister (2013).

Além disso, tem-se que o PS é um termoplástico que apresenta muitas características desejáveis na indústria, dentre elas baixo custo de produção, estabilidade térmica, facilidade de processamento, transparência, elasticidade e propriedades elétricas. Ademais, é um sólido amorfó, inodoro, insípido e de fácil processabilidade (moldável) (BILLMEYER, 1984; FRY, 1999; MONTENEGRO; SERFATY, 2002). Contudo, sua principal desvantagem é a baixa resistência, sendo um material quebradiço (BEZERRA, 2015).

3.6. Importância dos Suportes para a Fotocatálise Heterogênea

A catálise está desempenhando um papel indispensável na sociedade moderna de maneira a influenciar profundamente a vida diária humana. As crescentes crises de energia e do meio ambiente levaram os cientistas a desenvolver uma nova geração de catalisadores em abordagens mais verdes e

eficientes que poderiam ser utilizadas em aplicações expandidas, como por exemplo a degradação fotocatalítica (TAN & TAN,2020).

Nas últimas décadas, numerosos esforços foram feitos no desenvolvimento de catalisadores que envolvem a melhoria na eficiência da transformação química, seletividade, alta atividade catalítica e reciclagem de maneira a garantir seu uso sustentável, especialmente para processos em grande escala (TAN & TAN,2020).

Enormes esforços têm sido feitos, portanto, para desenvolver estratégias sintéticas simples e econômicas para produzir catalisadores heterogêneos, que são altamente robustos, eficientes, possuem sítios ativos abundantes e podem facilmente sofrer reciclagem (TAN & TAN,2020).

Assim, ao empregar um suporte catalítico, é possível aprimorar a capacidade catalítica, uma vez que esse suporte possibilita o aumento da cinética do transporte de elétrons (DOLATKHAH; JANI, & WILSON, 2018) e mantém a eficiência catalítica ao manter a fase ativa em um estado altamente disperso.

Logo, dentro desse contexto uma característica importante em um suporte catalítico é a presença de uma estrutura porosa e que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o material a ser utilizado (GOMES, 2013), de maneira que, além de promover uma maior dispersão da fase ativa, e controle das propriedades texturais, causa um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho catalítico. Além disso, através da interação fase ativa/suporte o catalisador torna-se mais seletivo (RODELLA, 2001) .

Assim, para que um suporte cumpra eficazmente seu papel, sua seleção deve considerar uma variedade de características, como inércia, estabilidade em condições reacionais e regenerativas, propriedades mecânicas apropriadas, elevada área de superfície, porosidade e natureza química (DVORAK et al., 2016).

Estudos recentes investigam as propriedades de diferentes materiais como suportes catalíticos. Ao impregnar catalisadores, esses sistemas mostraram-se mais eficazes do que a simples atividade dos catalisadores puros . Um estudo notável é o de Altin & Sokmem (2013), que examinou a imobilização de partículas de TiO₂ anatase em poliestireno por meio de ligação térmica. Foram realizados testes de algumas propriedades fotocatalíticas do material produzido para avaliar a degradação do azul de metileno. Constatou-se que o uso do suporte resultou em uma remoção mais eficiente em comparação com o TiO₂ puro nas mesmas

condições (SILVA, 2021).

Portanto, os estudos científicos têm evidenciado resultados significativos nas diversas aplicações do uso de suportes para nanomateriais. Os suportes poliméricos se destacam nesse contexto, pois não demonstram reatividade quando nanometais são suportados neles e apresentam porosidade e morfologia ajustáveis (TAN & TAN, 2020).

3.7. Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS)

A separação de fases induzida termicamente, também conhecida como TIPS é uma metodologia em que uma solução polimérica é preparada em alta temperatura e posteriormente é resfriada. Nesse processo, a diminuição da temperatura induz a um processo de precipitação, o que promove uma separação de fases (FERREIRA, 2018).

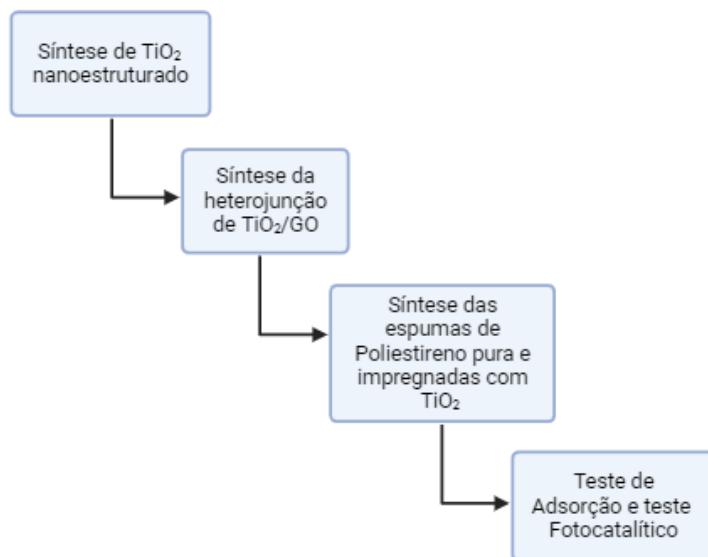
Esse método pode ser resumido em três etapas: preparação da solução polimérica em um solvente adequado, que neste estudo é o ciclohexano, resfriamento rápido da solução e remoção subsequente do solvente por liofilização. Dessa maneira, a solução polimérica passa por uma separação de fase líquido-líquido, onde o polímero se separa como uma fase altamente viscosa, que funciona como uma matriz incorporando uma fase de baixa viscosidade e concentração (SAKHAROV; PIMENOV, 1996).

Nesse processo, a mistura será separada em uma fase rica em polímero e outra pobre, e isso acontece porque a diminuição da temperatura ocorre até uma temperatura crítica de solubilidade do sistema (ASSIS, 2016 apud TAVARES, 2014). A partir disso, após a separação de fases para se obter um material de boa qualidade, o processo de liofilização, em que o solvente é sublimado, deve formar uma estrutura tridimensional porosa (ASSIS, 2016 apud GUAN et al., 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi executada no grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx) localizado no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica. A metodologia seguida durante as etapas experimentais está apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma com as etapas experimentais a serem seguidas.



Fonte: Autor (2023).

4.1. Síntese de TiO_2 nanoestruturado

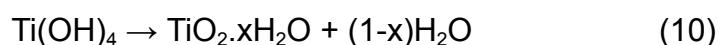
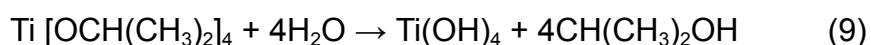
O TiO_2 foi obtido pelo método denominado de processo sol-gel catalisado por ácido, baseado em Chen et al. 2004, com algumas adaptações. Utilizou-se isopropóxido de titânio (TTIP) como precursor metálico para TiO_2 . Inicialmente gotejou-se lentamente 8,4 mL de TTIP em 30 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO_3 (1mol/L)), sob agitação vigorosa. A solução ácida permite que as etapas de hidrólise e condensação dos álcoois de titânio ocorram separadamente, devido à carga positiva de Ti(OH)_4 , tornando-se assim disperso, o que reduz a taxa de nucleação e o crescimento de cristais de TiO_2 de acordo com a Equação 9.

Após 60 minutos de agitação contínua, 60 mL de água milli-Q foram adicionados e o pH da solução foi aumentado e controlado rigorosamente para 2,0 pela adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH (1 mol/L)), até a formação de uma dispersão coloidal turva com aspecto gelatinoso. Esta etapa aumenta

fortemente a taxa de condensação das partículas de TiO₂ (Equação 10). Nesse ponto, a oxolação (formação de oxopontes) e a olação (peptização da molécula) ocorrem simultaneamente, favorecendo a formação de cristais de TiO₂ menores e mais homogêneos, como relatado anteriormente por Ryu et al. (2003) e Mahshid et al. (2007).

A fim de remover os sais formados pelo HNO₃ e NaOH, o material resultante foi centrifugado durante ciclos de 5 minutos em 3250 rpm em uma centrífuga Centuriun/Laborline modelo Vector Inverter System, e lavado diversas vezes com água milli-Q, até que o sobrenadante da solução atingisse pH neutro. O material obtido foi então seco a 70 °C por 48 horas. Devido à alta taxa de nucleação alcançada na etapa de condensação, o crescimento de partículas é mais fortemente dependente da cinética do que da termodinâmica, o que resulta na formação de titânia amorfa (BISCHOFF & ANDERSON, 1995).

Assim, os sólidos secos tiveram que ser calcinados por 4 horas em temperaturas pré-determinadas para promover a formação de fases cristalinas fotoativas (anatase ou rutilo). Para avaliar a influência da temperatura de calcinação na formação das fases do TiO₂ e a relação com a atividade fotocatalítica, os materiais foram calcinados em 550, 750 e 950 °C em forno tipo mufla JUNG, modelo LF02310, sendo denominados ao longo do texto de TiO₂-550; TiO₂-750 e TiO₂-950. Para remover a influência do tamanho das partículas de sólidos nos testes de fotoatividade, os sólidos, antes de serem calcinados foram peneirados mecanicamente em uma peneira de análise granulométrica com abertura de 150 µm e malha de 100 TY.



4.2. Síntese da heterojunção TiO₂/GO por meio do método hidrotermal

A heterojunção TiO₂/GO foi sintetizada via método hidrotermal. O óxido de grafeno (GO) utilizado neste estudo foi cedido pelo Multifunctional Materials Group do Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias (MackGraphe) da Universidade Presbiteriana Mackenzie. A síntese para obtenção da heterojunção foi baseada, mas com algumas modificações em Sharma et al. 2018.

Inicialmente, 0,01g GO foram dispersos em uma solução de 30 mL de água milli-Q e 10 mL de etanol, a mistura foi submetida a tratamento ultra-sônico por 60 minutos, com o objetivo de promover a esfoliação do GO. Desse modo, 1,0 g de TiO₂ preparado conforme metodologia apresentada anteriormente foi adicionado à suspensão de GO. A solução final obtida foi agitada por 2 h para obter uma suspensão homogênea de cor cinza. A suspensão obtida foi colocada em autoclave de 120 mL selada com teflon e mantida a 120 °C por 5 h em forno tipo mufla. O material resultante foi resfriado à temperatura ambiente, centrifugado e recuperado, e posteriormente lavado com água deionizada e etanol e, em seguida, seco a 60 °C por 15 h.

4.3. Síntese das espumas impregnadas com TiO₂ nanoestruturado

As espumas foram preparadas pelo mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) combinado com liofilização, a partir de soluções de poliestireno dissolvido em ciclohexano (PS/CH), de maneira que a metodologia empregada foi baseada no estudo realizado por Assis et al.(2016).

Inicialmente preparou-se uma solução estoque de PS/CH que continha um teor de poliestireno de 2,5% (m/v), que foi escolhido com base no desempenho do teste de adsorção do acetaminofeno, que será abordado no tópico 4.6 deste trabalho. Para o preparo dessa solução foi necessário que a mesma permanecesse por 2 horas no banho de ultrassom, e em seguida, a solução estoque foi submetida ao aumento de temperatura até o alcance da temperatura teta (θ) de 36°C por 30 minutos, para garantir que o poliestireno fosse dissolvido no solvente.

Posteriormente, preparou-se a dispersão coloidal entre a solução polimérica PS/CH e o TiO₂. Para isso, pesou-se a massa do fotocatalisador de acordo com o teor desejado (50 mg) e adicionou-se em 5 mL da solução polimérica. Para a formação da dispersão coloidal foi necessário que a solução polimérica e o TiO₂ permanecessem por um período de 30 minutos em banho de ultrassom (Figura 10) para que dessa forma o TiO₂ resultasse o mais disperso possível na amostra.

Figura 10 – Banho de Ultrassom da marca Easy Elmasonic.



Fonte: Autor (2023).

A Figura 11 ilustra a diferença no aspecto da solução antes e após a permanência da amostra no banho de ultrassom.

Figura 11– Fase inicial da dispersão e dispersão coloidal formada.



Fonte: Autor (2023).

Em seguida, a dispersão coloidal foi submetida a um aumento da temperatura até atingir a temperatura teta (θ) da mistura PS/CH que é 36 °C. Com o auxílio de um agitador magnético a dispersão ficou em agitação por 30 minutos e temperatura constante de 40°C. Posteriormente, para induzir a separação de fases, as dispersões coloidais foram congeladas usando um sistema Peltier, conforme representado na Figura 12, operando a -10°C, visto que o ponto de congelamento do ciclohexano é de 6,6 ° C (STEYTLER et al., 1993). Após 1 hora de resfriamento,

uma bomba a vácuo foi acoplada ao sistema para remover o ciclohexano por liofilização.

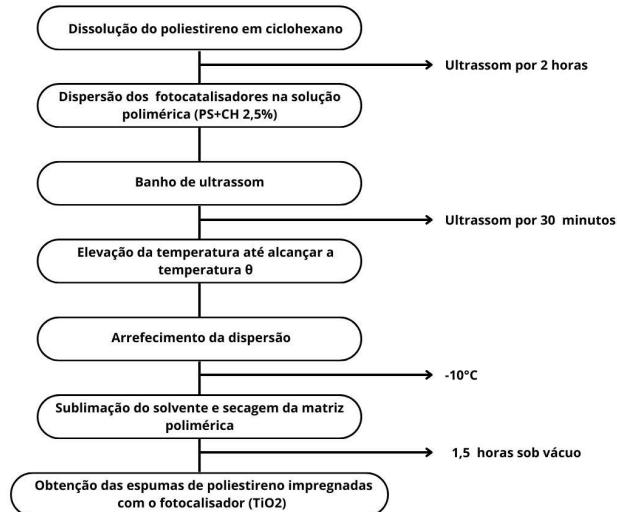
Figura 12 – Sistema Peltier utilizado para o congelamento da solução de PS-TiO₂.



Fonte: Autor (2024).

A formação da “espuma” foi observada e confirmada após 1 hora e 30 minutos de liofilização. A baixa pressão durante a liofilização levou à remoção do ciclohexano por sublimação na amostra, deixando para trás uma espuma sólida com um “esqueleto” semi-rígido. O fluxograma, representado pela Figura 13, resume o processo de formação das espumas:

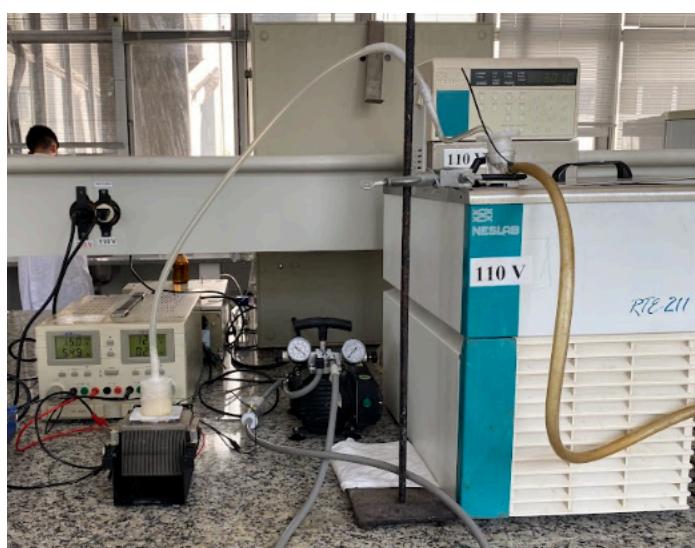
Figura 13 – Processo para a formação das espumas impregnadas com TiO₂.



Fonte: Autor (2023).

É importante ressaltar que conforme mostrado na Figura 14, entre o sistema de arrefecimento e a bomba a vácuo, o ciclohexano é removido por meio de um condensador acoplado em um banho termostático operando em temperatura constante de -10°C. Os vapores oriundos da sublimação voltam a solidificar no condensador onde é posteriormente recuperado. Esse procedimento é importante, visto que na ausência desse instrumento, o solvente pode atingir a bomba a vácuo danificando-a, além de provocar poluição ao meio ambiente.

Figura 14 – Sistema completo com bomba a vácuo, peltier e banho termostático.



Fonte: Autor (2023).

O sistema de arrefecimento utilizado no preparo das espumas emprega o princípio termoelétrico (princípio de Peltier). De acordo com Jean Charles Athanase Peltier, ao passar uma corrente elétrica através da interface formada por dois condutores metálicos, gera-se um gradiente de temperatura nessa interface. Nesse sentido, dependendo do sentido da corrente elétrica, provoca-se um aquecimento ou resfriamento dessa junção. Como mostrado na Figura 14 o sistema de resfriamento consiste em um sistema termoelétrico contendo: uma placa de alumínio (dimensões CxL 40x40 mm), uma pastilha de Peltier modelo TEC01-12705 cuja faixa de temperatura é de -30 à 70°C, tensão de operação 0 a 12V, corrente de operação de 0 a 6A, potência máxima de 60W e dissipador de calor e cooler.

4.4. Caracterização dos materiais produzidos

As análises de caracterização dos photocatalisadores sintetizados e das espumas impregnadas foram realizadas em laboratórios parceiros e centros de pesquisas nacionais por meio de aprovação de propostas, como já vem ocorrendo no caso dos demais trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa AdOx da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dessa forma, nos próximos tópicos serão abordadas cada uma dessas técnicas.

4.4.1. Difração de Raios-X

A difração de raio-x é uma técnica de caracterização utilizada para caracterizar materiais com estrutura cristalina, e consiste basicamente no espalhamento da radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento com espaçamento na mesma ordem de magnitude do comprimento de onda radiação incidente (TEIXEIRA, 2014). Esta técnica foi utilizada para caracterizar as amostras de TiO₂ com diferentes temperaturas de calcinação, de maneira que será possível estimar o tamanho médio dos cristalitos através dos valores da largura à meia altura (FWHM) e também para determinar a fase cristalina das amostras. Os estudos foram feitos obtendo-se os planos referentes às bandas representantes da amostra trabalhada, os quais foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 21-1276.

Os cálculos da FWHM foram efetuados a partir da deconvolução das bandas principais e os valores do tamanho de cristalitos podem ser obtidos a partir da equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (11)$$

Em que:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada;

θ = ângulo de difração;

β = relação da largura à meia altura da banda, a qual é corrigida pela Equação 11:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (11)$$

O parâmetro B é a largura à meia altura da banda difratada da amostra com intensidade 100% e b é a largura à meia altura de um padrão. Devido a não idealidade do equipamento, se faz necessário essa correção, sendo que neste caso se utilizou um padrão externo de quartzo.

As amostras foram analisadas em um Difratômetro da Shimadzu de modelo XRD-6000 com radiação CuKa, corrente de 30mA, com um filtro níquel, percorrendo de 10 a 80°.

4.4.2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que permite a identificação da estrutura química do material analisado. As informações obtidas são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação da mesma com o material, que pode ser inorgânico ou orgânico.

Quando os fótons da radiação incidem no objeto estudado, eles podem sofrer espalhamento elástico - denominado espalhamento Rayleigh, o qual não é interessante -, ou espalhamento inelástico: o espalhamento Raman. Neste último caso, o espalhamento é inelástico, pois são emitidos fótons com energia ligeiramente maior ou menor que a inicial. Esta diferença de energia está relacionada à energia com que os átomos atingidos pela radiação estão vibrando, e é esta frequência de vibração que permite a identificação de como os átomos estão ligados, fornecendo informação sobre a geometria molecular do material.

Para análise Raman, utiliza-se um espectrômetro contendo um feixe de radiação eletromagnética monocromática, que é focalizado na amostra a ser estudada. O feixe espalhado pela amostra é então coletado e levado ao monocromador utilizado para separar os comprimentos de onda da luz coletada. Os diferentes comprimentos de onda são então focalizados em um detector do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada), capaz de identificar a intensidade da radiação em cada comprimento de onda. Os valores de intensidade em função do comprimento de onda são então enviados a um computador, que processa os dados e constrói o espectro de intensidades da luz espalhada.

Sendo assim, utiliza-se essa técnica para caracterizar as amostras de TiO₂ com diferentes temperaturas de calcinação, de maneira a se investigar melhor a transição das fases do TiO₂. Para essa análise utilizou-se um microscópio Raman

confocal inVia da marca Renishaw, que dispõe e chips de detecção de alta sensibilidade, com resfriamento termoelétrico para níveis de ruído ultrabaixos, proporcionando um desempenho ideal com coleta de dados ultrarrápida (mais de 1800 espectros s⁻¹).

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica instrumental que consiste na análise da superfície de um material sólido utilizando um feixe de elétrons de pequeno diâmetro. Quando esses elétrons interagem com a superfície do material, geram um sinal que é captado pelo detector e é utilizado para modular o brilho no monitor, permitindo a visualização da imagem resultante.

A morfologia das espumas puras, das espumas impregnados com TiO₂ nanoestruturado e TiO₂/GO foram observadas por meio de micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) , localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

4.4.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

É uma caracterização semi-quantitativa dos elementos químicos de uma amostra, que é baseada na interação de um feixe de alta energia de partículas carregadas geradas por uma fonte de Raio-X que excita uma amostra. Seu princípio é que cada elemento tem estrutura atômica única, permitindo um conjunto de picos em seu espectro de emissão. Este espectro consiste em uma série de picos que representam o tipo e a quantidade de cada elemento presente em uma amostra.

Assim, utiliza-se essa técnica para avaliar a composição das espumas puras, das espumas impregnadas com TiO₂ nanoestruturado e TiO₂/GO. Essa análise foi obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) , localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

4.5. Avaliação da atividade fotocatalítica

A última etapa deste trabalho foi a aplicação do TiO_2 nanoestruturado, do TiO_2/GO e das espumas fotocatalíticas na degradação do acetaminofeno, escolhido como contaminante-modelo. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em temperatura e agitação constante, com irradiação provinda de três lâmpadas UVC OSRAM Puritec 8W. Para os experimentos, foram utilizados 50 mL de uma solução aquosa de acetaminofeno em concentração (5 mg/L; pH inicial ~5) e, como testes iniciais, tanto o TiO_2 nanoestruturado, o TiO_2/GO e espumas fotocatalíticas já contêm o teor de catalisador calculado previamente (50 mg/L, o teor de catalisador e concentração de solução foram baseadas em testes realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa).

A solução contendo TiO_2 nanoestruturado, o TiO_2/GO e espumas fotocatalíticas em suspensão foram mantidas em agitação magnética no escuro por 30 min, para garantir equilíbrio de adsorção-dessorção entre o photocatalisador e o contaminante na solução. Em seguida, os experimentos foram conduzidos empregando a lâmpada de UVC por 120 min, posicionada a uma distância de 16 cm da superfície do líquido, pré-fixada em experimentos do grupo de pesquisa, conforme a Figura 15.

Figura 15 – Câmara para reações fotocatalíticas com luz UVC.

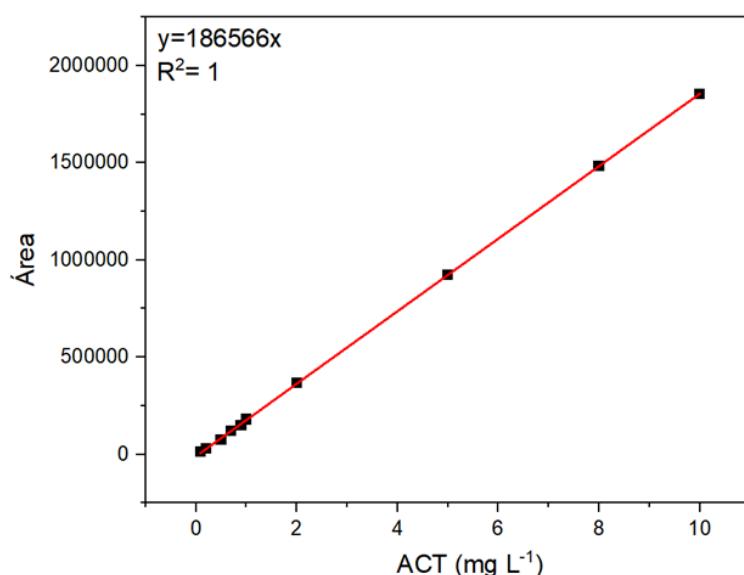


Fonte: Autor (2023).

A determinação da concentração de acetaminofeno nas amostras foi realizada em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, em equipamento Shimadzu (modelo LC20) equipado com coluna C18 (Phenomenex, 250 mm × 4,6 mm) e um detector UV-Vis (SPD20A), empregando método já validado pela equipe. A fase móvel consiste em metanol: água (25:75), à vazão de 1,0 mL/min; o volume de injeção e a temperatura foram de 50 µL e 35 °C, respectivamente. O comprimento de onda de detecção foi de 243 nm (RAMOS et al., 2021) e o tempo de retenção foi de aproximadamente 7 min.

Através da curva analítica de concentração de acetaminofeno vs. área do pico cromatográfico, conforme ilustrado na Figura 17, foi possível determinar a concentração do poluente ao longo do tempo nos experimentos de fotodegradação.

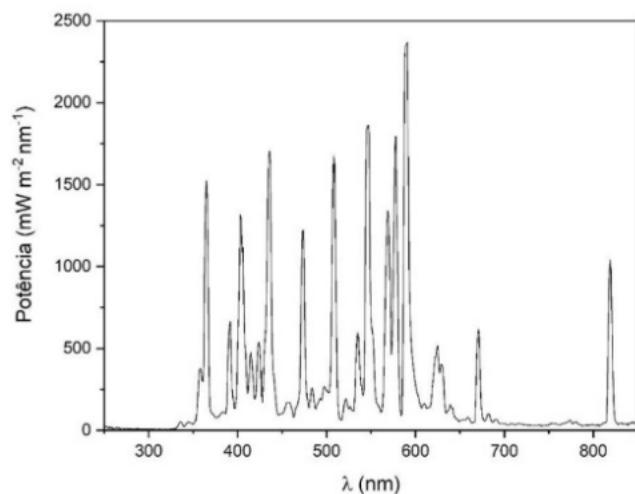
Figura 17- Curva analítica do acetaminofeno obtida pelo HPLC.



Fonte: Autor (2023).

Além disso, com o intuito de investigar o potencial photocatalítico da heterojunção obtida, realizaram-se experimentos na presença da luz UV-vis, provinda de uma lâmpada UV-vis PHILIPS Master 400W cuja irradiância é de 4,6 mW/cm², de maneira a comparar sua atividade photocatalítica com o TiO₂ nanoestruturado. O espectro da lâmpada se encontra na Figura 18.

Figura 18- Espectro de emissão da lâmpada UV-vis.



Fonte: Autor (2023).

Seguiu-se as mesmas condições experimentais já mencionadas anteriormente, porém agora utilizando-se um refletor ao invés da câmara UVC, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Refletor de luz UV-vis utilizado na avaliação fotocatalítica da heterojunção.



Fonte: Autor (2023).

4.6. Testes de adsorção das espumas de Poliestireno

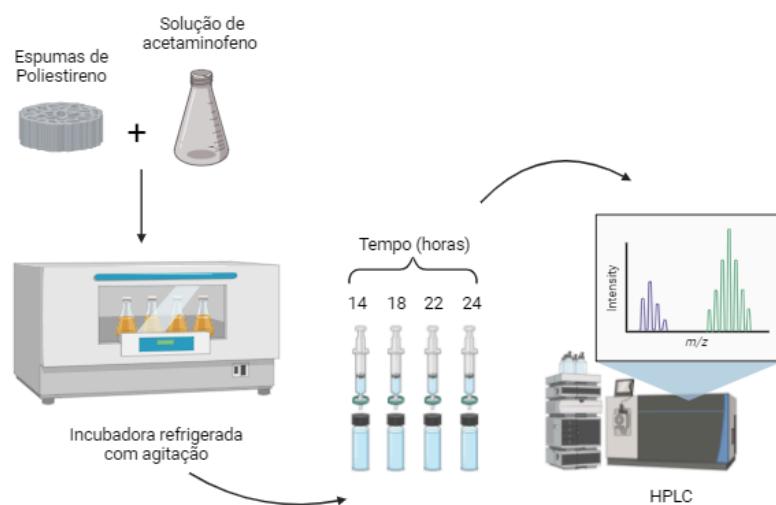
Para analisar a capacidade de adsorção das espumas produzidas, sem a presença de fotocatalisadores, realizou-se testes utilizando o material produzido em contato com o contaminante, sem a presença de luz. Para isso, inicialmente

realizou-se um estudo de adsorção com o intuito de identificar qual a melhor concentração de PS para esse tipo de análise. Nesse sentido, prepararam-se soluções de poliestireno em diferentes concentrações (2,5% e 5% (m/v)) e a partir disso, foram produzidas espumas para cada uma das concentrações, da mesma forma como descrito no item 4.3.

Após prontas, as espumas foram divididas em quatro partes, para aumentar a área de contato, e inseridas em um erlenmeyer protegido da luz, com 50 mL de uma solução de 5 mg/L de acetaminofeno. Essas amostras foram então colocadas em uma incubadora refrigerada com agitação da marca TECNAL modelo TE-421, conforme ilustrado na Figura 18, em uma temperatura constante de 25°C e agitação de 250 rmp por 24 horas.

Amostras foram recolhidas nos tempos: 14, 18, 22 e 24 horas e analisadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Figura 20- Teste de afinidade para o experimento de adsorção de acetaminofeno.



Fonte: Autor (2023).

A partir dos resultados desse teste, determinou-se a melhor concentração de PS e utilizou-se esse valor para o preparo da solução estoque de PS/CH que será utilizada na síntese das espumas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

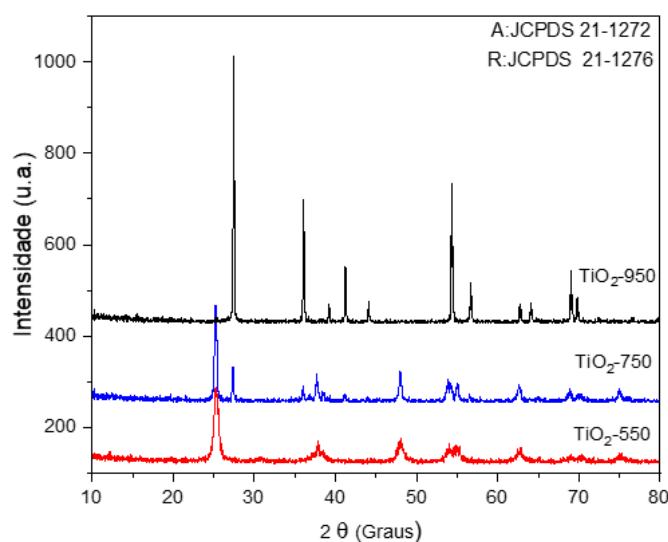
A partir do exposto nas seções anteriores, os resultados obtidos e análises realizadas, serão explicitadas a seguir.

5.1 Caracterização de materiais

5.1.1. Difração de Raio-X

A partir dos dados obtidos na Difração de Raio-X, pôde-se construir o difratograma representado na Figura 21, para todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas. A partir do difratograma é possível notar que na temperatura de 550°C há uma presença significativa da fase anatase no material, em que se observa, principalmente, uma intensificação do plano [101]. Já na temperatura de 750°C, conforme explicitado na ficha cristalográfica JCPDS 21-1276, pode-se identificar planos cristalográficos referentes a fase rutilo do TiO₂, sendo, [110], [101], [200], [111], [210], [105], [220], [002], [310], [112] e [301]. Dessa maneira, foi possível observar uma fase mista entre anatase-rutilo para o TiO₂ calcinado em 750°C.

Figura 21 - Difratograma de raios-X para os materiais sintetizados.



Fonte: Próprio autor, 2024.

Por fim, na temperatura de 950°C observa-se a ausência dos planos associados à fase anatase, já que nessa temperatura ocorre a transformação

completa da fase anatase para rutilo. Todas essas conclusões também foram obtidas por Yu, et al., 2020; Akgul, et al., 2014 e Makki, et al., 2020.

Ademais, a partir desses dados também foi possível determinar o tamanho do cristalito, conforme disposto na Tabela 3, de forma a ser observado que à medida que se aumentou a temperatura de calcinação ocorreu um aumento no tamanho do cristalito, que está relacionado a uma diminuição na quantidade de imperfeições na estrutura cristalina, conforme discutiu Akgul, et al. (2014).

Tabela 3 – Tamanho do cristalito de cada material sintetizado.

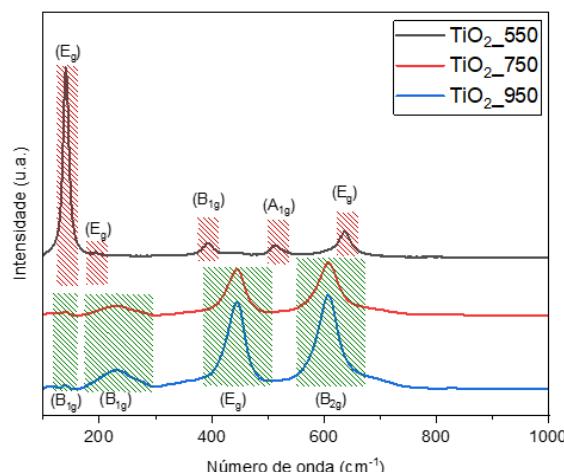
Material	Tamanho do cristalito (nm)
TiO ₂ - 550°C	13,61
TiO ₂ - 750°C	23,66
TiO ₂ - 950°C	55,06

Fonte: Autor (2023).

5.1.2. Espectroscopia Raman

A partir das análises realizadas no Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos (LaPCat), do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pôde-se obter a Figura 22.

Figura 22 - Espectros Raman obtidos para os materiais sintetizados.



Fonte: Autor, 2024.

Nela é possível analisar de maneira clara a transição de fases do TiO₂. Nele é possível observar que para temperatura de 550°C, cinco sinais foram identificados sendo eles em: 144, 200, 398, 519 e 643 cm⁻¹, os quais foram atribuídos a fase anatase (E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} e E_g) (FATHIHAFSHEJANI et al., 2020; GAO et al., 2014;).

Já para a temperatura de 750°C verificou-se que há uma fase mista de anatase-rutilo, já que é observado uma diminuição do sinal Eg da fase anatase, como também, a identificação de sinais característicos da fase rutilo (447,612 e 826 cm⁻¹), denominados respectivamente de E_g, A_{1g} e B_{2g}. Por fim, para o TiO₂-950°C, notou-se que não há presença de sinais relacionados à fase anatase e que houve um aumento na intensidade do sinal da fase rutilo. Ademais, notou-se um sinal nas amostras de TiO₂-550 e TiO₂-950 em 250 cm⁻¹, o que pode ser atribuído ao impacto do tensor diferente de zero no fóton de segunda ordem (PORTO et al., 1967; KALAIIVANI et al., 2017).

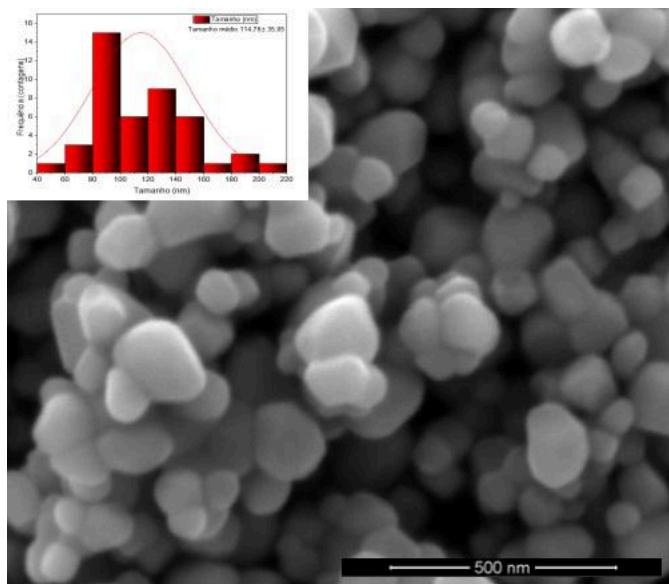
Portanto, é possível concluir que os resultados obtidos pela Difração de Raio-X e Espectroscopia Raman corroboram entre si. Logo, como a fase anatase apresenta alta atividade photocatalítica, por possuir energia potencial do band gap de condução menor, baixa toxicidade e custo, alta área e estabilidade química, escolheu-se o TiO₂-550°C como melhor opção para uso nas análises seguintes (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011).

5.1.3. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A partir da análise realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pôde-se observar em escala micrométrica a morfologia do material formado. Desse modo, inicialmente analisou-se o resultado obtido para o TiO₂ escolhido, que foi o calcinado a 550°C.

Sua micrografia está exposta na Figura 23. Nesta imagem é possível observar com clareza o TiO₂ nanoestruturado. Além disso, calculou-se a distribuição do tamanho médio do TiO₂, obtendo-se um valor médio de 114,76 ± 35,05 nm.

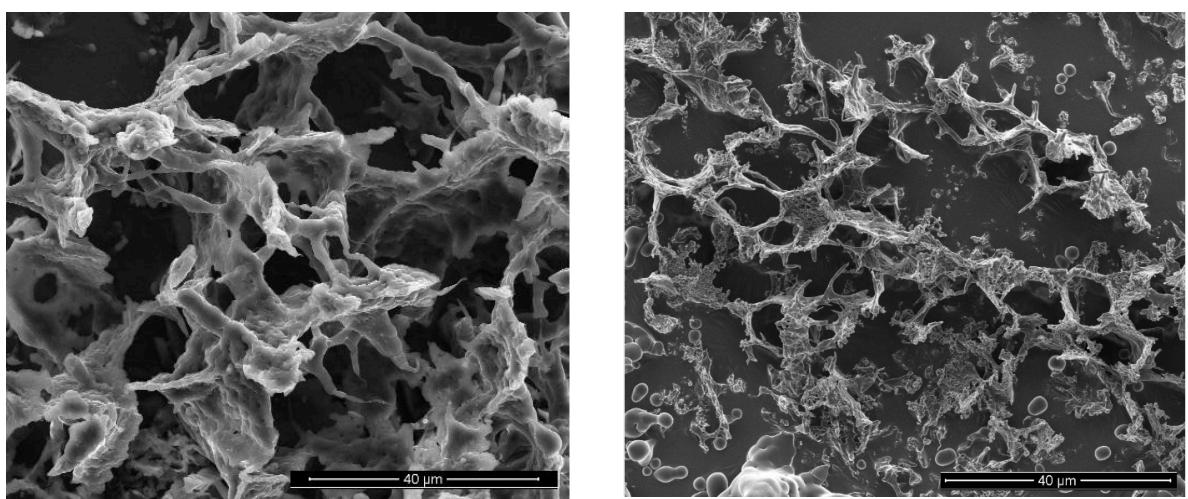
Figura 23 - Micrografias de MEV do TiO₂-550°C.



Fonte: Autor, 2024.

Em seguida, analisou-se o resultado obtido para a espuma constituída apenas pela solução estoque com teor de poliestireno de (2,5% (m/v)) em comparação ao material de poliestireno impregnado com TiO₂. É importante ressaltar que essas imagens passaram por um aumento de 3000 para melhor detalhamento.

Figura 24 - Micrografias de MEV a 40µm: a) espuma de PS b) espuma de PS/TiO₂-550°C.



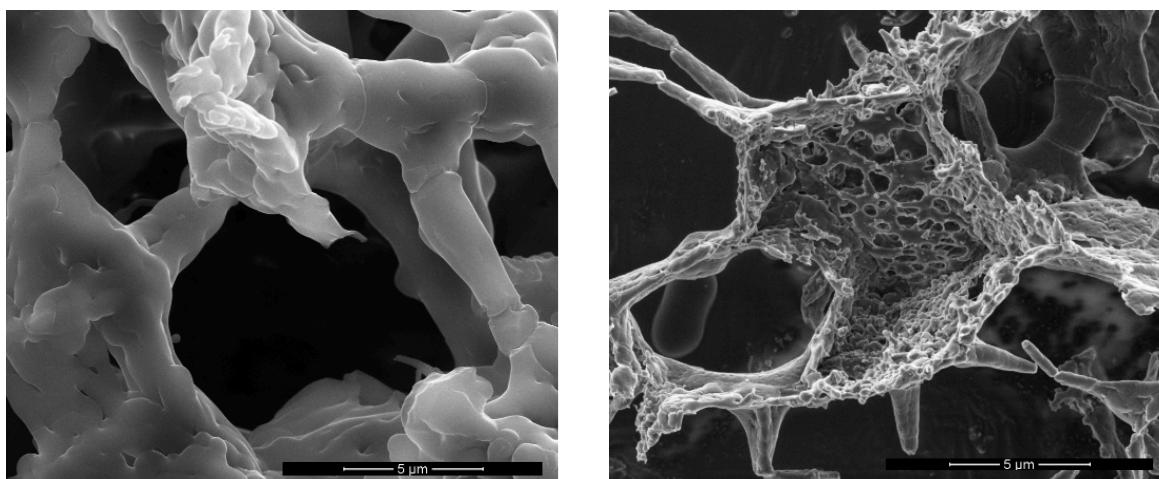
Fonte: Autor, 2024.

Analizando as imagens é possível observar a presença de muitos poros espalhados pela estrutura, o que revela a eficácia da técnica de liofilização

responsável pela formação da estrutura porosa tanto do polímero puro, quanto com impregnação com TiO_2 .

Ademais, para visualizar melhor as diferenças entre esses materiais realizou-se uma análise em uma aproximação 150000, conforme A Figura 25.

Figura 25 - Micrografias de MEV a 5 μm : a) espuma de PS b) espuma de PS/ TiO_2 -550°C.



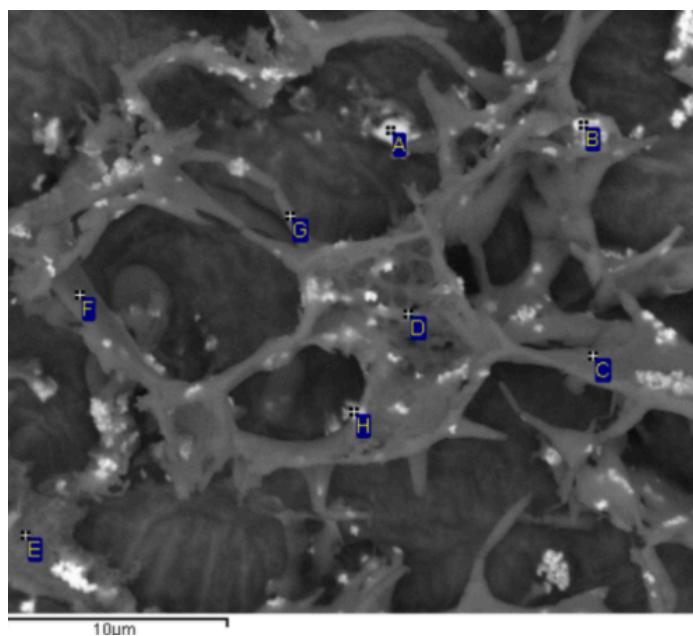
Fonte: Autor, 2024.

Analizando-se essas imagens é possível observar que na espuma de PS/ TiO_2 -550°C há a presença de poros ainda menores dentro de poros maiores em sua estrutura, diferentemente do que se observa na espuma de PS puro. Este resultado se mostra muito promissor, uma vez que a área superficial disponível do material é extremamente importante neste estudo, pois quanto maior a quantidade de poros, maior é a área superficial disponível e consequentemente melhor será o desempenho do material para a fotocatálise, conforme observou Tan & Tan (2020).

5.1.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A análise de EDS foi realizada com o objetivo de confirmar a presença de TiO_2 nas espumas de PS/ TiO_2 . A partir disso, obteve-se os resultados expostos nas Figuras 26,27,28 e 29

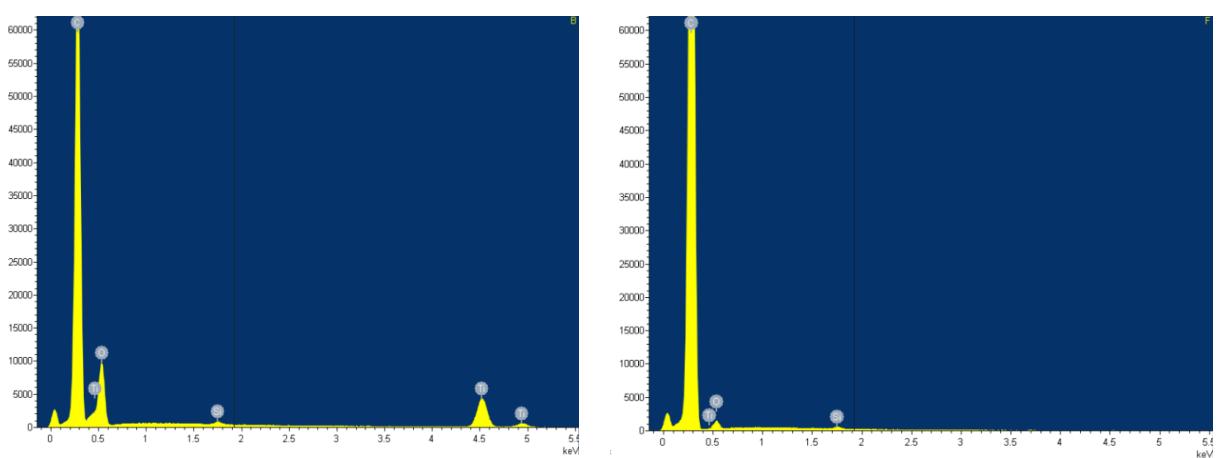
Figura 26 - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia de PS/TiO₂-550°C.



Fonte: Autor, 2024.

Na Figura 26 é possível observar a marcação em diferentes pontos da estrutura, sendo assim possível analisar a energia de ligação e consequentemente verificar o elemento químico constituinte. Desse modo, a Figura 27 representa os resultados obtidos para os pontos B e F, respectivamente.

Figura 27 -Gráfico dos resultados obtidos no EDS do PS/TiO₂-550°C.

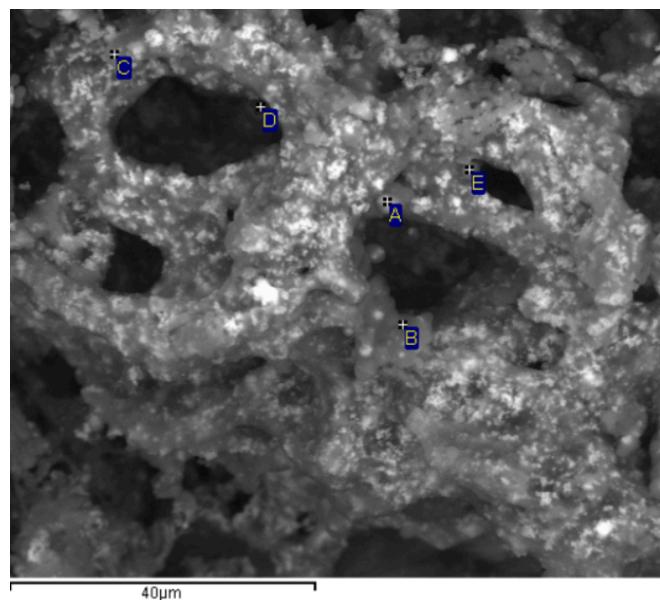


Fonte: Autor, 2024.

No ponto B fica evidente a presença do titânio e no ponto F, a presença de carbono, o que era esperado já que este ponto está localizado na estrutura polimérica.

Em seguida, analisou-se o EDS da espuma impregnada com 50 mg da heterojunção de TiO₂/GO, conforme as Figuras 28 e 29:

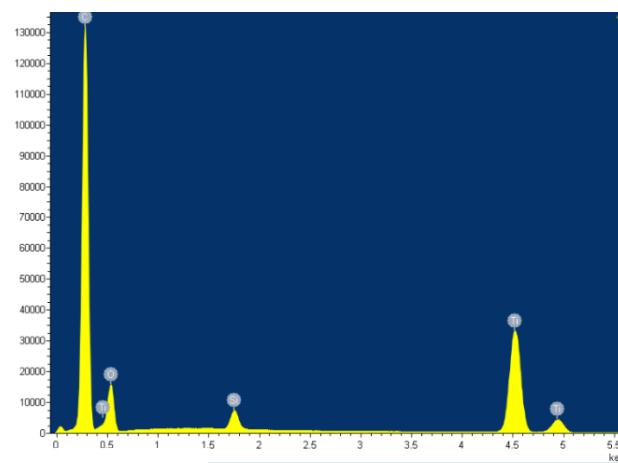
Figura 28 - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia de PS-TiO₂/GO.



Fonte: Autor, 2024.

Da mesma maneira que realizado na amostra anterior, pôde-se realizar a identificação dos componentes presentes em diferentes pontos, como o ponto A, representado na Figura 29.

Figura 29 -Gráfico dos resultados obtidos no EDS do PS-TiO₂/GO.



Fonte: Autor, 2024.

Nele é possível observar um pico muito intenso de carbono em relação ao que estava presente na Figura 26, desse modo, pôde-se concluir que essa diferença está associada ao grafeno. Ademais, também é possível identificar o titânio, portanto, tem-se que o processo utilizado na síntese das espumas impregnadas formou poros com distribuições favoráveis dos fotocatalisadores.

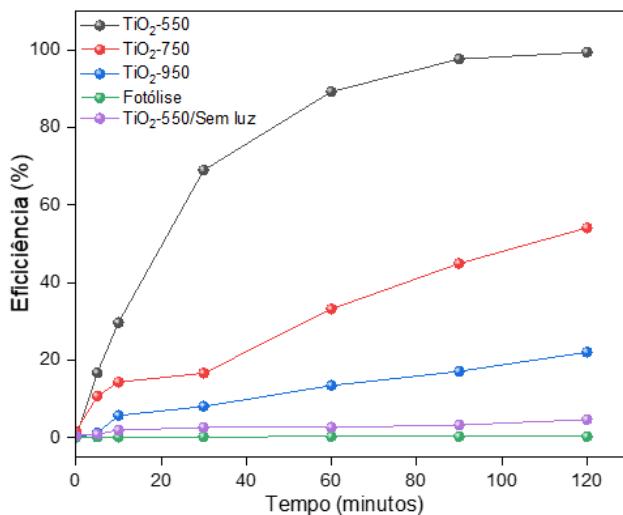
5.2. Atividade Fotocatalítica

Ao apresentar os dados da fotocatálise, é importante salientar que a atividade fotocatalítica de um material está intimamente relacionada com o composto a ser degradado (TEOH et al., 2007). Dessa forma, para estudar este fator deve-se ter conhecimento do comportamento do acetaminofeno, para assim poder verificar e justificar a viabilidade da adsorção da espécie na superfície dos fotocatalisadores, que constitui um importante mecanismo a ser considerado na fotocatálise (RANGEL et al., 2011).

Dessa forma, inicialmente serão discutidos os resultados do teste de adsorção do acetaminofeno em soluções com diferentes concentrações de PS (2,5% (m/v) e 5% (m/v)). Em seguida, serão discutidos os experimentos relacionados com a atividade fotocatalítica que foram subdivididos em 3 sistemas: inicialmente discutiu-se a atividade fotocatalítica do TiO_2 nanoestruturado com diferentes temperaturas de calcinação, cujo resultado serviu de base para a síntese da heterojunção de TiO_2/GO nas melhores condições observados pelo TiO_2 em pó do sistema 1, de maneira que esse será o 2º sistema que terá sua atividade fotocatalítica avaliada. Por fim, o 3º sistema corresponde a aplicação das espumas PS- TiO_2/GO na degradação do acetaminofeno, que mais uma vez foi baseada nas melhores condições obtidas pelo teste de adsorção e pelo desempenho fotocatalítico do TiO_2 em pó.

5.2.1. Atividade Fotocatalítica do TiO_2 com diferentes temperaturas de calcinação

Figura 30 - Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação do acetaminofeno.



Fonte: Autor, 2024.

Na Figura 30 está representado a eficiência fotocatalítica em função do tempo, de maneira que inicialmente foi conduzida uma reação de fotólise direta na qual não se obteve eficiência, apontando assim que o acetaminofeno não pode absorver a radiação UVC, ou seja, não há a quebra de ligações.

Ainda analisando a Figura 30, pode-se observar que o maior pico de eficiência foi relativo ao TiO₂ calcinado em 550 °C, e diminuiu acentuadamente para TiO₂ 750 e 950°C. Além disso, para avaliação do efeito fotocatalítico também foi realizada uma reação com catalisador e sem luz, onde não houve eficiência, revelando que sem a excitação de elétrons que se deslocam da banda de valência para a banda de condução, não há o buraco (gap) na banda de valência (SIQUEIRA,2021).

Dessa forma, é possível concluir que o photocatalisador que se mostrou mais eficiente foi o TiO₂-550°C, seguido do TiO₂-750°C e por fim do TiO₂-950°C. Esses resultados experimentais são bastante ricos, visto que por meio deles é possível observar que o direcionamento das reações fotocatalíticas é fortemente determinado pelo balanço entre as propriedades eletrônicas e superficiais . Além disso, em outros trabalhos da literatura tem-se o relato de que a fase anatase é mais eficiente para aplicações fotocatalíticas (RIEGELI, et al., 1995; MAKKI, et al., 2020), e isso também explica o desempenho melhor do TiO₂-550°C . Um outro indício que confirma essa influência das propriedades superficiais no processo fotocatalítico são os resultados

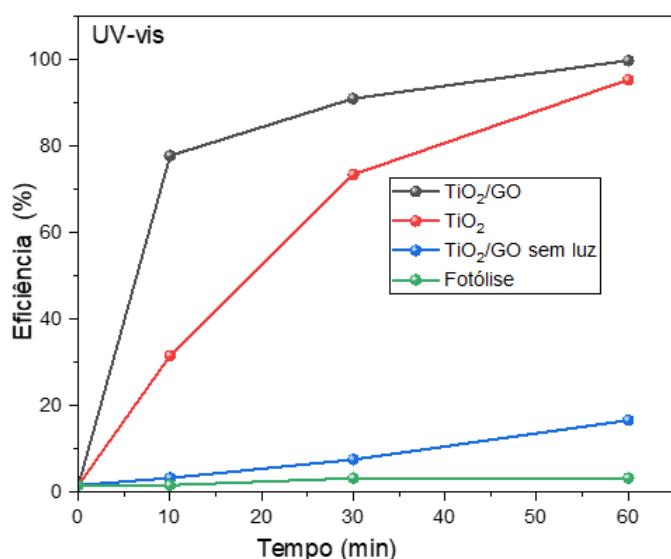
a 950°C, que revelam desempenho inferior dentre os photocatalisadores sintetizados, sendo que nessa temperatura de calcinação o TiO₂ apresenta apenas fase rutilo.

Dessa forma, é possível inferir que neste estudo a área superficial combinada com a fase anatase do TiO₂ (conhecida como mais eficiente photocataliticamente) parece ter influenciado significativamente o processo photocatalítico. Além disso, o aumento da temperatura de calcinação influenciou diretamente na diminuição da área superficial, e consequente no aumento do tamanho do cristalito, resultando numa diminuição nos valores de bandgap.

5.2.2. Atividade Photocatalítica da heterojunção TiO₂/GO

Como visto anteriormente o TiO₂-550°C foi o que obteve o maior desempenho em termos de eficiência photocatalítica no UVC, e por isso foi o material escolhido para a síntese da heterojunção com o óxido de grafeno. A Figura 31 sintetiza os resultados obtidos pela atividade photocatalítica do TiO₂/GO e do TiO₂ nanoestruturado na presença da luz UV-vis.

Figura 31 - Eficiência photocatalítica dos materiais na luz UV-Vis.



Fonte: Autor, 2024.

Inicialmente foi conduzida uma reação de fotólise direta na qual não se obteve eficiência, apontando assim que o acetaminofeno não pode absorver a radiação

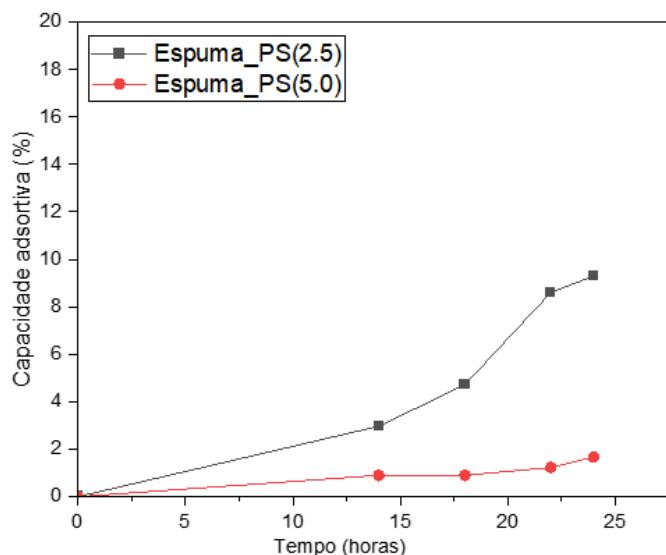
UV-vis, ou seja, não há a quebra de ligações. Além disso, para avaliação do efeito photocatalítico também foi realizada uma reação com a heterojunção e sem luz, onde houve uma eficiência máxima muito baixa, próxima dos 26%, que pode ser explicada, por exemplo, pelo fato de que alguns sítios que favorecem a catálise do material pudessem ter interagido de alguma forma, contudo, se comparada a atividade na presença de luz, esse valor se torna pouco expressivo.

Assim, comparando a eficiência do TiO_2 nanoestruturado e do TiO_2/GO é possível notar que houve uma melhoria na atividade photocatalítica da heterojunção se comparada com o TiO_2 nanoestruturado. Isso se deve ao fato de que durante as reações photocatalíticas, a alta área superficial do óxido de grafeno fornece mais locais de adsorção para o acetaminofeno, de maneira a promover o aumento das reações photocatalíticas superficiais, resultando na melhoria da atividade catalítica como um todo (KONG et al., 2022). Além disso, pode-se considerar também o fato do óxido de grafeno ter contribuído na melhoria da adsorção do acetaminofeno devido às fortes interações das ligações $\pi-\pi$ do poluente com a rede aromática do GO, o que também foi comprovado por Sharma et al., que conduziu um estudo envolvendo heterojunções TiO_2/GO sintetizadas usando a alga verde *Chlorella pyrenoidosa* e o contaminante modelo o corante cristal violeta (CV). Neste estudo conduzido sob luz visível, foi avaliada a atividade photocatalítica das nanopartículas de TiO_2 e da heterojunção TiO_2/GO na degradação do CV, revelando que a heterojunção se mostrou superior devido à redução do bandgap e ao aumento da adsorção do corante.

5.2.3. Análises da capacidade de adsorção da espuma

Com o objetivo de analisar se o material produzido possui a capacidade de adsorver o poluente estudado, obteve-se a Figura 33 como resultado dos testes de adsorção realizados.

Figura 33 - Resultado dos testes de adsorção.



Fonte: Autor, 2024.

Analizando-o é possível notar que a espuma com 2,5% (m/v) de poliestireno possui capacidade adsorptiva muito superior à espuma de 5%. Isso pode ser justificado, principalmente, pela influência da hidrofobicidade do material formado, uma vez que o poliestireno é hidrofóbico, logo, uma menor concentração de polímero favorece a interação com o poluente, que está em meio aquoso.

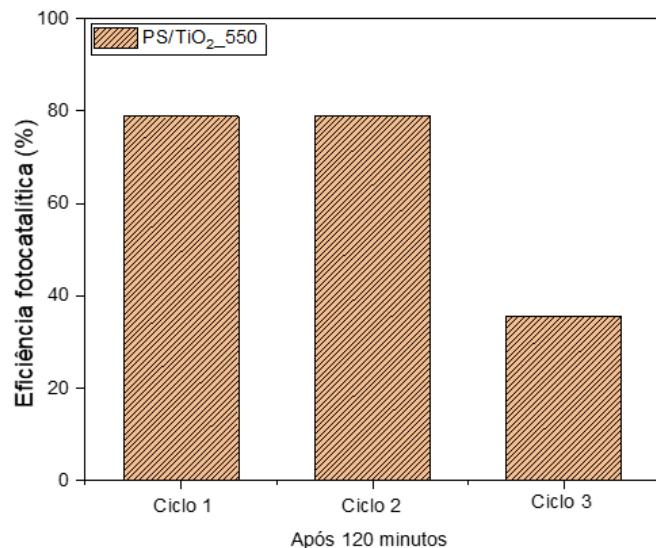
5.2.4. Espuma impregnada com TiO_2 nanoestruturado

Por fim, com o intuito de avaliar a capacidade de reutilização das espumas, escolheu-se inicialmente o TiO_2 -550°C, que obteve melhor desempenho na eficiência de fotocatálise como material a ser imobilizado nas espumas. Seria um resultado muito rico a análise da imobilização da heterojunção nas espumas sintetizadas, contudo devido ao tempo restrito para realização dos testes não foi possível realizá-lo neste relatório, de maneira que este ponto será uma projeção futura para continuidade do estudo.

Assim, para avaliar a capacidade de reutilização das nanoespumas PS/ TiO_2 , as mesmas foram submetidas a ciclos de reuso sob condições experimentais idênticas. Foram realizadas lavagens das espumas com água deionizada após cada

ciclo. A Figura 32 sintetiza os resultados obtidos referentes à realização de 3 ciclos de reação:

Figura 32 - Ciclos de reutilização das espumas PS/TiO₂.

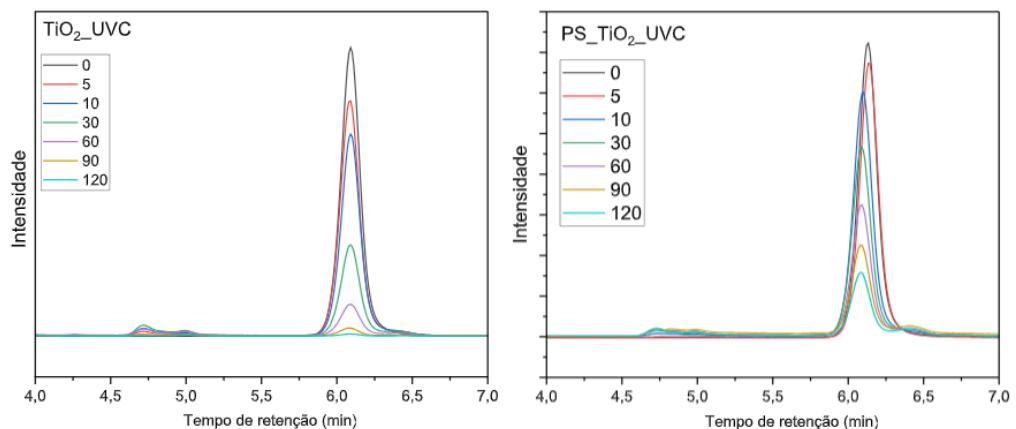


Fonte: Autor, 2024.

Assim, é possível notar que a eficiência do catalisador pode ser mantida até a reutilização do 2º ciclo, o que indica que a espuma possui uma boa estabilidade a longo prazo e possui facilidade na separação do efluente.

Por fim, para se comparar a eficiência na degradação do acetaminofeno do TiO₂ nanoestruturado e do TiO₂ imobilizado nas espumas, fez-se um teste de fotocatálise na luz UVC, e os resultados obtidos estão expostos na Figura 33:

Figura 33 - Comparaçao dos resultados obtidos na fotocatálise na luz UVC do TiO₂ nanoestruturado e do PS/TiO₂.



Fonte: Autor, 2024.

É possível observar que a espuma impregnada com o TiO₂ perde eficiência na fotocatálise. Isso pode ser atribuído principalmente, como já explicado anteriormente, à capacidade hidrofóbica da espuma devido à presença do poliestireno, de maneira que como as reações ocorrem em meio aquoso, a dificuldade da solução em penetrar nos poros da espuma e chegar ao seu interior para entrar em contato com os catalisadores foi decisiva para essa diminuição de eficiência.

Uma maneira de se diminuir a capacidade hidrofóbica da espuma seria a adição de um surfactante na síntese do TiO₂ nanoestruturado, de maneira a se avaliar quantitativamente e qualitativamente o melhor surfactante para esse fim. Esse ponto também será adicionado ao trabalho como uma projeção futura de melhoria contínua.

Assim, apesar do ponto levantado sobre a hidrofobicidade, mesmo perdendo a eficiência a espuma ainda tem o potencial de ser recuperada com facilidade e reutilizada, o que atribui a esses resultados um caráter satisfatório.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho conclui-se que foi possível realizar a avaliação da influência da temperatura de calcinação na eficiência photocatalítica do TiO₂, de maneira que o óxido de titânio foi obtido com eficácia pelo método de síntese adotado (sol-gel), e de acordo com as técnicas de caracterização realizadas foi possível monitorar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades eletrônicas e superficiais. Observou-se que com o aumento da temperatura houve um aumento no tamanho do cristalito, e consequentemente uma diminuição na área superficial, que foi um dos fatores que podem ter contribuído na atividade photocatalítica. Esse efeito foi visualizado nas reações de fotocatálise do acetaminofeno na luz UVC, cujo TiO₂ calcinado a 550°C obteve o melhor desempenho, resultado este atribuído a área superficial combinada com a fase anatase do TiO₂.

Além disso, foi possível obter as espumas de poliestireno através da técnica TIPS, que se mostrou muito eficaz para a síntese das espumas puras e também impregnadas com o TiO₂-550°C. Com o estudo do potencial de adsorção das espumas de poliestireno na ausência de catalisadores, foi possível chegar a conclusão que a concentração de 2,5% (m/v) foi a que obteve os melhores resultados, e por isso foi a concentração escolhida para a imobilização do TiO₂ nanoestruturado. Já, as caracterizações por meio de técnicas avançadas tanto das espumas quanto do TiO₂ nanoestruturado foram satisfatórias, visto que foi possível observar que foram obtidos materiais de tamanhos na ordem nanométrica em relação ao TiO₂ e porosos no caso das espumas.

Em relação aos testes de reuso das espumas, chegou-se que a partir do 3º ciclo houve uma perda significativa de eficiência, o que leva à conclusão que o papel das espumas como suporte para os photocatalisadores foi desempenhado com sucesso, visto que houve uma capacidade de recuperação e manutenção da eficiência de degradação que não seria possível com a utilização do TiO₂ em pó. Nessa mesma análise, foi constatada a perda de eficiência de degradação do acetaminofeno das espumas em comparação com o TiO₂ em pó utilizando a luz UVC, mas como já explicado, o fato da espuma ter o potencial de ser recuperada

com facilidade e reutilizada em novos ciclos reacionais atribui o caráter satisfatório as análises.

Já o método de síntese do da heterojunção TiO₂/GO também foi considerado satisfatório, visto que nos testes de fotocatálise para degradação do acetaminofeno na luz UV-vis houve uma superioridade de eficiência da heterojunção em relação ao TiO₂ nanoestruturado. Esse resultado foi atribuído principalmente às propriedades do óxido de grafeno, como a alta área superficial que fornece mais locais de adsorção para o acetaminofeno, de maneira a promover o aumento das reações fotocatalíticas superficiais, e também o fato do óxido de grafeno ter contribuído na melhoria da adsorção do acetaminofeno devido às fortes interações das ligações π-π do poluente com a rede aromática do GO.

Como projeção futura para a continuidade deste trabalho, será investigado estratégias para diminuir a capacidade hidrofóbica das espumas para assim melhorar a performance fotocatalítica desses suportes combinados com o TiO₂ impregnado. Outro ponto importante de aprofundamento seria a imobilização da heterojunção nas espumas de poliestireno e seu estudo em relação à eficiência de fotocatálise sob luz visível e também de reuso em diferentes ciclos.

REFERÊNCIAS

ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama Dos Resíduos Plásticos No Brasil 2021/2022. Brasília. DF. 2022.

AKGUL, F.A.; AKGUL, G.; YILDRIM, N.; UNALAN, H.E.; TURAN, R., **Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films**. Materials Chemistry and Physics. v. 147, p. 987-995. 2014.

AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L.; TORRES, N. H. **Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região Centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos**. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Porto Alegre, v. 17, n. 3, p. 61-67, jul./set. 2012. <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v17n3.p61-67>

ASSIS, G. **Preparação de nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂: Aplicação em fotocatálise heterogênea**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, 2016.

BARTACEK, J.; DRABINA, P.; VANA, J.; SEDLAK, M.. Recoverable polystyrene-supported catalysts for Sharpless allylic alcohols epoxidations. **Reactive and Functional Polymers**, n.137, p. 123–132, 2019.

BEZERRA, P. C. S. **Síntese e caracterização de TiO₂ puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatálise**. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2016.

BICKLEY, R. I.; SLATER, M. J.; WANG, W. J. **Engineering development of a photocatalytic reactor for waste water treatment**. Trans IChemE, v. 83, p. 205-2016, 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente**. Química Nova, v. 26, n. 4, p. 523–530, 1 ago. 2003.

BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. **Revisão sobre fármacos no ambiente.** Revista DAE, São Paulo. v. 66, n. 210, p. 78-95, 2018. <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2018.009>.

BISCHOFF, B.L.; ANDERSON, M.A. **Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂).** Chem Mater, 7, 1772–1778.

BORGES, K. A. **Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio.** 2015. 103. Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CARNEIRO, T.M.Q.A. et al. **A poluição por plásticos e a educação ambiental como ferramenta de sensibilização.** Revbea. v.16, pp. 285-300, 2021.

CERVANTES, J. M. **Fotocatálise heterogênea nas regiões do UV-Vis: preparação, caracterização e imobilização de fotocatalisadores de TiO₂/CuO e análise do processo de degradação do Remazol Black 5.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

CHEN, Y. et al. **Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation.** Journal of Photochemistry and Photobiology, v. 163, pp. 281-287, 2004.

CHONOVA, T.; KECK, F.; LABANOWSKI, J.; MONTUELLE, B.; RIMET, F.; BOUCHEZ, A. **Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities.** Science of The Total Environment, v. 542, p. 965-975, 2016.

COSTA, R. et al. **Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica.** Polímeros, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

COSTA, R. et al. **Eletrofiação de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas.** Polímeros, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.

CUNHA, D. L.; PAULA, L. M.; SILVA, S. M. C.; BILA, D. M.; FONSECA, E. M.; OLIVEIRA, J. L. M. **Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos.** Ambiente e Água, Taubaté, v. 12, n. 2, p. 249-262, 2017. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1992>.

DAESCU, M.; CHIVU, M.; MATELI, E.; NEGRILA, C.; CRAMARIUC, O.; BAIBARAC, M. **Photocatalytic Activity of the Blends Based on TiO₂ Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide for Degradation of Acetaminophen.** Molecules 2023, 28, 4546.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEMBOGURSKI, L. S. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

DOLATKHAH, A.; JANI, P.; WILSON, L. D. **Redox-responsive polymer template as an advanced multifunctional catalyst support for silver nanoparticles.** Langmuir, p 1-13, 2018.

DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno.** 2013. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná.

DVORAK, F. et al. Creating single-atom Ptceria catalysts by surface step decoration. **Nat. Commun.** n.7, p 1-8, 2016.

ESCHER, M. A. DA S. et al. A problemática ambiental da contaminação dos recursos hídricos por fármacos. Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online), n. 51, p. 141–148, 4 ago. 2019.

ESSWEIN, P. C. R. DESCARTE INCORRETO DE MEDICAMENTOS E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS: UMA REVISÃO DA LITERATURA. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) - Centro Universitário Ritter dos Reis, Porto Alegre, 2023.

FARIAS, L. M. Preparação e caracterização de fibras de poliestireno/óxido de grafeno aplicadas à adsorção do corante azul de metileno em tratamento de água. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

FATHI- HAFSHEJANI, P., JOHNSON, H., AHMADli, Z., ROACH, M., SHAMSAEI, N., & MAHJOURI-SAMANli, M. (2020). **PhaseSelective and Localized TiO₂ Coating on Additive and Wrought Titanium by a Direct Laser Surface Modifcation Approach.** ACS Omega, 27, 16744–16751

FERREIRA, E. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio. Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

FERREIRA, I.; DANIEL, L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Eng. Sant. Amb. Vol. 9, Nº 4, p. 335-342, out/dez 2004.

FISCHER, J.; GANELLIN, C. R. (EDS.). Analogue-based Drug Discovery. [s.l.] Wiley, 2006.

FRANÇA, M. D. Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó. Dissertação (Mestre em química) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

GALLO, I. F. L. **Propriedades de resistente a corrosões, estabilidade em diferentes condições reacionais e boa reutilização.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

GAO, Y., WANG, H., WU, J., ZHAO, R., LU, Y., & XIN, B. (2014). **Controlled facile synthesis and photocatalytic activity of ultrafine high crystallinity TiO₂ nanocrystals with tunable anatase/rutile ratios.** Applied Surface Science, 294, 36–41.

GOMES, S. S. **Estudo do efeito do suporte em catalisadores de Cobalto e Níquel para obtenção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.2313-2342, 2009.

GUIOSKI, I. C.; RIBAS, J. L. C.; PIANCINI, L. D. S.; DAGOSTIM, A. C.; CIRIO, S. M.; FÁVARO, L.F.; BOSCHEN, S. L.; CESTARI, M. M.; DA CUNHA, C.; SILVA DE ASSIS, H. C. **Paracetamol causes endocrine disruption and hepatotoxicity in male fish *Rhamdia quelen* after subchronic exposure.** Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 53, p. 111-120, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.05.005>.

HAMDI EL NAJJAR, N.; TOUFFET, A; DEBORDE, M.; JOURNL, R.; LEITNER, K. V. **Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity.** Separation and Purification Technology, v. 136, p. 137-143, 2014

HU, L. et al. Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental. Science Direct.** v. 134–135, p. 7–18, 2013.

HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

IQBAL, A. A., SAKIB, N., IQBAL, A. P.; NURUZZAMAN, D. M. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. **Science Direct**. v.12, 2020.

JIN, Y. et al. Enhanced photocatalytic efficiency by direct photoexcited electron transfer from pollutants adsorbed on the surface valence band of BiOBr modified with graphitized C. **Science Direct**. Journal of Hazardous Materials, Volume 424, Part B, 2022.

J. H. Aubert and R. L. Clough Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185, USA (Received 5 February 1985).

JOSHI, B.N.; YOON, H.; VAN HEST, M.F.A.M.; YOON, S.S. Niobium-doped Titania photocatalyst film prepared via nonaqueous sol-gel method, Journal of the American Ceramic Society. 96(8), p. 2623-2627. 2013.

KONG, E.D.H.; Chau, J.H.F.; Lai, C.W.; Khe, C.S.; Sharma, G.; Kumar, A.; Siengchin, S.; Sanjay, M.R. GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment. **Nanomaterials** 2022, 12, 3536.

KALAIVANI, T., & ANILKUMAR, P. (2017). Role of Temperature on the Phase Modification of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by the Precipitation Method. **SILICON**, 10, 1679– 1686.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the environment. The Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, p. 57-75, 2010.
<https://doi.org/10.1146/annurev-environ-052809-161223>.

KYUNG, H.; LEE, J.; CHOI, W. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible-light illumination. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 2376–2382, 2005.

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂sol-gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3669–3686, 2011.

MAGALHAES, A. et al. Nas farmácias, venda de remédio subiu 42% em cinco anos. Disponível em:
<https://infograficos.estadao.com.br/focas/tanto-remedio-para-que/checkup-1.php>. Acesso em: 17 abril 2024.

MAHJOURI-SAMANLI, M. (2020). PhaseSelective and Localized TiO₂ Coating on Additive and Wrought Titanium by a Direct Laser Surface Modifcation Approach. **ACS Omega**, 27, 16744–16751.

MAHSHID, S. et al. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, pp. 296-300, 2007.

MAKKI, F.A.; HASSAN, M.E.H.; JAMAL, M.M.; YAZDI, F.S.T.; PIRBAZADI, A.E., Kinetic evaluation of photocatalytic degradation of food colorant E 131 VF by copper doped TiO₂ nanophotocatalysts prepared at different calcination temperatures. **Environmental Technology & Innovation**. v.19, p. 981-1000. 2020.

MELO, S. A. S. et al. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MOURÃO, H. A. J.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v.32, p. 2181-2190, 2009.

NAGARAJA,R., KOTTAM,N.;GIRIJA, C.R. NAGABHUSHANA. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. **Powder Technology**. v.215-216, p.91-97,2012.

NAVA-ÁLVAREZ, R.; RAZO-ESTRADA, A. C.; MEDINA, S. G.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; MARTÍNEZ, M. G. **Oxidative Stress Induced by Mixture of Diclofenac and Acetaminophen on Common Carp (*Cyprinus carpio*)**. Water, Air, and Soil Pollution, v. 225, n. 2, p. 1-9, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-1873-5>.

NOGUEIRA, R.; JARDIM, W. A Fotocatálise Heterogênea E Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. 1997.

NOSSOL, A. B. **Preparo, caracterização e aplicação de nanocompósitos TiO₂/C na degradação de poluentes emergentes por fotocatálise heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

OLIVEIRA, F. . **Remoção de Paracetamol em solução aquosa via Processos Oxidativos Avançados (Fenton e Foto-Fenton)**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S.. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.130-136, fev. 2005.

PIACINI, I. **Estudo de alternativas de solvente de para Poli (Tereftalato de Etileno) através do modelo termodinâmico COSMO-SAC**. Tese (Conclusão de Curso) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

PORTO, S. P. S., FLEURY, P. A., & DAMEN, T. C. (1967). **Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂**. Physical Review, 154, 522–526.

QOURZAL,S.; TAMINI,M.; ASSABBANE, A.; CHOU,Y.A. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**. n.286, p621-626, 2005.

RANGEL, J.H.G.; SANTOS H.C.C.; OLIVEIRA, M.M.; LONGO, E.; et al. **Síntese e Caracterização Estrutural de SNO₂ dopado com Ni.** HOLOS, n.27, v.4, 2011.

ROCHA, A. C. L. Principais Processos De Tratamento De Efluentes Da Produção De Antibióticos E Seu Potencial Reuso Na Indústria Farmacêutica. 2018.

RODELLA, C.B. Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RYU, D.H., KIM, S.C., KOO, S.M. et al. Deposition of Titania Nanoparticles on Spherical Silica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 489–493 (2003).

SANTOS, W. P. Estudo multivariado do processo Fenton heterogêneo na degradação de corante usando um catalisador magnetização espontânea em temperatura ambiente. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

STEYTLER, D.C.; ROBINSON, B.H.; EASTOE, J.; IBEL, K; DORE, J.C.; MACDONALD, I.; et al. Effects of Solidification of the Oil Phase on the Structure of Collodal Dispersions in Cyclohexane. *Langmuir*, n. 9, p.903-911, 1993.

SHARMA, M.; et al. TiO₂-GO nanocomposite for photocatalysis and environmental applications: A green synthesis approach. **VACUUM**, v.156, p. 434-439,2018.

SILVA, L. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatálise heterogênea. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2007.

SILVA, M. Fotólise E Fotocatálise Heterogênea Com Tio₂ E Fe-Tio₂ De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Sedimento De Manguezal. 2019. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia.

SILVA, W. **Espumas de Poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata para redução catalítica de P-Nitrofenol em água.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, 2021.

SIQUEIRA, M. C. **Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos de TiO_2/GO e $TiO_2/GO/SrTiO_3$.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

SQUINCA, M. et al. Consumo de medicamentos durante a pandemia da Covid-19. **RAS.** v. 20, pp. 19-32, 2022.

SUN, J. et al. Degradation of Azo Dye Acid Black 1 Using Low Concentration Iron of Fenton Process Facilitated by Ultrasonic Irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.14, n.6, p.761- 766, 2007.

SUN, J. H. et al. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 680–683, 2009.

TAN, L.; TAN, B. Functionalized hierarchical porous polymeric monoliths as versatile platforms to support uniform and ultrafine metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. **Chemical Engineering Journal**, 2020, p.40.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B. & GOMES, A. S. (2001) Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. 24(6): 808-818.

TEOH,W.Y.; DENNY,F. ;AMAL,R.; FRIEDMANN, D;MADLER, L. & FRATSIINIS, S. E. Photocatalytic mineralisation of organic compounds: a comparison of flame-made TiO_2 catalysts. **Topics in Catalysis**, n.44. p. 489, 2007.

TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; FERREIRA, L. F. R.; NAZATO, C.; MARANHO, L. A.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. **Fármacos no ambiente - Revisão. Revista de Estudos Ambientais**, v. 14, n. 4, p. 67-75, jul./dez. 2012.

VIEIRA, F.S.; SANTOS, M.A.B. **O setor farmacêutico no Brasil sob as lentes da conta-satélite de saúde.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2020.

WILKINSON, J. L.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. **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.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 46, n. 4, p. 336-381, 2015. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096876>

WOLFF, G. et al. Fotocatálise Heterogênea: Uma Revisão Sobre Os Métodos Promissores De Imobilização De Dióxido De Titânio. **Revista Técnico Científica do IFSC.** Vol. 1, n. 12, 2022.

WWF. **Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico.** Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em: 12 Nov 2023.

Y. WANG et al. Focus on the Chinese revolution of catalysis based on catalytic solutions for the vital demands of society and economy. **Chin. Journal of Catalysis. Catal.**, v.39 (2018), pp. 1147-1156.

YU, J.; ZHAO, X.; DU, J.; CHEN, W., Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. p. 163-171, 2000.

Z. LU et al. Development of magnetic imprinted PEDOT/CdS heterojunction photocatalytic nanoreactors: 3-Dimensional specific recognition for selectively photocatalyzing danofloxacin mesylate. **Science Direct.** v.268, 2020.

Z. LU et al. Magnetic functional heterojunction reactors with 3D specific recognition for selective photocatalysis and synergistic photodegradation in binary antibiotic solutions. **J. Mater. Chem. A**, v.7 (2019), pp. 13986-14000.

Z.LU et al. Facile microwave synthesis of a Z-scheme imprinted ZnFe₂O₄/Ag/PEDOT with the specific recognition ability towards improving photocatalytic activity and selectivity for tetracycline. **Chem. Eng.** v. 337 (2018), pp. 228-241.

ZHAO, D. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. **Science Direct.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 111– 112, p. 303–308, 2012.