

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rafael de Oliveira

**Estudo da degradação de pesticidas fotocatalisada por AgNP/TiO₂ e monitorada
por espectroscopia SERS**

Juiz de fora

2022

Rafael de Oliveira

Estudo da degradação de pesticidas fotocatalisada por AgNP/TiO₂ e monitorada por espectroscopia SERS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Físico-química

Orientador: Antonio Carlos Sant'Ana

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da
Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo autor.

Oliveira, Rafael de.

Estudo da degradação de pesticidas fotocatalisada por
AgNP/TiO₂ e monitorada por espectroscopia SERS /
Rafael de Oliveira. -- 2022.

96 f. : il.

Orientador: Antonio Carlos Sant'Ana

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal
de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-
Graduação em Química, 2022.

1. 2,4-D. 2. Tebuconazole. 3. Fotocatálise Heterogênea. 4.
Nanopartículas Plasmônicas. 5. Monitoramento SERS. I.
Sant'Ana, Antonio Carlos, orient. II. Título.

Rafael de Oliveira

Estudo da degradação de pesticidas fotocatalisada por AgNP/TiO₂ e monitorada por espectroscopia SERS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Físico-química

Aprovada em 19 de julho de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Sant’Ana – Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Jean Claudio Santos Costa

Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade

Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Sant Ana, Professor(a)**, em 19/07/2022, às 11:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a)**, em 19/07/2022, às 11:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **JEAN CLAUDIO SANTOS COSTA, Usuário Externo**, em 19/07/2022, às 11:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-U f (www2.uf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0859118** e o código CRC **C2BEDDCC**.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, meu principal agradecimento é dedicado à minha mãe, Zilda. Mulher batalhadora, incansável, imparável. Mulher de imensa simplicidade. Mulher que me ensinou desde trabalhos braçais a trabalhos de extrema delicadeza e detalhismo. Que me ensinou tudo que sei, me proporcionou ser tudo que sou. Sem você, em todas os imagináveis detalhes de minha vida, eu não seria o que sou, não seria quem sou. Mulher que é minha mãe, que é meu pai, que é minha amiga ... Que é tudo para mim, e eu sou e faço tudo por você! Toda conquista em minha vida será sempre dedicada a você, hoje e sempre!

Um grande agradecimento à prof^a Lílian, que me introduziu um mundo novo, uma visão nova dentro de um ramo que eu já era fascinado, a química. Desde o início da graduação me abriu as portas para a pesquisa, e logo para uma área que foi tão vislumbrante para mim. Fora a área acadêmica, sou muito agradecido também pelo ótimo tratamento que me foi dado por você ao longo de todos estes anos. Um tratamento delicado e cuidadoso dado, como você mesma diz, a um filho.

Meus agradecimentos ao prof. Gustavo, que me acompanha desde meu ingresso na graduação, quando era coordenador. Agradeço pelas contribuições e sugestões tanto no trabalho desenvolvido no mestrado como também no trabalho de conclusão de graduação, sendo em ambos meu principal avaliador. Agradeço também pelos vários momentos de ensinamento em conversas informais no laboratório e em disciplinas ministradas.

Agradeço também ao amigo William, antigo aluno do grupo, que foi de grande ajuda na minha mudança de área. Sempre atencioso, foi de grande ajuda tanto experimentalmente como fora do laboratório. Agradeço ainda parcerias em escrita de manuscritos e a animação com que compra minhas ideias.

Um imenso agradecimento a todos os alunos do Centro de Estudo de Materiais, tanto alunos da química como da física, que proporcionaram durante toda a execução do projeto muitos momentos de descontração, de risadas, de alívio em meio a uma difícil vida acadêmica, e em meio a uma pandemia. Agradeço aos amigos Camila K., Daphne, Flávia, Hudson, Hugo e Paulo, e aos amigos da física Anne, Giovane, Letícia e Nayton C. Em especial, agradecimento ao Nayton C., que além da amizade também contribuiu com algumas análises realizadas durante a execução deste projeto.

Agradecimento para aos alunos Bruno e Guilherme do grupo NUPIS, pela amizade nos tempos de graduação e de iniciação científica na química analítica, e também pelo auxílio na realização de alguns experimentos deste projeto.

Um grande agradecimento final ao prof. Antonio Carlos, meu orientador. Pessoa ímpar e de visão diferenciada. Que leva a vida sempre calma e com tranquilidade, transmitindo isso para as pessoas ao seu redor. Dos melhores professores que tive durante a minha acadêmica, busca sempre transmitir conhecimentos de forma didática e com visão ampla e interdisciplinar, facilitando muito para nós alunos. Não é de se espantar que seja tão querido pelos alunos. Muito obrigado por toda paciência e pelos anos de ensinamentos nas diversas disciplinas que cursei com você, e também no tempo de pesquisa. Espero ainda poder trabalhar muito anos mais ao seu lado, seja como orientando ou em futuras possíveis parcerias.

RESUMO

O presente trabalho teve como alvos a síntese e caracterização de catalisador plasmônico baseado em nanopartículas de prata (AgNP) e semicondutor dióxido de titânio (TiO₂), e sua aplicação na degradação fotocatalítica por radiação na região do visível dos pesticidas Tebuconazole (TEB) e ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D). As AgNP e o catalisador híbrido foram sintetizados segundo metodologias já reportadas em literatura, sendo que na fabricação do último foram acrescentadas diferentes concentrações de AgNP ao TiO₂. Além da síntese original, seis adaptações da síntese de AgNP foram realizadas, as quais foram caracterizadas principalmente por espectroscopia eletrônica de absorção UV–VIS, onde verificou-se a reprodução com sucesso da síntese reportada em literatura, e por espalhamento dinâmico de luz (DLS), a partir da qual se determinou os diâmetros hidrodinâmicos em cada uma das sete sínteses realizadas. Os catalisadores sintetizados, com diferentes proporções molares Ag:TiO₂ também foram devidamente caracterizados por espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios X por policristais, DLS, pH de ponto isoelétrico (por medidas de potencial- ζ); e reflectância difusa UV–VIS; a partir destas técnicas, verificou-se que as propriedades características do semicondutor não sofreram grandes alterações com a modificação com AgNP. Análise semiquantitativa do catalisador com maior nível de AgNP (AT320) por espectroscopia de fluorescência de raios X demonstrou que este possuía cerca de 4,8 % m/m de Ag. Os catalisadores foram inicialmente testados em procedimentos de degradação com cristal violeta, onde observou alta eficiência na remoção do analito (> 90%) com apenas 100 minutos de irradiação visível do catalisador AT320. Em estudo dos sistemas em separado (AgNP/Vis e TiO₂/Vis), nenhuma ação catalítica foi observada, o que confirma a grande sinergia entre os dois materiais. Inesperadamente, sistema AT320/Vis não se mostrou eficiente na remoção dos pesticidas estudados. Verificou-se que a troca de radiação incidente de visível para UV-A, bem como com o ajuste de outros valores de pH do meio reacional, se mostraram efetivos na degradação de 2,4-D e TEB. O monitoramento pela espectroscopia SERS destas reações permitiu confirmar a degradação, também observada por UV–VIS, mas se mostrou pouco conclusivo com a proposta de produtos e intermediários de reação formados. Alguns produtos puderam ser inferidos, como compostos fenólicos clorados e não clorados (para ambos pesticidas), formação de 1,2,4-triazol para degradação de TEB e ácidos glicólico e glioxílico para 2,4-D.

Palavras-chave: 2,4-D. Tebuconazole. Fotocatálise Heterogênea. Nanopartículas Plasmônicas. Monitoramento SERS.

ABSTRACT

The present work aimed at the synthesis and characterization of a plasmonic catalyst based on silver nanoparticles (AgNP) and titanium dioxide (TiO₂) semiconductor, and its application in photocatalytic degradation by radiation in the visible region of pesticides Tebuconazole (TEB) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). AgNP and the hybrid catalyst were synthesized according to methodologies already reported in the literature, and different concentrations of AgNP were added to TiO₂ in the manufacture of the latter. In addition to the original synthesis, six adaptations of AgNP synthesis were carried out, which were mainly characterized by UV–VIS absorption spectroscopy, where it was verified the successful reproduction of the synthesis reported in the literature, and by dynamic light scattering (DLS), from which the hydrodynamic diameters of each of the seven syntheses performed were determined. The synthesized catalysts, with different Ag:TiO₂ molar ratios, were also properly characterized by Raman scattering spectroscopy, X-ray diffraction by polycrystals, DLS, isoelectric point pH (by potential- ζ measurements), and UV–VIS diffuse reflectance; from these techniques, it was verified that the characteristic properties of the semiconductor did not suffer great alterations with the modification by AgNP. Semiquantitative analysis of the catalyst with the highest level of AgNP (AT320) by X-ray fluorescence spectroscopy showed that it had about 4.8% w/w of Ag. The catalysts were initially tested in crystal violet degradation procedures, where it was observed high efficiency in analyte removal (> 90%) with only 100 minutes of visible irradiation of the AT320 catalyst. In a study of the isolated systems (AgNP/Vis and TiO₂/Vis), no catalytic action was observed, which confirms the great synergy between the two materials. Unexpectedly, the AT320/Vis system was not efficient in removing the studied pesticides. It was verified that the exchange of incident radiation from visible to UV-A, as well as the adjustment of other pH values of the reaction medium, proved to be effective in the degradation of 2,4-D and TEB. The SERS spectroscopy monitoring of these reactions allowed to confirm the degradation, also observed through UV–VIS, but proved to be inconclusive with the proposal of products and reaction intermediates formed. However, some products could be inferred, such as chlorinated and non-chlorinated phenolic compounds (for both pesticides), formation of 1,2,4-triazole for degradation of TEB and glycolic and glyoxylic acids to 2,4-D.

Keywords: 2,4-D. Tebuconazole. Heterogeneous Photocatalysis. Plasmonic Nanoparticles. SERS Monitoring.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – (A) Consumo de pesticidas no mundo (2019) e (B) no Brasil (1990-2019)..... | 20 |
| Figura 2 – Exemplos das principais reações envolvendo radicais hidroxila..... | 25 |
| Figura 3 – Mecanismo de ativação de semicondutores e geração de radicais. | 27 |
| Figura 4 – Mecanismos de intensificação de fotocatalisadores plasmônicos: (A) espalhamento de fótons, (B) transferência de energia induzida por plasmon e (C) injeção de hot elétrons. | 30 |
| Figura 5 – (A) Tipos de espalhamentos de luz por moléculas; (B) diagrama de energia para os espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes; (C) Exemplo de mudança de polarizabilidade em modos Raman ativos..... | 32 |
| Figura 6 – Estrutura química dos pesticidas estudados: (A) 2,4-D e (B) TEB. | 37 |
| Figura 7 – Reator labmade empregado nos procedimentos de degradação fotocatalítica.. | 41 |
| Figura 8 – Espectros UV–VIS normalizados das sínteses de AgNP realizadas empregando $[Ag^+] = 0,5 \times 10^{-3}$ (A) e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ (B). | 45 |
| Figura 9 – Variação do diâmetro hidrodinâmico das NP em função da concentração dos reagentes..... | 46 |
| Figura 10 – (A) Espectros de extinção UV–VIS das sínteses de AgNP; (B) variação das áreas sob as bandas LSPR das sínteses de AgNP em função da concentração dos reagentes. | 47 |
| Figura 11 – Distribuição de diâmetros hidrodinâmicos verificados para AgNP1 e AgNP5. | 48 |
| Figura 12 – Intensidade de espalhamento de luz em função do diâmetro hidrodinâmico para a síntese AgNPC..... | 49 |
| Figura 13 – Espectros Raman de TiO ₂ anatase e AgNP/TiO ₂ com diferentes concentrações de AgNP. Laser de excitação 632,8 nm (0,2 mW); 3 condições de 10 s..... | 50 |
| Figura 14 – Difractogramas de raios X para TiO ₂ anatase e os catalisadores híbridos AgNP/TiO ₂ e comparativo a difractogramas teóricos de TiO ₂ (anatase) e Ag metálica (cúbica)..... | 52 |
| Figura 15 – Espectros médios de reflectância difusa (A) e função de Kubelka-Munk (B) para TiO ₂ anatase puro e AgNP/TiO ₂ (n = 6)..... | 54 |
| Figura 16 – Micrografia eletrônica do catalisador AT320: magnificação de (A) 1,5; (B) 3,0; (C) 5,0; (D) 40; (E) 50 e (F) 90 k×. (G) Espectro EDS de AT320..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 – (A) Variação do potencial- ζ de suspensões dos catalisadores em função do pH. | |
| (B) Variação de diâmetro hidrodinâmico de TiO_2 . | 57 |
| Figura 18 – Curvas de distribuição de espécies propostas para corante CV, pesticidas 2,4-D e TEB, e do catalisador AT320. | 59 |
| Figura 19 – Monitoramento UV–VIS da fotodegradação do corante CV com (A) AT1280, (B) AT640 e (C) AT320. $[\text{CV}]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Cat.}]_0 = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \sim 6$; 15 minutos no escuro (adsorção) seguidos de 100 minutos de irradiação visível. | 61 |
| Figura 20 – Protonação do corante CV com a acidificação do meio reacional. | 61 |
| Figura 21 – Espectros UV–VIS simulados para corante CV e suas formas protonadas. Nível de teoria: B3LYP/6-31+G(2df) // B3LYP/6-31G. | 62 |
| Figura 22 – Comparativo do monitoramento UV–VIS para os diferentes sistemas de fotodegradação de CV propostos. | 64 |
| Figura 23 – Espectros SERS (A) do corante CV (12 espectros) e (B) de alíquotas da reação de degradação do corante em sistema AT320/VIS. $\lambda_{\text{laser}}: 632,8 \text{ nm}$ (0,2 mW); 2 condições (15 s). | 65 |
| Figura 24 – Monitoramento UV–VIS da fotodegradação dos pesticidas (A) 2,4-D e (B) TEB. $[\text{Analito}]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{AT320}]_0 = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; pH_0 : Tabela 4. (C) Variação de absorbância das bandas UV–VIS características dos pesticidas. | 66 |
| Figura 25 – Espectros de emissão das lâmpadas UV-A e visível utilizadas nos procedimentos de fotodegradação dos contaminantes. | 67 |
| Figura 26 – Monitoramento da variação de absorbância dos experimentos de fotodegradação mediante variação do pH e fonte de radiação excitante. (A) TEB e (B) 2,4-D. | 67 |
| Figura 27 – (A) Monitoramento UV–VIS das reações de degradação longas de (A) TEB e (B) 2,4-D. (C) Variação de absorbância no tempo para os experimentos de degradação. | 69 |
| Figura 28 – Espectro Raman do fungicida TEB em fase sólida e monitoramento SERS das alíquotas de sua reação de degradação. $\lambda_{\text{laser}}: 632,8 \text{ nm}$ (0,2 mW); 2 condições (15 s). | 71 |
| Figura 29 – Mecanismo de oxidação de alcanos por radicais hidroxila. | 72 |
| Figura 30 – Espectro Raman do herbicida 2,4-D em fase sólida e monitoramento SERS das alíquotas de reação de degradação. $\lambda_{\text{laser}}: 632,8 \text{ nm}$ (0,2 mW); 2 condições (25 s). | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Concentrações dos reagentes empregados nas sínteses das AgNP. | 42 |
| Tabela 2 – Atribuição dos picos dos difratogramas para cristais de anatase de acordo com resultados reportados em literatura e arquivos CIF dos materiais..... | 52 |
| Tabela 3 – Valores de E_{gap} estimados para os diferentes catalisadores sintetizados..... | 55 |
| Tabela 4 – Otimização de pH dos experimentos fotocatalíticos. | 60 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|---|
| 2,4-D | Ácido 2,4-diclorofenoxiacético |
| AgNP | Nanopartículas de prata |
| AuNP | Nanopartículas de ouro |
| BC | Banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| CIF | Arquivo de informações cristalográficas |
| CuNP | Nanopartículas de cobre |
| CV | Corante Cristal Violeta |
| D | Diâmetro de partícula |
| DFT | Teoria do Funcional de Densidade |
| DLS | Espalhamento dinâmico de luz |
| DRX | Difração de raios X |
| EDS | Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva |
| E_{gap} | Energia de <i>gap</i> de banda |
| EPH | Eletrodo padrão de hidrogênio |
| HOMO | Orbital molecular ocupado de mais alta energia |
| IEFPCM | Modelo Contínuo Polarizável: Formalismo de Equação Integral |
| LED | Diodo emissor de luz |
| LSPR | Ressonância de plasmon de superfície localizado |
| LUMO | Orbital molecular desocupado de mais baixa energia |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| NP | Nanopartícula plasmônica |

| | |
|------------------|---|
| OEC | Observatório de Complexidade Econômica |
| pH _{CZ} | Valor de pH de carga zero |
| pK _a | Logaritmo da constante de equilíbrio de dissociação ácida |
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| SERS | Espalhamento Raman intensificado por superfície |
| TEB | Tebuconazole |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |
| UV–VIS | Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|---|
| e^-_{BC} | Elétrons da banda de condução |
| h^+_{BV} | Buraco (vacância) da banda de valência |
| v | Estiramento |
| v_s | Estiramento simétrico |
| v_{as} | Estiramento antissimétrico |
| δ | Deformação angular no plano |
| γ | Deformação angular fora do plano |
| τ | Deformação angular do tipo torção (<i>twisting</i>) |
| ω | Deformação angular do tipo abano (<i>wagging</i>) |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 17 |
| 1.1 | PESTICIDAS | 18 |
| 1.1.1 | Impacto de pesticidas ao meio ambiente | 20 |
| 1.1.2 | Impacto de pesticidas aos seres humanos | 21 |
| 1.2 | TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS | 23 |
| 1.3 | FOTOCATÁLISE HETERÔGENEA | 26 |
| 1.4 | FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA | 28 |
| 1.5 | ESPECTROSCOPIAS RAMAN E SERS..... | 31 |
| 2 | OBJETIVOS | 37 |
| 2.1 | OBJETIVOS GERAIS | 37 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 37 |
| 3 | METODOLOGIA | 39 |
| 3.1 | REAGENTES..... | 39 |
| 3.2 | INSTRUMENTAÇÃO | 39 |
| 3.2.1 | Espectroscopia eletrônica de absorção UV–VIS | 39 |
| 3.2.2 | Análise de espalhamento dinâmico de luz | 39 |
| 3.2.3 | Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman | 40 |
| 3.2.4 | Difração de raios X por policristais (DRX) | 40 |
| 3.2.5 | Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva | 40 |
| 3.2.6 | Fotorreator | 40 |
| 3.3 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS..... | 41 |
| 3.3.1 | Síntese das nanopartículas de prata | 41 |
| 3.3.2 | Síntese do fotocatalisador plasmônico | 42 |
| 3.3.3 | Processo de fotodegradação dos pesticidas | 43 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 44 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA | 44 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR AgNP/TiO ₂ | 50 |
| 4.2.1 | Espectroscopia de espalhamento Raman | 50 |
| 4.2.2 | Difração de raios X por policristais | 51 |
| 4.2.3 | Espectroscopia eletrônica UV–VIS por reflectância difusa..... | 53 |
| 4.2.4 | Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva | 55 |
| 4.2.5 | Medidas de potencial- ζ e pH de carga zero | 56 |
| 4.3 | PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO E MONITORAMENTO SERS | 58 |
| 4.3.1 | pH dos experimentos de degradação | 59 |
| 4.3.2 | Testes com corante CV | 60 |
| 4.3.3 | Fotodegradação dos pesticidas e monitoramento SERS das reações..... | 66 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 80 |
| 5.1 | PERSPECTIVAS FUTURAS | 81 |
| | REFERÊNCIAS | 82 |

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, grande e necessária atenção tem sido dada ao meio ambiente em seus três compartimentos (solo, ar e água) e a contaminações ambientais de modo geral, o que tem proporcionado avanços em novas tecnologias voltadas para tal problemática. A crescente poluição ao redor do mundo é decorrente de intensa atividade antropogênica, como a acelerada industrialização, o crescimento populacional e o desenvolvimento e surgimento de novos centros urbanos ao redor do mundo (AKERDI; BAHRAMI, 2019; OLIVEIRA, *et al.*, 2022; KHAN, S. H.; PATHAK, 2020). Dentre os compartimentos da biosfera, se faz ainda mais importante preocupação com recursos hídricos como águas superficiais e subterrâneas, visto que estes ambientes são os acumuladores finais de diversos contaminantes, além de serem um forte indicativo da intensa influência humana sobre o ambiente (MORILLO; VILLAVERDE, 2017). Adicionalmente, é de suma importância um cuidado especial com a água doce, recurso essencial para a vida humana e de baixa disponibilidade, ainda mais quando cerca de dois bilhões de pessoas vivem em países onde há insegurança com relação ao fornecimento de água limpa, sendo então uma grande questão de segurança e saúde pública mundial (CRINI; LICHTFOUSE, 2019; DIAS *et al.*, 2021).

Conseqüentemente à atividade humana, diversas classes de espécies químicas são inseridas continuamente no meio ambiente, como, por exemplo, corantes, surfactantes, fármacos, drogas ilícitas, desreguladores endócrinos, metais pesados, produtos de higiene pessoal, pesticidas, dentre outros (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020; OLLIER *et al.*, 2020). Contaminantes como os citados têm sido denominados nos últimos anos como poluentes emergentes (ou também poluentes orgânicos persistentes; POP), sejam “emergentes” com relação a novas substâncias que são detectadas em amostras ambientais ou em organismos vivos, ou no que diz respeito ao melhor entendimento dos efeitos causados sobre o ambiente por substâncias já previamente conhecidas (TEODOSIU *et al.*, 2018). Mesmo ainda não tendo recebido a devida atenção, a liberação de diversas classes de substâncias sintéticas para o meio ambiente desde os anos 1970 vêm crescendo de forma mais acelerada e alarmante que outras preocupações ambientais, como perda de biodiversidade de flora e fauna, emissão de CO₂ para a atmosfera, crescimento populacional, etc. (SHATTUCK, 2021).

Contaminações por poluentes emergentes podem ter sua origem pontual, quando os contaminantes se originam de uma única fonte, ou difusa, quando uma contaminação verificada

pode ter diversas fontes simultaneamente, onde em alguns casos sua origem é indeterminada ou impossível de ser atribuir (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Como agravante, estes poluente comumente se apresentam na forma de misturas complexas, o que ocasiona grande dificuldade no tratamento de efluentes dado que os próprios poluentes podem atuar como interferentes no tratamento de uma substância em específico (YE *et al.*, 2017). Ainda sobre a complexidade das misturas, o efeito sinérgico entre estes compostos pode acarretar problemas ainda mais sérios que os componentes individuais, até mesmo aos seres humanos que os produzem. Tal cenário se torna ainda mais preocupante, tanto para seres vivos como para o ambiente, com o alarmante crescimento populacional estimado para as próximas décadas, que se aproximará de dez bilhões de habitantes em 2050, 70% destes vivendo em centros urbanos (BROOKS, 2019; CHAWLA *et al.*, 2018).

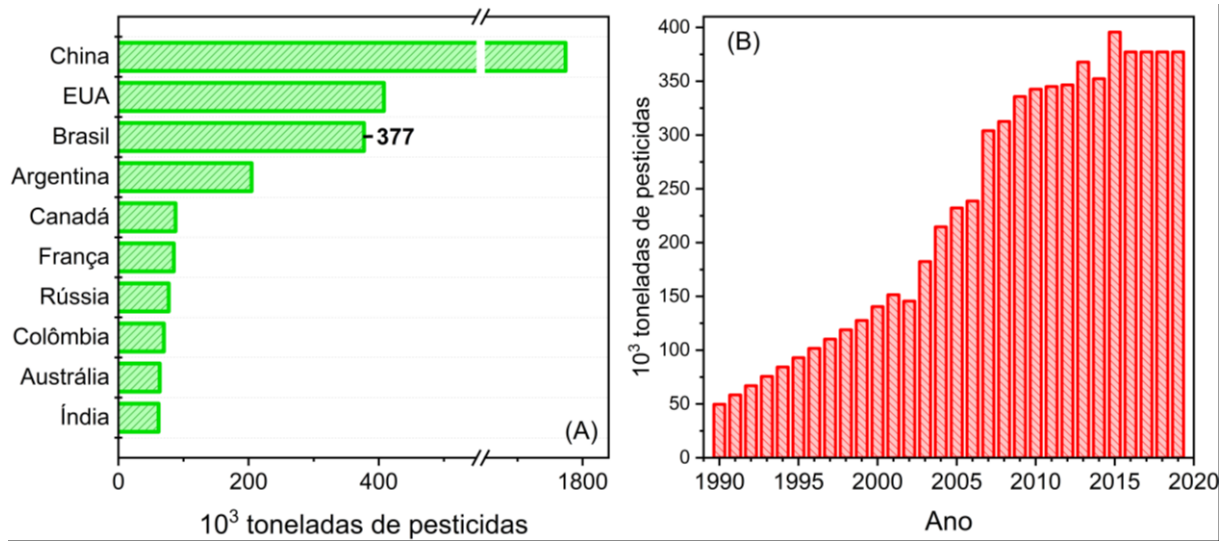
1.1 PESTICIDAS

Pesticidas são definidos pela Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos – USEPA (do inglês, *United States Environmental Protection Agency*) como substâncias ou mistura de substâncias que tem por objetivo prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer praga ou microrganismo que seja indesejável ou prejudicial a plantações, sendo projetados para perturbar o modo de ação do patógeno e causar o encurtamento de seu tempo de vida ou sua disfunção (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016; USEPA, 2019). Pesticidas são classificados principalmente por seu alvo, atuando como herbicidas, fungicidas, inseticidas, rodenticidas, acaricidas, etc. Outras classificações podem ser utilizadas, como distinção quanto à sua natureza/estrutura química, como inorgânicos (compostos minerais ou que contém As, Sb, Hg, Se, Zn, Cu, etc.) ou orgânicos (sintéticos ou naturais derivados de plantas e óleos), classificados ainda quanto ao modo de ação, toxicidade ou ingredientes ativos; classificação quanto a função química (por exemplo, organoclorados, organofostatos, carbamatos, fenoxiácidos, neonicotinóides, triazinas, etc.) também é comumente utilizada (CHAWLA *et al.*, 2018; LEONG *et al.*, 2020; PIRSAHEB; MORADI, 2020). Desde meados do século XX, tais substâncias se tornaram componentes essenciais para a agricultura moderna, tendo seu uso grandemente expandido durante e após a Segunda Guerra Mundial, onde foram utilizados principalmente como agente desfolhante e para eliminação de mosquitos vetores de doenças em campos de batalha, e também após a introdução em 1945 do programa denominado “Revolução Verde” (MORILLO; VILLAVERDE, 2017).

A criação do programa Revolução Verde proporcionou um maior rendimento na produção agrícola e aumento da quantidade de comida *per capita*, proporcionando grande diminuição dos índices de má nutrição e fome ao redor do mundo (HARWOOD, 2020). A acelerada demanda mundial por alimentos desde meados do século XX e ampliação das áreas cultiváveis decorrente da Revolução Verde se deu, principalmente, com a adoção em larga escala de novas técnicas de plantio e de irrigação, a mecanização do plantio, cultivo e colheita, a utilização de fertilizantes, mas sobretudo com o uso extensivo de pesticidas sintéticos organoclorados e organofosforados em substituição aos produtos à base de Cu, S e As anteriormente utilizados (MATTHEWS, 2018; PAUMGARTTEN, 2020). Desde a criação dos primeiros pesticidas sintéticos, como os famosos *p,p'*-diclorodifeniltricloroetano (DDT) e ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), a produção mundial de alimentos mais que dobrou, enquanto o total de áreas aráveis ao redor do globo sofreram apenas crescimento em torno de 10%, o que reforça a relevância do uso desta classe de composto em suprir a demanda por alimentos, especialmente em países equatoriais e tropicais, onde grandes perdas de produção agrícola são registradas devido à alta temperatura e umidade (CASADO; SANTILLO; JOHNSTON, 2018; JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016).

Somente para o ano de 2016 foi reportado consumo mundial de mais de três milhões de toneladas de ingredientes ativos utilizados como pesticidas, enquanto em 2019, apenas três anos depois, este número apresentou crescimento para mais de quatro milhões de toneladas, tendo o *ranking* de maior consumidor liderado pela China (Figura 1A) (FAOSTAT, 2022). O exagerado uso de ingredientes ativos pelo país, comparado aos demais líderes do *ranking* mundial, é decorrente de incentivos governamentais como transformações estruturais na indústria, mas também pela alta produção de pesticidas genéricos e não patenteados, movimentos que também têm sido observados em países subdesenvolvidos do hemisfério sul (também ascendentes no uso de pesticidas) (SHATTUCK, 2021). Segundo dados do Observatório de Complexidade Econômica – OEC (do inglês, *Observatory of Economic Complexity*), no ano de 2020 a China foi o maior exportador de produtos contendo pesticidas como ingredientes ativos, movimentando cerca de 7,4 bilhões de dólares (seguido por EUA e França), enquanto Brasil foi o maior importador, dispendendo aproximadamente 3,73 bilhões de dólares com estas substância neste mesmo ano (OEC, 2020).

Figura 1 – (A) Consumo de pesticidas no mundo (2019) e (B) no Brasil (1990-2019).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ainda segundo dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, o Brasil se mostra como terceiro maior comerciante de pesticidas nos últimos anos (considerando importações e exportações), atrás apenas da citada China e dos EUA; desde a década de 1990 um crescimento acelerado no consumo é verificado (Figura 1B), tendo seu ápice no ano de 2015 com cerca de 396 mil toneladas produtos fitossanitários utilizados. Adicionalmente, o total de consumo anual de pesticidas pelo Brasil reportados pelo órgão permanece inalterado desde o ano de 2016 (reportado valor de cerca de 377 mil toneladas), podendo ser levantada a hipótese de que os reais valores não estejam realmente sendo atualizados por parte do governo federal. Tal cenário se torna ainda mais preocupante e incerto nestes últimos anos no país principalmente após as várias liberações de importação e uso de novos produtos comerciais contendo pesticidas como ingrediente ativo (BRASIL, 2020, 2021).

1.1.1 Impacto de pesticidas ao meio ambiente

Apesar das vantagens trazidas pelo seu uso, o emprego excessivo de pesticidas também acarreta sérios problemas, principalmente ambientais. Levando em consideração que apenas uma pequena fração do produto fitossanitário aplicado é absorvido pelos alvos (de 1 a 3%), estas substâncias têm alto potencial de gerar contaminações aos mais diversos ambientes

(MORILLO; VILLAVARDE, 2017). O movimento desta classe de compostos no ambiente não respeita barreiras naturais, como diferenças de relevo e a presença de vegetação, sendo quase impossível controlar ou prever seu curso no ambiente ou determinar sua fonte. Em comportamento difuso, os pesticidas acabam por permear o solo e atingem corpos hídricos, geralmente por meio de processos como volatilização e deposição atmosférica, erosão do solo, escoamento superficial e/ou lixiviação de resíduos líquidos, dentre outras formas (KHAN; PATHAK, 2020; PIRSAHEB; MORADI, 2020; SEVERO *et al.*, 2020). Ditos por serem poluentes persistentes e de baixa biodegradabilidade, perduram por longos períodos de tempo no ambiente além de possuírem alta mobilidade, sendo detectados em locais distantes dos pontos iniciais de aplicação, por exemplo, nas regiões polares do planeta Terra (ALHARBI *et al.*, 2018; CALDAS, 2019).

Algumas classes de pesticidas apresentam alta lipofilicidade, podendo facilmente se bioacumular nos tecidos adiposos de animais, se concentrando de centenas a milhares de vezes em fenômeno conhecido como magnificação trófica, sendo ainda mais preocupante tanto para os próprios animais infectados como para os seres humanos com a possível ingestão de carne animal contendo resíduos destas substâncias (KIM; KABIR; JAHAN, 2017). É reportado em literatura que quando acumulados em tecidos de aves e mamíferos, pesticidas podem provocar efeitos negativos ao sistema nervoso destes seres, causando desde mudança de comportamentos até sua morte (HAKEEM; AKHTAR; ABDULLAH, 2016). Por exemplo, quando acumulados em ambientes aquáticos, estes compostos podem ocasionar decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido neste ambiente, o que pode interferir em processos biológicos importantes como a decomposição de matéria orgânica e absorção de nutrientes, podendo ainda causar a diminuição de populações de animais aquáticos como peixes e outros organismos (HAKEEM; AKHTAR; ABDULLAH, 2016).

1.1.2 Impacto de pesticidas aos seres humanos

O principal grupo exposto a pesticidas comumente são profissionais do ramo da agricultura por exposição ocupacional (durante o trabalho), fortemente expostos devido ao mal uso ou uso excessivo destes produtos, além de aplicação destas substâncias sem os devidos equipamentos de proteção individual. No entanto, as populações atingidas não se limitam apenas ao grupo de produtores/trabalhadores agrícolas, sendo reportada intoxicações e/ou

incidência de doenças crônicas devido à exposição a pesticidas de cerca de um milhão de pessoas anualmente ao redor do mundo, além de estimativas de distúrbios genéticos que podem provocar diminuição de produtividade e eficiência (casos de letargia) a bilhões de pessoas (CHAWLA *et al.*, 2018; JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016). Os modos de exposição de seres humanos a pesticidas são dos mais variados, podendo ocorrer pelo simples contato com a pele e exposição por inalação de ar contaminado com compostos voláteis, até pelo consumo direto de líquidos contendo resíduos de pesticidas, ingestão de produtos de origem vegetal (frutas, hortaliças, legumes, etc.) e animal sem prévio cozimento ou lavagem, dentre outras formas (ALHARBI *et al.*, 2018; MOSTAFALOU; ABDOLLAHI, 2017; SURATMAN; EDWARDS; BABINA, 2015).

Alguns fatores são importantes para se determinar o possível potencial tóxico de um pesticida a seres vivos, como o estado de saúde do indivíduo infectado, o tempo e modo de exposição, e principalmente o tipo de pesticida em questão. Grandes riscos à saúde humana são reportados pela exposição, principalmente, a triazinas, derivados fenoxiacéticos, organofosforados e organoclorados (MOSTAFALOU; ABDOLLAHI, 2017), acarretando efeitos neurológicos, gastrointestinais, carcinogênicos, endócrinos, reprodutivos, etc. (CHAWLA *et al.*, 2018; NICOLOPOULOU-STAMATI *et al.*, 2016). São reportados em literatura desde problemas de saúde mais brandos, como náusea, apatia e deficiência de vitaminas, até quadros mais graves, como possível ocorrência de doenças crônicas como câncer e doenças autoimunes, risco de demência, doença de Parkinson e Alzheimer, autismo e dificuldade de aprendizado em crianças, etc. (BINI DHOUB *et al.*, 2016; HOLYŃSKA-IWAN; SZEWCZYK-GOLEC, 2020; NICOLOPOULOU-STAMATI *et al.*, 2016).

Um grande exemplo desta ação altamente tóxica de pesticidas a seres humanos é o caso de exposição a compostos organofosforados como os pesticidas Clorpirifós, Parathion, Malathion, Diazinon, etc. Estes compostos têm sua entrada no corpo humano através do sistema respiratório, pela pele, ou pela ingestão de alimentos ou líquidos contendo resíduos de organofosforados. Uma vez dentro do organismo, estas substâncias são capazes de inibir a ação da enzima acetilcolinesterase na decomposição de acetilcolina (um neurotransmissor responsável pela transmissão de impulsos nervosos à células musculares) em ácido acético e colina, causando assim a sua acumulação e conseqüentemente a estimulação excessiva de nervos e músculos (CHAWLA *et al.*, 2018; SURATMAN; EDWARDS; BABINA, 2015). Alguns destes compostos organofosforados, anteriormente utilizados como inseticidas e fungicidas, foram utilizados no século XX como armas em guerras como a Primeira Guerra

Mundial, agindo como “agentes nervosos”, como as famosas armas químicas Sarin, Soman e Tabun.

1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS

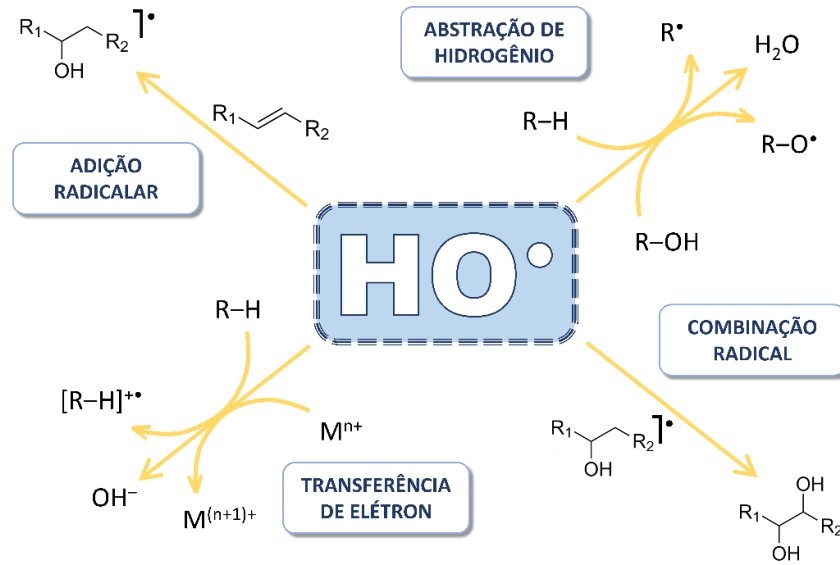
Considerando as contaminações por pesticidas, de solo e principalmente de recursos hídricos, diferentes formas de remediação são aplicadas, dado que grande parte destes compostos apresentam grande estabilidade nas diferentes matrizes e não são suscetíveis à degradação por fatores ambientais (AKERDI; BAHRAMI, 2019; ZHANG, D. *et al.*, 2019). Os métodos convencionais empregados em processos de remediação, como os empregados em estações de tratamento de água e esgoto por exemplo, são classificados principalmente em métodos físico-químicos, bioquímicos e/ou biológicos, são aplicados *in situ* ou *ex situ*, e seguem de forma geral três metodologias principais: transformação/mineralização (*e. g.* biodegradação e cloração), sequestro/imobilização (*e. g.* processos de sorção) e extração (YE *et al.*, 2017; ZHANG, T. *et al.*, 2019).

Dos processos convencionais empregados, alguns fatores importantes são limitantes em sua aplicabilidade, como a falta de eficácia em larga escala de alguns métodos, o que ocasiona um alto consumo de energia e reagentes e necessidade de instrumentação onerosa; verifica-se ainda inefetividade na remoção de diversos compostos, seja por estes apresentarem alta complexidade ou alta massa molecular; presença destes compostos em baixas concentrações no meio contaminado; possível formação de produtos de maior toxicidade que os compostos originais, etc. (AKERDI; BAHRAMI, 2019; BHASKAR REDDY *et al.*, 2017; CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Outra limitação importante é observada, como o simples fato de que plantas de tratamento não são originalmente desenvolvidas para a remoção deste tipo de contaminantes, sendo mais eficientes na descontaminação de macropoluentes, como minerais, sólidos suspensos, microrganismos, etc. (DIAS *et al.*, 2021). Adicionalmente, muitos destes compostos são hidrofóbicos, tornando métodos que dependem de lavagem ou extração aquosa ineficazes (ZHANG, T. *et al.*, 2019). Desta forma, contaminantes orgânicos como os pesticidas passam pelos sistemas de tratamento e retornam para o meio ambiente inalterados. Dada a ineficiência de certos métodos, além do saneamento precário em países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, faz-se necessário novas pesquisas e desenvolvimento de formas e

métodos de descontaminação de pesticidas, seja como método complementar aos sistemas convencionais ou de aplicação isolada.

Nos últimos anos o conjunto de processos químicos e físico-químicos intitulado de Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se apresentado como excelente alternativa no tratamento de uma vasta gama de compostos orgânicos de diferentes classes, geralmente estes sendo refratários e de baixa biodegradabilidade em ambientes aquáticos. Dentre os mais variados tipos de sistemas de POA, temos os que fazem uso de oxidação direta (H_2O_2 , O_3 , ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_5^- , etc.), sistemas fotoquímicos (luz UV, visível ou IV), sonoquímicos (cavitação acústica) e eletroquímicos, podem ser catalíticos homogêneos (catalizados por M^{n+}) ou heterogêneos (uso de semicondutores, M^0 e hidróxidos duplos lamelares), dentre outros tipos menos comuns e suas mais diversas combinações possíveis (ANI *et al.*, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2022). Em comum entre os sistemas, tem-se a geração de espécies altamente reativas (geralmente espécies oxigenadas), como os radicais hidroxila (HO^\bullet), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), hidroperoxila (HO_2^\bullet), $^1\text{O}_2$, dentre outros. Dos radicais citados, OH^\bullet é o maior responsável pela mineralização de contaminantes orgânicos verificados em POA, graças a sua baixa seletividade e rápida reação com os alvos moleculares, além de seu alto potencial de oxidação ($E^\circ_{(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet)} \approx 2,8 \text{ V vs EPH}$); alguns dos seus modos de ação estão apresentados na Figura 2 (BARTOLOMEU *et al.*, 2018; CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). Com isso, os POA se apresentam vantajosos e mais versáteis quando comparados a tratamentos convencionais, possibilitando aplicação à temperatura e pressão ambiente, baixo consumo de reagentes e por serem ambientalmente amigáveis (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019).

Figura 2 – Exemplos das principais reações envolvendo radicais hidroxila.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A fotocatalise heterogênea, principalmente com o emprego de semicondutores, tem recebido grande atenção no decorrer das últimas décadas, tendo grande expansão e aplicação em trabalhos envolvendo geração de energia e no contexto ambiental (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Tal atenção voltada aos semicondutores se deu, principalmente, a partir do trabalho de Fujishima e Honda de 1972, quando os autores evidenciaram a geração de H_2 por decomposição fotoeletroquímica de moléculas de água em eletrodos de TiO_2 (FUJISHIMA; HONDA, 1972), e da primeira publicação envolvendo fotocatalise heterogênea e a degradação de contaminantes orgânicos por Carey, Lawrence e Tosine em 1976 (CAREY; LAWRENCE; TOSINE, 1976). Desde então, semicondutores como TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , dentre outros materiais não-óxidos (calcogenetos, nitretos, fosfetos, haletos e hipohalitos) (ANI *et al.*, 2018; GRANONE *et al.*, 2018) destacam-se na despoluição de águas residuais e purificação de água potável, sendo ainda empregados na redução de contaminantes inorgânicos como metais pesados, utilizados na produção de energia em sistemas fotovoltaicos, despoluição de ar contendo poluentes voláteis e material particulado, e na produção de hidrogênio (FRIEDMANN *et al.*, 2016; GRANONE *et al.*, 2018; LI, R. *et al.*, 2010).

1.3 FOTOCATÁLISE HETERÔGENEA

De modo geral, processos fotocatalíticos heterogêneos ocorrem em diferentes meios, como em fase gasosa, em meio orgânico ou aquoso, seguindo, de forma resumida, os seguintes passos: transferência de reagentes do meio para a superfície do catalisador; adsorção e reação do reagente e a dessorção dos produtos (HERRMANN, 1999). Conforme a Equação 1, o semicondutor é ativado por uma fonte de energia externa energeticamente igual ou superior ao *gap* de energia do material (E_{gap}), comumente radiação luminosa na região do UV, e com isso elétrons da banda de valência (BV) são excitados para a banda de condução (BC), formando regiões carregadas negativamente (e^-_{BC}) e positivamente pela deficiência de elétrons (denominada de lacuna, vacância ou buraco; h^+_{BV}) (ANI *et al.*, 2018; KHAN; PATHAK, 2020). Pensando-se em reações envolvendo compostos orgânicos, temos que os pares e^-/h^+ fotogerados serão responsáveis por reações de oxidação/redução diretamente com o composto alvo adsorvido na superfície do catalisador (Equações 2 e 3), ou ainda pela geração de espécies altamente reativas no meio a partir de espécies como O_2 , OH^- e H_2O , sendo estas as mais importantes na degradação de poluentes (Equações 4-10) (GRANONE *et al.*, 2018; KHAN; PATHAK, 2020; LI *et al.*, 2017; WANG; WANG, 2020). A Figura 3 exemplifica, de forma simplificada, o mecanismo de ativação de semicondutores e formação de espécies reativas para a degradação de compostos orgânicos.

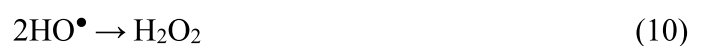
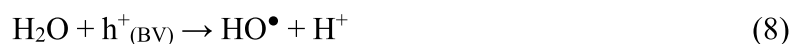
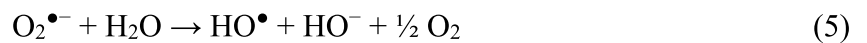
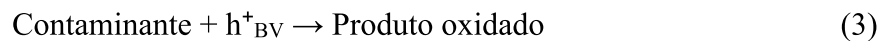
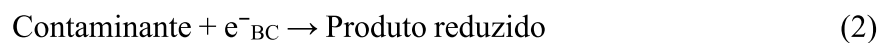
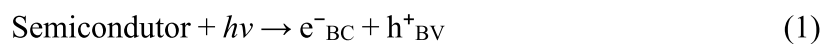
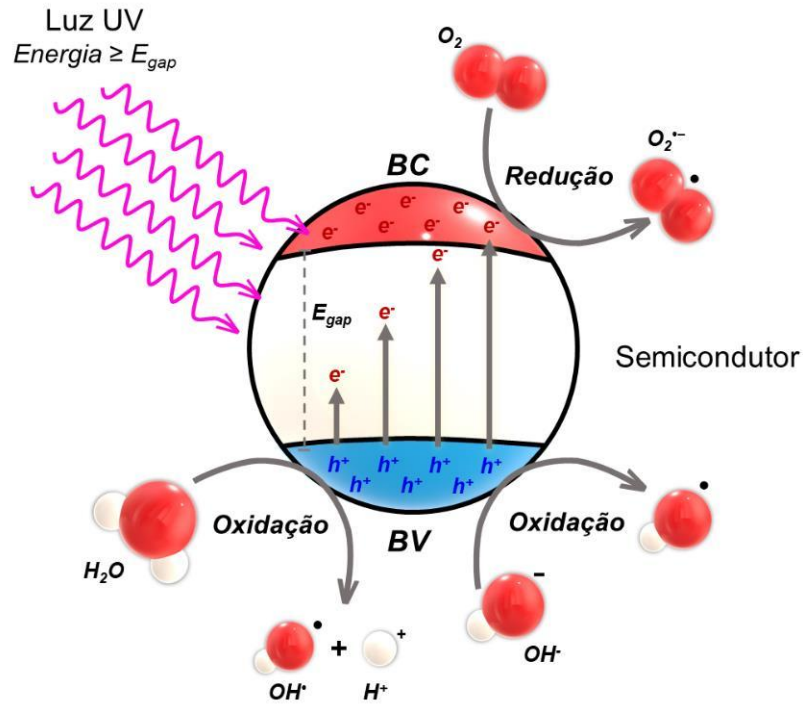


Figura 3 – Mecanismo de ativação de semicondutores e geração de radicais.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA *et al.*, 2022).

O uso fotocatalítico de semicondutores, apesar de promissor em diversas aplicações e extremamente explorado desde a década de 1970, apresenta algumas limitações. Estes materiais geralmente apresentam altos valores de energia de *gap* de banda, comumente necessitando de radiação excitante na região do ultravioleta para sua ativação, além de baixa absorção de fótons na região visível do espectro eletromagnético (estimada entre 3 e 5% para TiO_2) (BUENO *et al.*, 2019; PARVATHI *et al.*, 2019), dificultando sua aplicação em processos com luz visível como energia de excitação. Após ativados, rápida recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados e liberação de calor para o sistema são observadas, além de alguns casos específicos de fotoinstabilidade e possível fotocorrosão e/ou dissolução dos materiais em meios fortemente ácidos (mais comumente observado para TiO_2 e ZnO) (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2020; ANI *et al.*, 2018). Tais observações apresentadas sugerem fortes limitações com relação à aplicação destes materiais em processos fotocatalíticos.

Devido as importantes limitações apresentadas, fazem-se necessários estudos visando a modificações destes materiais a fim de conferir a eles maior estabilidade, além de possibilitar sua ativação por processos menos energéticos como fótons na região do visível. Estudos

recentes apontam que a modificação de semicondutores com nanopartículas metálicas plasmônicas (NP), fabricadas a partir de metais de cunhagem como Ag, Au e Cu, pode proporcionar tais vantagens, especialmente possibilitando uso de radiação visível como a luz solar, uma importante fonte energética dado sua alta taxa de incidência sobre a superfície terrestre (aproximadamente $4,3 \times 10^{20} \text{ J h}^{-1}$) (CONNELLY; IDRIS, 2012; FRIEDMANN *et al.*, 2016). Uma explicação mais detalhada sobre o emprego de nanopartículas metálicas será apresentada na seguinte seção.

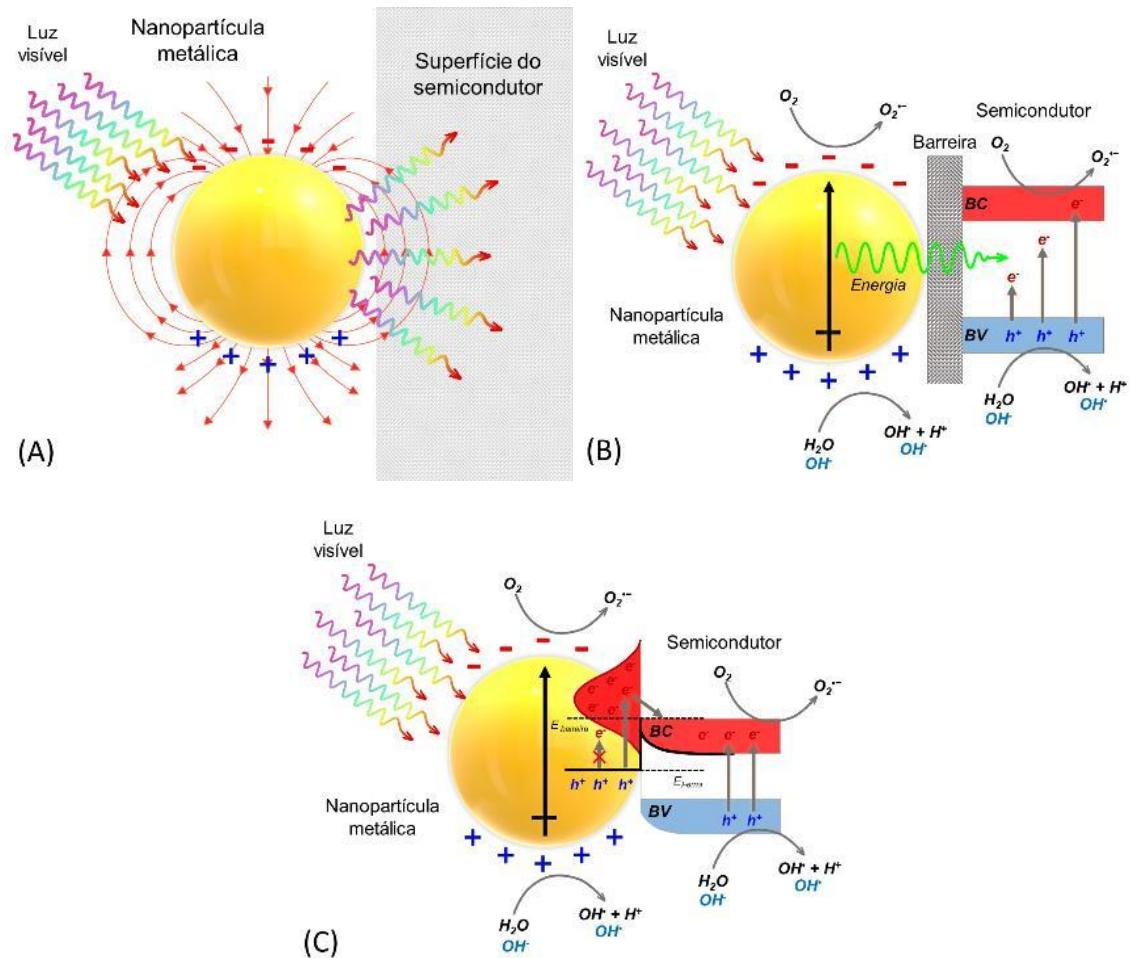
1.4 FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA

A absorção e conversão eficiente de fótons na região do visível em energia química por semicondutores, e não só de luz UV, tem sido um campo bastante estudado nos últimos anos devido a questões econômicas como consumo de energia, e a crescente necessidade de processos ambientalmente amigáveis. O emprego de materiais nanoestruturados plasmônicos, fabricados com metais de cunhagem como Ag, Au e Cu, em sinergia a semicondutores, pode possibilitar tal aplicação, principalmente por estes apresentarem fenômeno conhecido com ressonância de plasmon de superfície localizado – LSPR (do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*) na região do visível (CALISKAN *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2019). A ocorrência deste fenômeno na região do visível significa que estes materiais apresentam forte interação (absorção e espalhamento) com fótons dessa região. Este fenômeno ocorre quando a radiação incidente entra em ressonância com a oscilação coletiva dos elétrons livres na interface entre a superfície metálica e o meio dielétrico. Decorrente da excitação dos elétrons e oscilação coerente deles, o campo elétrico incidente induz então um dipolo elétrico oscilante no sistema (devido à oscilação do campo elétrico incidente), deslocalizando os elétrons em relação aos núcleos positivos do material (FAN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2013). O termo “localizado” se refere às oscilações eletrônicas não serem propagantes, estando confinadas num espaço tridimensional nanométrico finito e muito menor que o comprimento de onda da radiação (PILOT *et al.*, 2019).

Pensando-se no funcionamento de catalisadores plasmônicos, são reportados em literatura alguns mecanismos que explicam a intensificação de atividade de semicondutores por sinergia às NP, e os três mais discutidos serão apresentados a seguir. O primeiro dos mecanismos, o de menor complexidade, diz respeito ao espalhamento geométrico de luz (ou

espalhamento de campo distante) pelas partículas via processo de absorção/reemissão, sendo essa uma das formas de decaimento do estado de alta energia gerado na partícula após ressonância com a radiação incidida. O espalhamento pela superfície, característico de partículas grandes, atua como um guia de ondas, focalizando mais fótons incidentes em direção à superfície do semicondutor, conseqüentemente intensificando a quantidade de fótons visíveis incidentes no catalisador (conhecido como efeito guia de onda ou efeito antena; Figura 4A) (FAN *et al.*, 2016; MOROZ *et al.*, 2017; NEGRÍN-MONTECELO *et al.*, 2018). O segundo mecanismo apresenta a transferência de energia entre os dois materiais induzido pelo fenômeno LSPR inerente das NP metálicas (Figura 4B). Esta transferência de energia ocorre graças ao mesmo mecanismo eletromagnético responsável por boa parte da intensificação de sinal Raman verificado na técnica SERS (KONG *et al.*, 2019; MOROZ *et al.*, 2017); após a excitação do metal e confinamento/intensificação do campo elétrico em sua superfície, energia é transferida para o semicondutor na sua vizinhança. A transferência tem sua eficiência aumentada quando existe, ainda que pequena, sobreposição das regiões onde ambos os materiais apresentam absorção, mesmo em comprimentos de onda de baixa eficiência por parte do semicondutor, como no caso do visível (CALISKAN *et al.*, 2020; LI; LOU; LI, 2021). O último dos mecanismos, de transferência de elétrons de alta energia (ou *hot* elétrons; Figura 4C), ocorre quando elétrons de condução do metal são excitados a energias maiores que o nível de Fermi do material, sendo então transportados até a interface metal-semicondutor. Se estes elétrons tiverem energia suficiente para transpor a barreira Schottky na interface entre os materiais, este é então transferido para a banda de condução do semicondutor (BLANDRE *et al.*, 2018; NEGRÍN-MONTECELO *et al.*, 2018; TAN *et al.*, 2017). O terceiro mecanismo apresentado pode ser dividido ainda em dois processos: o indireto, onde o par e^-/h^+ é fotogerado na NP e na sequência e^- é transferido para a BC do semicondutor; ou direto, onde elétrons são excitados diretamente para BC do semicondutor, conseqüentemente formando h^+ na nanopartícula metálica (RATCHFORD, 2019).

Figura 4 – Mecanismos de intensificação de fotocatalisadores plasmônicos: (A) espalhamento de fótons, (B) transferência de energia induzida por plasmon e (C) injeção de hot elétrons.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA *et al.*, 2022).

O efeito sinérgico entre estas nanoestruturas metálicas e semicondutores pode proporcionar ainda outras vantagens, como uma diminuição da velocidade de recombinação dos pares e^-/h^+ e minimização de defeitos superficiais do semicondutor, conferir a intensificação de reações com aceptores de elétrons como oxigênio diatômico dissolvido no meio reacional para a geração de radicais redutores como radicais superóxido, além de maior estabilidade às próprias NP, uma vez que semicondutores (estruturas em muitos dos casos em escalas micrométricas) atuam como suporte para as NP, impedindo sua termodinamicamente favorável tendência de NP de se agregarem (EL-NAGGAR; WASSEL; SHOUER, 2021; FRANK *et al.*, 2010; ISMAIL; BAHNEMANN, 2011; KAUSHIK; MOORES, 2016; MONDAL; SHARMA, 2016; PARVATHI *et al.*, 2019; SARINA; WACLAWIK; ZHU, 2013).

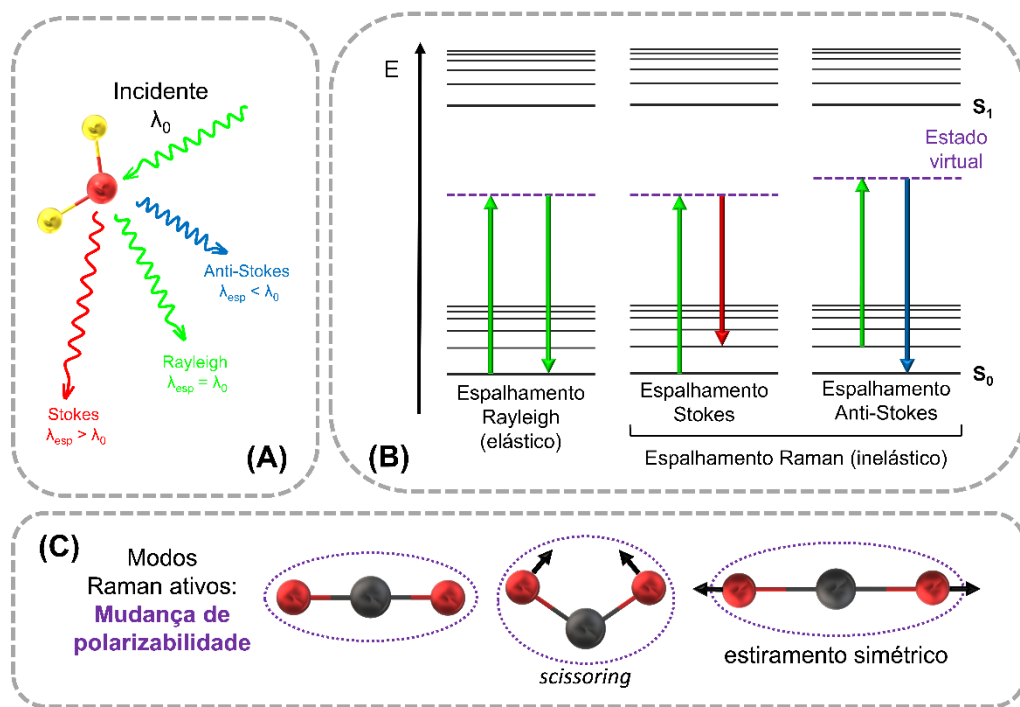
A eficiente sinergia entre semicondutores e NP têm mostrado sua grande versatilidade nos últimos anos, como mostrado a seguir em um breve resumo de trabalhos recentes que envolvem o uso de TiO₂ em sinergia às nanopartículas metálicas: redução catalítica de CO₂ a CH₄ por TiO₂ hidrogenado modificado com NP *core@shell* Au-Pd (ZIARATI *et al.*, 2020), *core@shell* Ag@TiO₂ (HONG *et al.*, 2019), nanofibras de TiO₂ decoradas com NP de Au e Pt (ZHANG *et al.*, 2013); fotodegradação de azul de metileno por nanotubos de Cu₂O/TiO₂ modificado com Cu (REKEB *et al.*, 2019), de rodamina B por NP de Pd depositadas em nanobastões de TiO₂; fotodecomposição de paraoxon com NP de Pd em TiO₂ (KEIHAN *et al.*, 2017); construção de célula fotovoltaica de Au-WO₃-TiO₂ (KARBALAEI AKBARI *et al.*, 2018); ação bactericida de nanotubo de TiO₂ recoberto com Au (WANG *et al.*, 2016); sensoriamento de gases a altas temperaturas com NP de Au depositadas em filme fino de TiO₂ (OHODNICKI *et al.*, 2012); construção de superfície autolimpante de filmes finos de TiO₂ decoradas com NP de Au (PEETERS *et al.*, 2020); produção de H₂ por NP bimetálicas Ag-Pd decoradas em TiO₂ (NADEEM *et al.*, 2017); acoplamento fotocatalítico de aminas por nanofibras de TiO₂ decorado com nanobastões de Au (XIAO *et al.*, 2020), oxidação seletiva de metanol (COLMENARES *et al.*, 2015), dentre outras diversas aplicações.

1.5 ESPECTROSCOPIAS RAMAN E SERS

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia vibracional baseada no chamado efeito Raman que, de forma resumida, diz respeito ao espalhamento inelástico de fótons (Figura 5A) por uma amostra, tendo esta sido prevista teoricamente e pela primeira vez observada experimentalmente na década de 1930 (HESS, 2021). O fenômeno citado, descoberto pelo físico indiano laureado com o prêmio Nobel Chandrasekhara V. Raman, explica a variação do comprimento de onda de fótons espalhados, λ_{esp} , por uma amostra em relação ao comprimento de onda, λ_0 , da radiação incidente, propriedade esta dependente da estrutura química do material estudado (DAS; AGRAWAL, 2011). Nas últimas décadas, principalmente após a invenção do laser (que representou um grande ganho de sensibilidade para a técnica), esta tem sido extensivamente empregada, mostrando sua versatilidade. Esta espectroscopia pode ser aplicada desde condições ambientes de temperatura e pressão até em sistema de ambiente controlado, demanda pouca quantidade de amostra e é aplicada com pouco ou nenhum preparo de amostra, na maioria dos casos, não destrutiva e não invasiva, não perturbando as

características intrínsecas da amostra (JORIO; SAITO, 2021; NIKLAS; WACKERBARTH; CTISTIS, 2021).

Figura 5 – (A) Tipos de espalhamentos de luz por moléculas; (B) diagrama de energia para os espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes; (C) Exemplo de mudança de polarizabilidade em modos Raman ativos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Pensando-se no funcionamento da técnica, temos que uma dada espécie química, após ser incidida por uma de radiação monocromática, pode ter sua polarizabilidade modificada (distorção de uma nuvem eletrônica em resposta ao um campo elétrico aplicado; Figura 5C), causada pela excitação de modos vibracionais com energia diferente da luz incidente e consequente espalhamento inelástico de fótons (Stokes e anti-Stokes; Figura 5B). O espalhamento inelástico Raman é um fenômeno de baixa ocorrência, sendo de 10^6 – 10^8 vezes menos frequente quando comparado à observação de espalhamentos elásticos (ou espalhamentos Rayleigh; Figura 5B) (KURAMOCHI; TAHARA, 2021; MOSCA *et al.*, 2021). A intensidade de radiação espalhada I é extremamente dependente da mudança de polarizabilidade mencionada, como apresentado pela Equação 11:

$$I \propto I_0 \nu^4 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (11)$$

onde I_0 e ν são a intensidade e frequência de radiação incidente, N o número de moléculas em um determinado estado, α a polarizabilidade, e Q a amplitude da coordenada vibracional (ORLANDO *et al.*, 2021). O espalhamento inelástico da radiação por um dado material pode ser melhor explicado pela excitação para um estado virtual de mais alta energia e seu decaimento (espalhamento de fóton), ocorrendo a transição na molécula para um estado vibracional diferente do inicial. Para o caso de decaimento para estado vibracional mais energético que o inicial, temos o denominado espalhamento Stokes, e para estado menos energético que o original, espalhamento anti-Stokes, sendo em ambos os casos a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado igual à energia da oscilação excitada na amostra estudada (KOŁAŁTAJ; KRAJCZEWSKI; KUDELSKI, 2020; KUDELSKI, 2008).

Com base em dados largamente reportados em literatura, temos que a espectroscopia Raman se mostra como uma poderosa técnica de caracterização de diferentes materiais, sendo de grande utilidade na química ou áreas correlatas. Dada sua versatilidade, é utilizada na análise de amostras simples ou misturas complexas de analitos ou em meio complexos, desde amostras ambientais, como análises *in situ* com equipamentos portáteis, à amostras biológicas e na caracterização em ciência de materiais. Esta técnica provê a estrutura molecular, uma impressão digital da amostra, além de possibilitar o monitoramento de reações e experimentos como, por exemplo, na verificação de mudança conformacional da molécula alvo (MOSCA *et al.*, 2021; MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2007; PILOT *et al.*, 2019).

A chamada espectroscopia de espalhamento Raman intensificada por superfície – SERS (do inglês *Surface-enhanced Raman Scattering*), em combinação à análises não destrutivas e impressões digitais vibracionais únicas decorrentes da espectroscopia Raman, tem se tornado nas últimas décadas uma das técnicas espectroscópicas mais empregadas na caracterização, detecção e identificação de diversas espécies químicas (EL-ZAHRY *et al.*, 2015). Esta espectroscopia, uma poderosa extensão da espectroscopia de espalhamento Raman, teve seu início também em trabalhos eletroquímicos, similar ao início da fotocatalise heterogênea com semicondutores, principalmente a partir do trabalho de Fleischmann e colaboradores, que estudavam moléculas adsorvidas em eletrodos por espectroscopia Raman (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). Em seu estudo os autores identificaram grande intensificação do sinal Raman de moléculas de piridina adsorvidas em eletrodos de Ag, ao qual

atribuíram como consequência do aumento de rugosidade e área superficial após ciclos de oxirredução em eletrólito KCl. No entanto, a intensificação verificada (da ordem de 10^6) não poderia ser explicada apenas pelo aumento de área, o que posteriormente foi comprovado principalmente e inicialmente pelos trabalhos de Jeanmaire e Van Duyne, com a proposta de forte intensificação de campo elétrico na superfície metálica, e de Albrecht e Creighton, com hipótese de complexação do analito na superfície metálica, ambas as propostas estando corretas e sendo complementares com relação ao que anos depois seria conhecido como efeito SERS (ALBRECHT; CREIGHTON, 1977; JEANMAIRE; VAN DUYNÉ, 1977).

A hipótese levantada por Albrecht e Creighton, de formação de um complexo entre o analito analisado e a superfície metálica nanoestruturada, ficou conhecida posteriormente como mecanismo químico (ou mecanismo de transferência de carga), sendo este menos relevante (responsável por uma menor parcela) dentro do efeito de intensificação Raman quando comparado à intensificação de campo elétrico proposta (PILOT *et al.*, 2019). O mecanismo químico, principalmente, pode ser explicado em termo de dois processos distintos: (I) a mudança de polarizabilidade e dos modos vibracionais da molécula decorrente da formação de um novo sistema químico (complexo de superfície), e a citada (II) transferência de carga ocorrida com a ressonância da radiação incidente com os novos estados eletrônicos formados após quimissorção da molécula na superfície (KOŁATAJ; KRAJCZEWSKI; KUDELSKI, 2020; TRIVEDI; BARROW; SCHATZ, 2020; VALLEY *et al.*, 2013). Pensando nos novos estados formados (e a transferência de carga), quando o nível de Fermi do metal possui energia intermediária à energia do HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), o novo estado atuará como estado intermediário no espalhamento Raman, possibilitando assim dois tipos de transferência de carga: transferência de elétrons de orbital doador do metal (abaixo de seu nível de Fermi) para o LUMO da molécula, ou transferência do HOMO da molécula para estados receptores do metal (acima de seu nível de Fermi) (XIA *et al.*, 2014).

Por outro lado, o mecanismo de intensificação do campo elétrico na superfície de substratos metálicos nanoestruturados proposto por Jeanmaire e Van Duyne, é dito como o maior responsável pela intensificação do sinal Raman observada por Fleischmann e colaboradores. O chamado mecanismo eletromagnético é dependente da ressonância de plasmon de superfície localizado com a radiação incidente, formação do dipolo elétrico oscilante e intensificação do campo elétrico local (introduzido no primeiro parágrafo da seção 1.4). Considerando-se uma partícula metálica esférica (com dimensões nanométricas), o campo

elétrico local E_{local} (próximo à superfície) é uma somatória do campo elétrico E_0 da radiação incidente e o campo elétrico gerado a partir do fenômeno de ressonância de plasmon localizado e seu decaimento radiativo (espalhamento de fótons), como apresentado na Equação 12 a seguir

$$\vec{E}_{\text{local}}(r) = E_0 \vec{x} - \alpha E_0 \left[\frac{\vec{x}}{r^3} - \frac{3x}{r^5} (x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}) \right] \quad (12)$$

onde α é a polarizabilidade do metal, r a distância radial, e x, y, z as coordenadas cartesianas (e $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ seus respectivos vetores unitários) (KOŁAŁATAJ; KRAJCZEWSKI; KUDELSKI, 2020). Um fator importante na intensificação do campo elétrico próximo à superfície é a agregação das nanopartículas metálicas e a formação dos chamados *hot spots*, regiões entre duas ou mais nanopartículas onde os as maiores intensificações do campo elétrico local são observadas (maiores até que E_{local} do respectivo monômero). Este efeito de intensificação é decorrente do chamado acoplamento plasmônico entre as diferentes partículas do sistema, efeito de excitação mútua de uma partícula nas partículas vizinhas quando o campo elétrico incidente é polarizado paralelamente ao eixo interpartícula, dependente este de parâmetros como o tamanho das partículas e a distância entre elas (geralmente distância menor que o raio da partícula) (PILOT *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020). O campo elétrico local pode ainda ser descrito como dependente do momento de dipolo gerado na superfície metálica nanoestruturada pela radiação incidente (Equação 13):

$$\vec{E}_{\text{loc}}(r) = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n}\cdot\vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (13)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ϵ_m a constante dielétrica do meio, \vec{n} o vetor unitário normal à superfície, e \vec{p} o vetor momento de dipolo. As duas equações apresentadas mostram que o campo local intensificado, para monômeros ou agregados, é extremamente dependente da distância da superfície, decaindo com um fator de r^{-3} , geralmente distâncias da superfície de poucos nanômetros e não maior que o comprimento de onda da radiação excitante (AMENDOLA *et al.*, 2017; WEI; HOSSEIN ABTAHI; VIKESLAND, 2015).

De modo geral, a espectroscopia SERS, aliada a substrato metálicos nanoestruturados nos seus mais diversos arranjos provê, além das características e vantagens provenientes da espectroscopia Raman, análises mais rápidas e sensíveis, permitindo em alguns casos a detecção de uma única molécula ou monitoramento de produtos e intermediários de reação (DOWGIALLO; GUENTHER, 2019; LE RU; ETCHEGOIN, 2012; YUE; YE; XU, 2019). O melhor entendimento do funcionamento da técnica nas últimas décadas tem possibilitado seu uso tanto na caracterização de diferentes amostras, com sua alta especificidade molecular, como uma ferramenta analítica com baixos limites de detecção, sendo cada vez mais aplicada na área de química ambiental. Pensando na análise de pesticidas e monitoramento de reações de mineralização, em literatura são reportados poucos trabalhos demonstrando o potencial da espectroscopia SERS na caracterização de produtos de degradação de pesticidas, sendo mais comum na caracterização de fármacos e corantes. Alguns poucos artigos mostram a decomposição de pesticidas, como os citados a seguir: Muniz-Miranda apresenta a redução de *p*-nitrofenol (principal produto de degradação do inseticida paraoxon) em *p*-aminofenol (MUNIZ-MIRANDA, 2014); a identificação de seis produtos de degradação de tiaclopride após procedimento foto-Fenton por Zhong e colaboradores (ZHONG *et al.*, 2020); monitoramento SERS da desfosforilação de pesticidas organofosforados como paraoxon (FONSACA *et al.*, 2017); degradação abiótica de atrazina e prometrina e consequente verificação por espectroscopia SERS da polimerização de triazinas (RUBIRA *et al.*, 2020); dealquilação e hidroxilação de atrazina após interação com substâncias húmicas (ZANASI *et al.*, 2021).

Dentre os poucos trabalhos encontrados, poucas alterações na estrutura de pesticidas são reportadas, carecendo de trabalhos que demonstrem a mineralização completa como ocorre por exemplo após a aplicação de POA, com a caracterização e apresentação de possíveis produtos e intermediários reacionais.

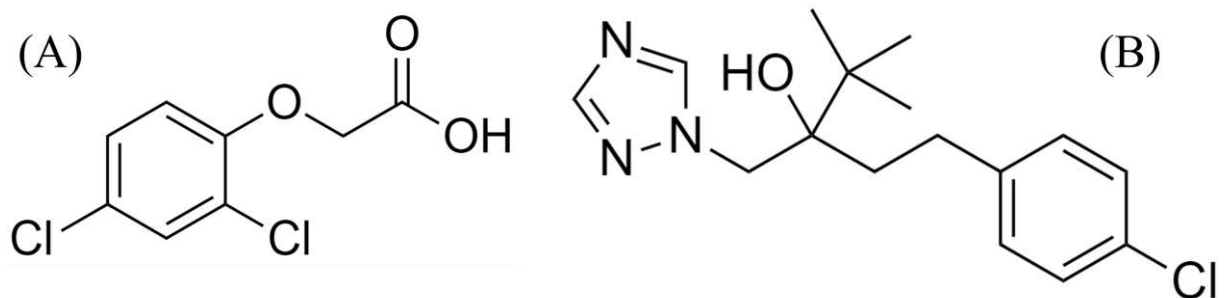
2 OBJETIVOS

Os objetivos pretendidos no presente trabalho estão divididos em objetivos gerais e objetivos específicos, como apresentado nas seções 2.1 e 2.2 a seguir.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar, caracterizar e aplicar fotocatalisador plasmônico baseado em nanopartículas de prata e semicondutor dióxido de titânio na degradação fotocatalítica de 2,4-D e Tebuconazole (TEB) (Figura 6 A e B) irradiado por luz visível e UV-A e monitorar os experimentos por Espectroscopia de espalhamento Raman Intensificada por Superfície.

Figura 6 – Estrutura química dos pesticidas estudados: (A) 2,4-D e (B) TEB.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas esféricas de prata
- Sintetizar catalisador híbrido plasmônico baseado em nanopartículas de prata e semicondutor TiO₂;
- Caracterizar as nanopartículas metálicas, o semicondutor comercial TiO₂ e o catalisador sintetizado pelas técnicas espectroscópicas UV-VIS (absorção e/ou reflectância difusa) e de espalhamento Raman, técnica de Espalhamento Dinâmico

de Luz para análises de tamanho de partícula e potencial- ζ , difração de raios X por policristais, e microscopia eletrônica de varredura;

- d) Aplicar o catalisador plasmônico híbrido na fotodegradação por luz visível ou UV-A dos pesticidas propostos;
- e) Monitorar os procedimentos de fotodegradação pelas técnicas espectroscópicas UV-VIS e SERS.

3 METODOLOGIA

A metodologia empregada em todos os experimentos bem como os reagentes, materiais e instrumentos utilizadas no decorrer do projeto serão apresentadas nas seguintes sessões.

3.1 REAGENTES

Neste projeto foram empregados os seguintes reagentes: nitrato de prata 99,99% (AgNO_3 ; Sigma-Aldrich), boroidreto de sódio $\geq 99\%$ (NaBH_4 ; Sigma-Aldrich), dióxido de titânio anatase 99,7% (TiO_2 ; Sigma-Aldrich); ácido clorídrico 36,5–38% (HCl , Dinâmica); ácido nítrico 65% (HNO_3 ; Synth); ácido sulfúrico 95–98% (H_2SO_4 ; Vetec); hidróxido de sódio 97% (NaOH ; Vetec); hidróxido de potássio 85% (KOH , Synth); corante cristal violeta $\geq 90\%$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$, Sigma-Alcrich); ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) $\geq 95\%$ ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$, Sigma-Aldrich) e 1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-3-pentanol (Tebuconazole, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$, Sigma-Aldrich).

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Nas seguintes subseções serão apresentadas as técnicas e modelos de equipamentos utilizados no decorrer do desenvolvimento do projeto.

3.2.1 Espectroscopia eletrônica de absorção UV–VIS

Espectrômetro Ocean-Optics USB2000 com resolução de 1,0 nm foi utilizado para obtenção tanto dos espectros de absorção UV–VIS, empregando cubeta de quartzo de 0,5 ou 1,0 cm de caminho óptico, como dos espectros de reflectância difusa das amostras sólidas, onde empregou-se padrão de BaSO_4 como branco de análise.

3.2.2 Análise de espalhamento dinâmico de luz

Equipamento de espalhamento dinâmico de luz – DLS (do inglês, *Dynamic Light Scattering*) Malvern Zetasizer modelo Nano ZS90 foi empregando tanto para medidas de diâmetro hidrodinâmico e como de potencial- ζ dos materiais, operando com laser He-Ne de

comprimento de onda 632,8 nm e detecção à 90° (medidas de tamanho hidrodinâmico) e 173° (medidas de potencial- ζ).

3.2.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

As análises Raman foram realizadas espectrômetro dispersivo Bruker modelo SENTERRA acoplado à microscópio Olympus e detector CCD com refrigeração termoelétrica; foram avaliadas linhas laser com comprimentos de onda de emissão de 632,8 e 785 nm. Empregou-se principalmente lentes objetivas de 50× ou 100× de magnificação, operando com mínima potência do laser possível, a fim de minimizar a indução de reações e a degradação não controlada das amostras em questão. Para obtenção dos espectros SERS foram utilizadas potências da radiação incidente entre 0,2 e 5,0 mW, e tempos de integração de no máximo 25s.

3.2.4 Difração de raios X por policristais (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em difratômetro modelo D8 Advance Bruker equipado com fonte de radiação de tubo de cobre (linha $K\alpha$: 1,5418 Å) sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os dados foram coletados na faixa de 20 a 80° (2θ) com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 1,0 s.

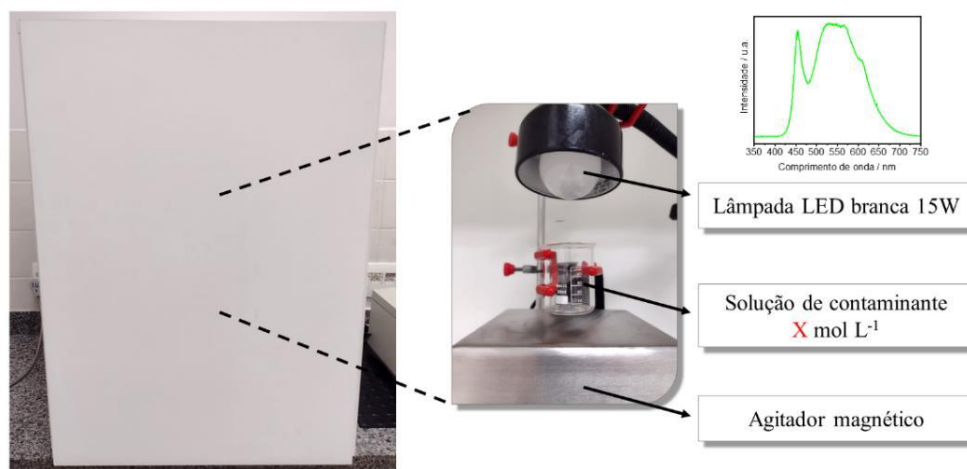
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva

Medidas micrográficas e de composição química foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tescan modelo Vega 3 SBU, equipado com microanalisador de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) Bruker. As análises foram realizadas em parceria com o professor Lecino Caldeira, departamento de metalurgia do IFET Sudeste – MG, *campus* Juiz de Fora.

3.2.6 Fotorreator

Os procedimentos de fotodegradação estudados foram realizados em reator *labmade*, como mostrado na Figura 7 a seguir. O fotorreator é constituído de uma caixa de madeira contendo em seu interior um agitador magnético para a homogeneização da mistura reacional e uma lâmpada LED de luz branca de 15 W.

Figura 7 – Reator *labmade* empregado nos procedimentos de degradação fotocatalítica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Os espectros de emissão das lâmpadas utilizadas foram obtidos utilizando-se, de forma adaptada, espectrofluorímetro Ocean Optics modelo MCLS e detector Ocean Optics modelo USB 2000+, operando com fonte de luz LED multicanal e software em plataforma LabView.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

A descrição dos métodos sintéticos realizados, a caracterização dos nanomateriais e o processo de degradação dos pesticidas serão descritos nas seguintes sessões.

3.3.1 Síntese das nanopartículas de prata

A síntese das NP de prata, denominadas neste projeto de AgNP, foi realizada seguindo a metodologia apresentada por Creighton *et al.* (1979), onde os íons Ag^+ são reduzidos por NaBH_4 . Conforme a síntese original dos autores, em um balão de fundo redondo foi adicionado dado volume NaBH_4 $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, posicionando-se o balão em uma cuba de gelo previamente montado sobre um agitador magnético. Após o resfriamento da solução de NaBH_4 , sob agitação vigorosa, foi adicionada ao balão certo volume de solução de AgNO_3 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. O volume dos dois reagentes não foi especificado dado que o volume total da mistura ($\text{AgNO}_3 + \text{NaBH}_4$), bem como dos reagentes em separado, foi ajustado para cada um dos experimentos a ser realizado no projeto, de forma a minimizar a geração de resíduos. No entanto, a proporção em volume $V_{\text{AgNO}_3}:V_{\text{NaBH}_4}$ proposta na síntese original de Creighton, 1:3, foi sempre mantida. Estes colóides foram deixados em repouso até que atingissem a temperatura ambiente, sendo então

analisados pelas técnicas propostas. Neste projeto visava-se a síntese de NP com diâmetros próximos ou inferiores a 10 nm, para emprego na síntese do fotocatalisador, e de 50 a 100 nm para aplicação na espectroscopia SERS no monitoramento dos processos de degradação dos pesticidas. Com isso, foi proposta variação nas concentrações dos reagentes na síntese das nanopartículas estudadas (Tabela 1), de forma a alcançar tais tamanhos.

Tabela 1 – Concentrações dos reagentes empregados nas sínteses das AgNP.

| Síntese | [Ag ⁺] (10 ⁻³ mol L ⁻¹) | [BH ₄ ⁻] (10 ⁻³ mol L ⁻¹) |
|---------------------|--|---|
| Creighton (AgNPC) | 1,0 | 2,0 |
| Adaptação 1 (AgNP1) | 0,5 | 1,0 |
| Adaptação 2 (AgNP2) | 0,5 | 2,0 |
| Adaptação 3 (AgNP3) | 0,5 | 3,0 |
| Adaptação 4 (AgNP4) | 0,5 | 4,0 |
| Adaptação 5 (AgNP5) | 1,0 | 3,0 |
| Adaptação 6 (AgNP6) | 1,0 | 4,0 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.3.2 Síntese do fotocatalisador plasmônico

O fotocatalisador híbrido AgNP/TiO₂ foi sintetizado adaptando-se método adotado por Santos e colaboradores (SANTOS *et al.*, 2019). Como procedimento, 20 mL do coloide de AgNP anteriormente sintetizado foi adicionado a uma suspensão de 80,0 mL de TiO₂, sendo então a mistura levada a banho ultrassônico, onde foi mantida sob sonicação por 5 minutos. Após o tempo de sonicação, a suspensão foi transferida para banho ultratermostático, onde foi mantida por 60 minutos a uma temperatura de aproximadamente 60°C. Três diferentes concentrações de TiO₂ foram empregadas (20, 40 e 80 mmol L⁻¹) a fim de se obter catalisadores com três proporções molares Ag:TiO₂ distintas (1:320, 1:640 e 1:1280). Após a síntese, a suspensão obtida foi filtrada por filtração simples, lavada copiosamente com água deionizada, e então seca em estufa a vácuo. Os três materiais sintetizados foram nomeados de AT320, AT640 e AT1280, respectivamente.

3.3.3 Processo de fotodegradação dos pesticidas

Para o processo de fotodegradação dos pesticidas, 15,0 mL de solução do composto foi adicionado a um béquer e então, utilizando soluções de NaOH ou H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, ajustou-se o pH para o experimento; em seguida, posicionou-se o béquer no interior do reator, sobre o agitador magnético e aproximadamente 10 cm abaixo da lâmpada. Ao béquer foi adicionado catalisador para concentração final de 0,5 g L⁻¹, ligando-se a agitação na sequência. Anterior ao início da irradiação o sistema foi mantido sob agitação por 15 ou 30 minutos, dependendo do experimento, a fim de se obter uma maior adsorção do composto na superfície do catalisador. Durante o período de irradiação, alíquotas da reação foram tomadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo então centrifugadas (a 14000 rpm por 16 minutos) e submetidas a análise. Primeiramente os processos foram monitorados por espectroscopia UV–VIS a fim de se observar o decaimento da absorção de bandas características de cada contaminante e o tempo total de reação necessário para degradação máxima do composto original. Alíquotas seriam tomadas nos mesmos intervalos de tempo do monitoramento UV–VIS anterior para análise SERS. Nesta etapa, seguindo método de diluição sugerido por Darby e Le Ru (2014), volumes iguais de amostra e coloide de AgNP seriam misturados, e a nova mistura deixada em repouso por pelo menos 30 minutos para uma melhor adsorção dos analitos. Após este tempo, volume de 1,0 µL da mistura foi adicionado sobre folha de papel alumínio previamente limpa, a amostra seca em estufa a vácuo sem aquecimento, e então levadas a análise.

3.3.4 Cálculos teóricos

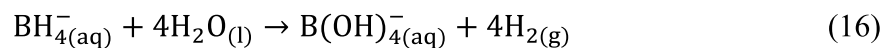
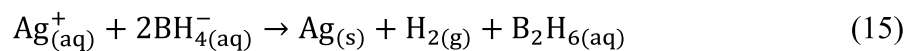
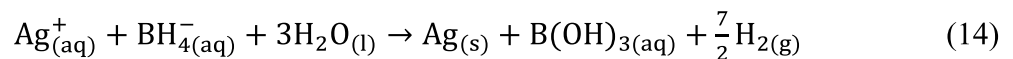
Espectros UV-VIS foram simulados em software Gaussian 09, Revisão D.01 (FRISCH *et al.*, 2016). Nos cálculos empregou-se Teoria do Funcional de Densidade – DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), com otimização de geometria ao nível de teoria B3LYP/6-31G, e realização de cálculos de energia em nível B3LYP/6-31+G(2df)// por abordagem *single point* (método TD-SCF) empregando-se modelo de solvatação aquosa IEFPCM (do inglês, *Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções a seguir serão apresentados os resultados obtidos no trabalho de mestrado desenvolvido até o momento da confecção deste documento.

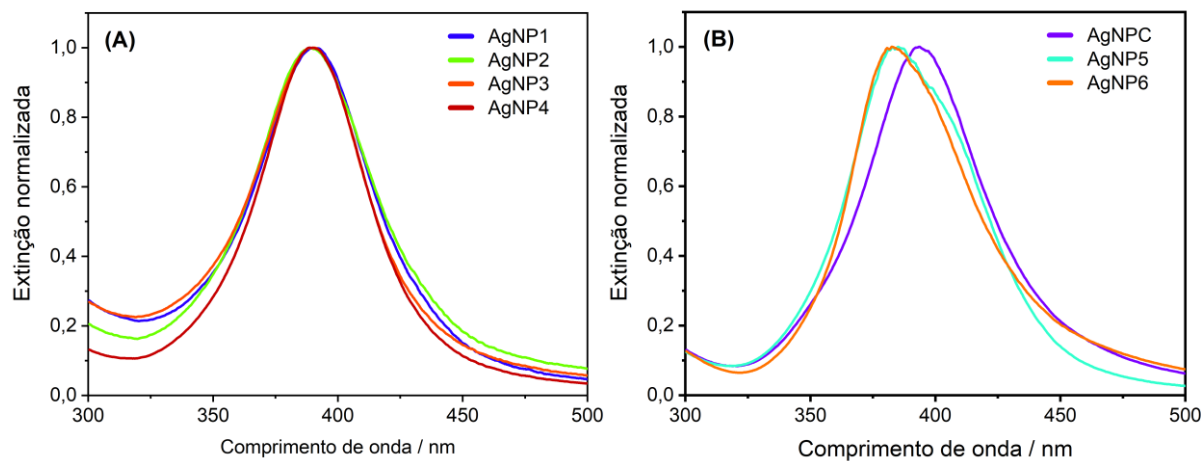
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Desde a proposta de Creighton *et al.*, que sintetizaram com sucesso nanopartículas de prata empregando íons boroidreto como agente redutor, o método da redução e suas mais variadas adaptações têm sido largamente utilizados até os dias atuais, sendo estendido para a fabricação de outros materiais, como por exemplo nanopartículas de ouro (AuNP) e de cobre (CuNP) (DERAEDT *et al.*, 2014; LUNDHAL *et al.*, 2008; TAN; CHEONG, 2013). Van Hyning e Zukoski, em trabalho de 1998, realizaram um estudo detalhado sobre a síntese de AgNP por redução com NaBH₄, detalhando aspectos que influenciam no método, como tempo de reação e temperatura, e a formação de intermediários (HYNING; ZUKOSKI, 1998). Desde então, diversos autores propuseram a reação que descreve a formação destas nanopartículas, como mostrado na Equação 14 (PACIONI *et al.*, 2015; TAN; CHEONG, 2013) ou 15 (BRUZZONITI *et al.*, 2010; SOLOMON *et al.*, 2007), bem como propostas de espécies químicas que atuam como estabilizantes na superfície das partículas, como BH₄⁻ (em excesso no meio) e B(OH)₄⁻ (hidrólise de BH₄⁻; Equação 16) (DERAEDT *et al.*, 2014; HYNING; ZUKOSKI, 1998; ŠLJUKIĆ *et al.*, 2013).



Como anteriormente descrito, diferentes adaptações ao método original de Creighton foram realizadas, buscando-se atingir tamanhos de partículas específicos para sua utilização no decorrer do projeto, menores diâmetros para síntese do catalisador híbrido (≤ 10 nm) e maiores para aplicação do efeito SERS (entre 50 e 100 nm). Cada um dos coloides obtidos foi analisado por espectroscopia UV-VIS, e os espectros, tanto do método original como das adaptações propostas, são mostrados na Figura 8. Para efeito de comparação entre os espectros, estes tiveram suas intensidades normalizadas na faixa de 300 a 900 nm.

Figura 8 – Espectros UV–VIS normalizados das sínteses de AgNP realizadas empregando $[Ag^+] = 0,5 \times 10^{-3}$ (A) e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (B).



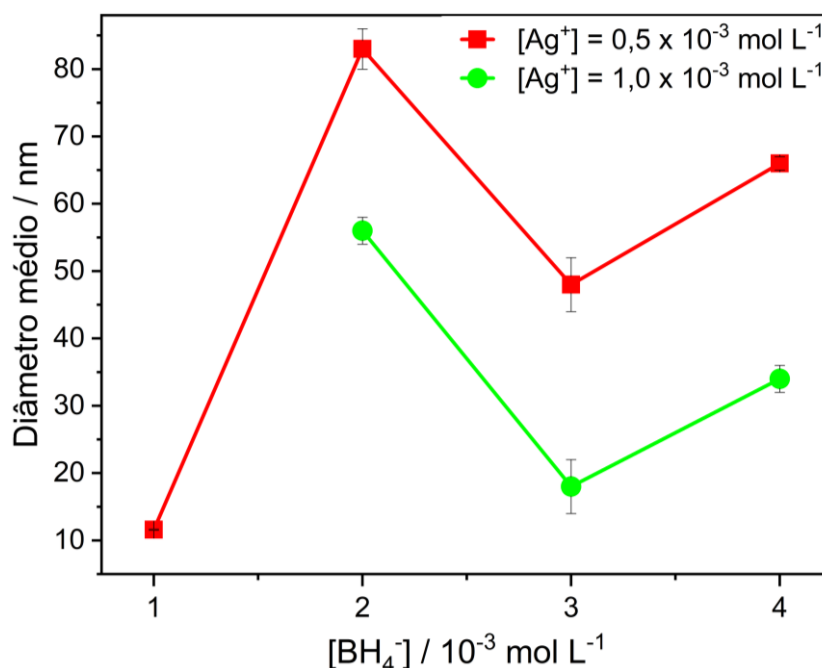
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Como pode ser observado pelos espectros da Figura 8A, as sínteses de AgNP 1 a 4 se mostraram bastante reproduzíveis, e com bandas LSPR com absorção máxima na região próxima a 390 nm, como reportado para a metodologia de síntese original. Algumas diferenças são observadas, como a largura de meia altura das bandas e absorção na região acima de 450 nm, além de uma pequena variação no comprimento de onda de absorção máxima, que variou de 388,7 nm (AgNP4) a 390,3 nm (AgNP1); as diferenças observadas dizem respeito principalmente à variação de tamanhos de partículas dentro de um mesmo coloide, onde bandas LSPR mais largas e apresentando absorção acima de 450/500 nm indicam a presença de partículas grandes e/ou agregados de partículas. Já quando analisado os coloides AgNP C, 5 e 6 (Figura 8B) foi observada maior diferença quanto ao $\lambda_{m\acute{a}x}$, onde as adaptações do método apresentaram absorção máxima em 384,4 nm (AgNP5) e 382,5 nm (AgNP6), destoando da reprodução da síntese de Creighton que no presente trabalho se mostrou em 393,6 nm.

Simultaneamente às análises UV–VIS, o tamanho de partícula também foi avaliado por análises de DLS. A variação dos diâmetros médios observados em função das concentrações iniciais dos reagentes nas diferentes sínteses é apresentada a seguir na Figura 9. Como é claramente observado no gráfico, uma variação linear da concentração de redutor não proporcionou um comportamento monótono (crescente ou decrescente) nos tamanhos de partícula observados. No entanto, comportamento inesperado foi observado quando comparadas diferentes sínteses onde foram empregadas uma mesma concentração de agente redutor; nas sínteses empregando-se concentração de boroidreto de sódio de 1,0 e 3,0 mmol L⁻¹

¹ observou-se maiores tamanhos de partículas, enquanto em concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram verificados menores diâmetros. Além disso, nota-se ainda que todas as sínteses onde se empregou a menor concentração de precursor de prata forneceram menores tamanho de partículas, demonstrando que a concentração de Ag é de grande importância no controle dos tamanhos de partícula obtidos nesta síntese em particular.

Figura 9 – Variação do diâmetro hidrodinâmico das NP em função da concentração dos reagentes.

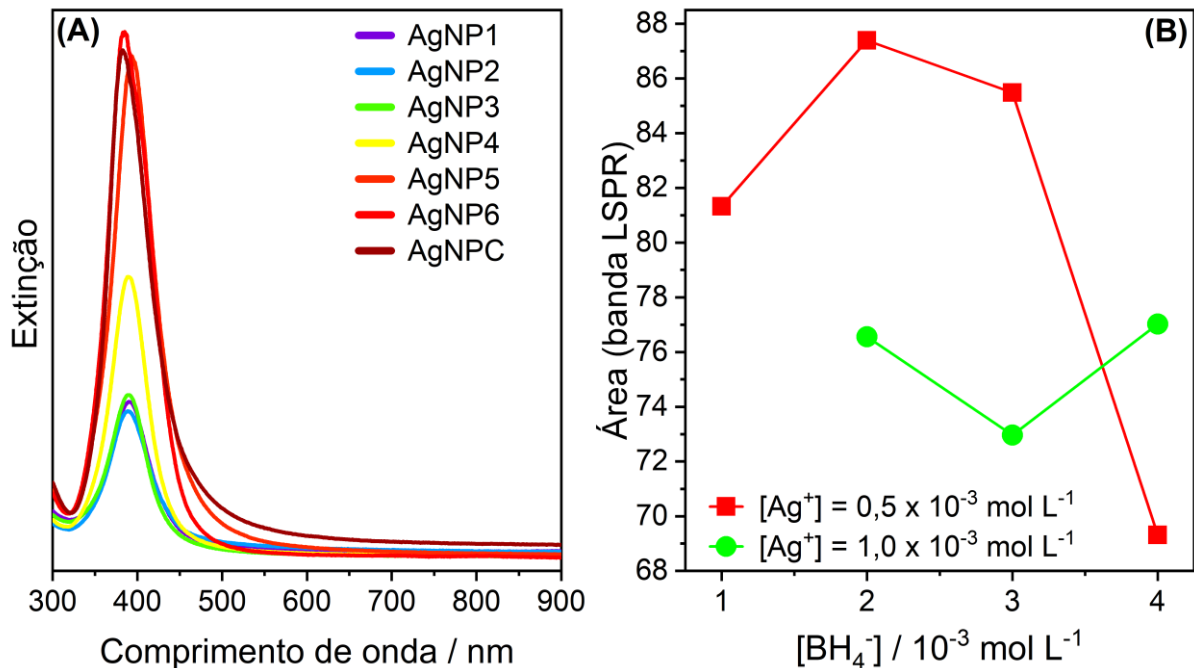


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A fim de se comparar a variação dos diâmetros médios observados em análise DLS e os espectros UV–VIS, inicialmente pensou-se em avaliar os espectros individualmente, analisando-se a absorção em regiões acima de 450 nm, o que seria um indicativo da presença de partículas grandes no coloide. Dada a reprodutibilidade e semelhança dos espectros, principalmente no grupo de sínteses onde se empregou $[\text{AgNO}_3] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (AgNP 1 a 4), optou-se então por realizar a integração dos espectros (de 300 a 900 nm; sem normalização), e assim, comparar os valores de área obtidos com os diâmetros médios registrados em técnica de espalhamento dinâmico de luz. Como mostrado na Figura 10, os valores de área das bandas apresentam comportamentos de aumento/diminuição similar ao observado nos valores de diâmetros hidrodinâmicos, com exceção da última síntese proposta

empregando-se $[Ag^+] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (AgNP4). A repetição desta síntese, reanálise por UV–VIS e nova integração da banda LSPR proporcionou resultado parecido com o verificado.

Figura 10 – (A) Espectros de extinção UV–VIS das sínteses de AgNP; (B) variação das áreas sob as bandas LSPR das sínteses de AgNP em função da concentração dos reagentes.



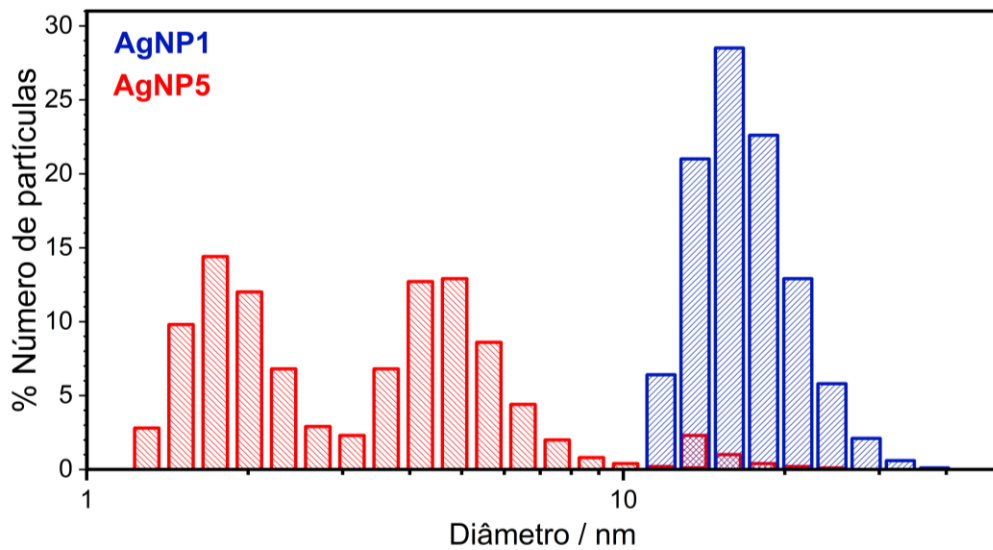
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Mesmo o método de comparação proposto entre resultados DLS e os espectros de extinção não sendo totalmente exato, este método se mostra promissor para relacionar os diâmetros verificados em DLS e deve ser melhor estudado, como, por exemplo, com uma variação da faixa espectral a ser integrada. Se faz importante ressaltar que outras faixas de integração foram também avaliadas (por exemplo, de 450 a 900 nm e 400 a 900 nm), mas maior discrepância entre os valores de área e diâmetro hidrodinâmico foi observada.

Como justificado no início do documento, o objetivo inicial das adaptações do método original de Creighton era obter tamanhos menores para aplicação na síntese dos catalisadores e nos procedimentos de degradação fotocatalítica. Para a síntese do catalisador híbrido foi avaliado principalmente o tamanho de partícula, pensando-se principalmente em sua reatividade; em catálise, partículas menores apresentam um grande aumento de sua área superficial com relação ao seu volume, um fator de extrema importância no que diz respeito às reações superficiais ocorridas nos processos de fotodegradação catalíticos heterogêneos. Primeiramente, foram avaliadas as adaptações da síntese de Creighton 1 e 5 (AgNP1 e AgNP5),

que apresentaram os menores diâmetros médios, como anteriormente apresentado na Figura 9. Fazendo a análise de todos os tamanhos de partículas verificados para cada uma das sínteses (e não somente do diâmetro médio), mostrado a seguir na Figura 11, temos que por mais que os diâmetros médios fornecidos pelo instrumento de espalhamento dinâmico de luz sejam próximos para as duas sínteses citadas, o perfil de distribuição de tamanhos dentro de cada uma das sínteses é bastante distinto.

Figura 11 – Distribuição de diâmetros hidrodinâmicos verificados para AgNP1 e AgNP5.



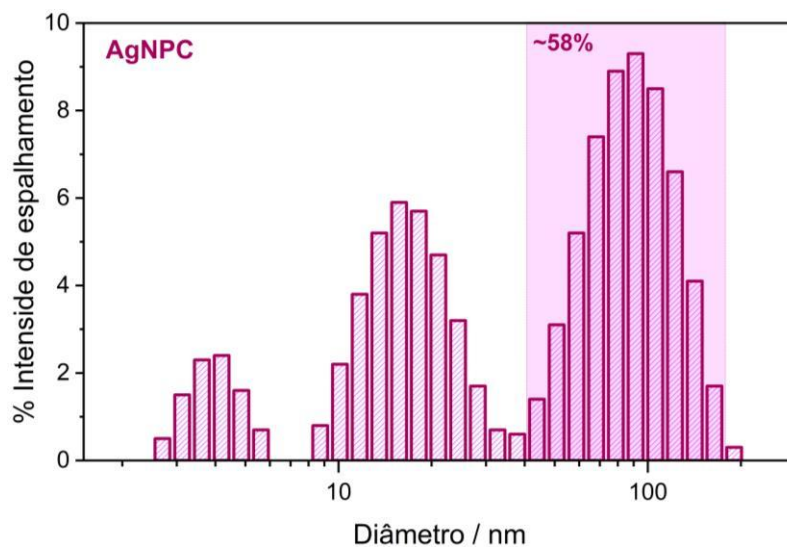
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Faz-se importante ressaltar que AgNP5 apresentou um maior diâmetro hidrodinâmico médio quando comparado à AgNP1 (17,9 e 11,8 nm, respectivamente; Figura 9), contrário ao verificado pela Figura 11, que apresenta uma distribuição de tamanhos de partícula muito distinta para os materiais. Este fato pode ser explicado pela presença de poucas partículas com altos valores de diâmetros (ou grandes agregados de partículas; boas espalhadoras de luz), mas não em quantidade significativa (percentualmente) para ser verificada na distribuição total de tamanhos da Figura 11. É possível ainda que o instrumento de DLS, de alta sensibilidade, tenha detectado algum interferente no meio, como por exemplo partículas de poeira. Conforme verificado nas análises DLS de AgNP 1 e 5 apresentadas acima, para síntese do catalisador híbrido AgNP/TiO₂ proposto, optou-se pelo uso de AgNP5, visto que este apresenta uma maior quantidade de partículas pequenas quando comparado aos demais coloides sintetizados, e ainda por apresentar muitas partículas com diâmetro próximo ou inferior ao almejado no início do projeto, 10 nm.

Para aplicação do efeito SERS e monitoramento das reações de degradação dos pesticidas, buscou-se o uso de partículas entre 50 e 100 nm, tamanho ótimo reportado por diversos trabalhos em literatura. Como importante exemplo temos o estudo detalhado realizado por Kumari e colaboradores (KUMARI; KANDULA; NARAYANA, 2015), mostrando a grande influência do diâmetro de nanopartículas de prata (e também distância entre partículas) no fator de intensificação SERS, verificando melhores resultados com partículas de prata próximas a 90 nm de diâmetro para intensificação de sinal de corante rodamina 6G.

Consenso em literatura é de que, para aplicação em espectroscopia SERS, nanopartículas necessitam ter diâmetros D muito inferiores ao comprimento de onda λ da radiação excitante, pois desta forma todos os elétrons de condução do material oscilarão em fase e o campo elétrico na superfície metálica será uniforme, não ocorrendo a formação de multipolos (quando $D \approx \lambda$) (YU *et al.*, 2020). Pensando-se nos conceitos apresentados, e no possível uso dos lasers com emissão em 632,8 ou 785 nm disponíveis, optou-se pelo emprego de AgNPC nas análises SERS. Como apresentado na Figura 12 a seguir, esta síntese (após análise DLS) apresentou forte espalhamento de luz por diâmetros de partículas similares aos apresentados como ótimos por Kumari, Kandula e Narayana (2015). Na análise por DLS verificou-se que 57,8% da intensidade de luz espalhada (laser $\lambda_0 = 632,8$ nm) foi por partículas de diâmetro hidrodinâmico entre 50 e 190 nm, e cerca de 35% de 50 a 92 nm.

Figura 12 – Intensidade de espalhamento de luz em função do diâmetro hidrodinâmico para a síntese AgNPC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

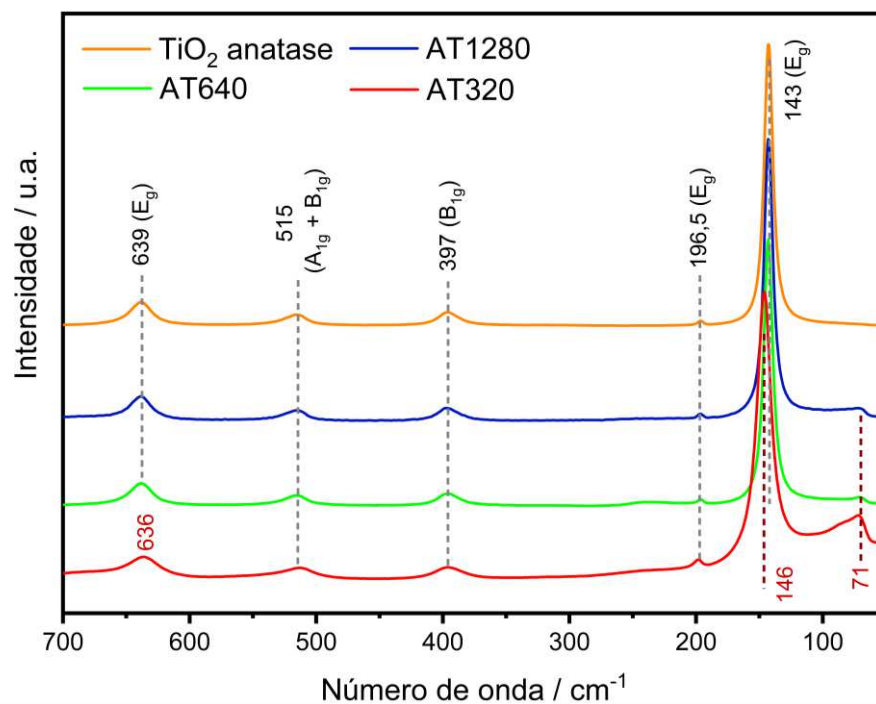
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR AgNP/TiO₂

A seguir serão apresentados todos os resultados referentes à caracterização dos catalisadores aqui sintetizados, bem como sua comparação a resultados obtidos para o semicondutor comercial puro.

4.2.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

Após as três sínteses de catalisadores propostas, empregando-se AgNP5, estes foram inicialmente caracterizados por espectroscopia de espalhamento Raman, como demonstrado na Figura 13. Em suma, os espectros apresentaram as bandas características do semicondutor TiO₂ em sua estrutura cristalina anatase; estão presentes bandas em 143, 196,5 e 639 cm⁻¹, referentes ao modo E_g, 397 cm⁻¹ ao modo B_{1g}, e 515 cm⁻¹ à sobreposição de dois modos, A_{1g} e B_{1g}. As bandas verificadas em 143, 196,5 e 393 cm⁻¹ são atribuídas a deformações angulares de O–Ti–O, enquanto 515 e 639 cm⁻¹ a estiramentos Ti–O (CEBALLOS-CHUC *et al.*, 2018; CHOI; JUNG; KIM, 2005; HARDWICK *et al.*, 2007).

Figura 13 – Espectros Raman de TiO₂ anatase e AgNP/TiO₂ com diferentes concentrações de AgNP. Laser de excitação 632,8 nm (0,2 mW); 3 coadições de 10 s.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

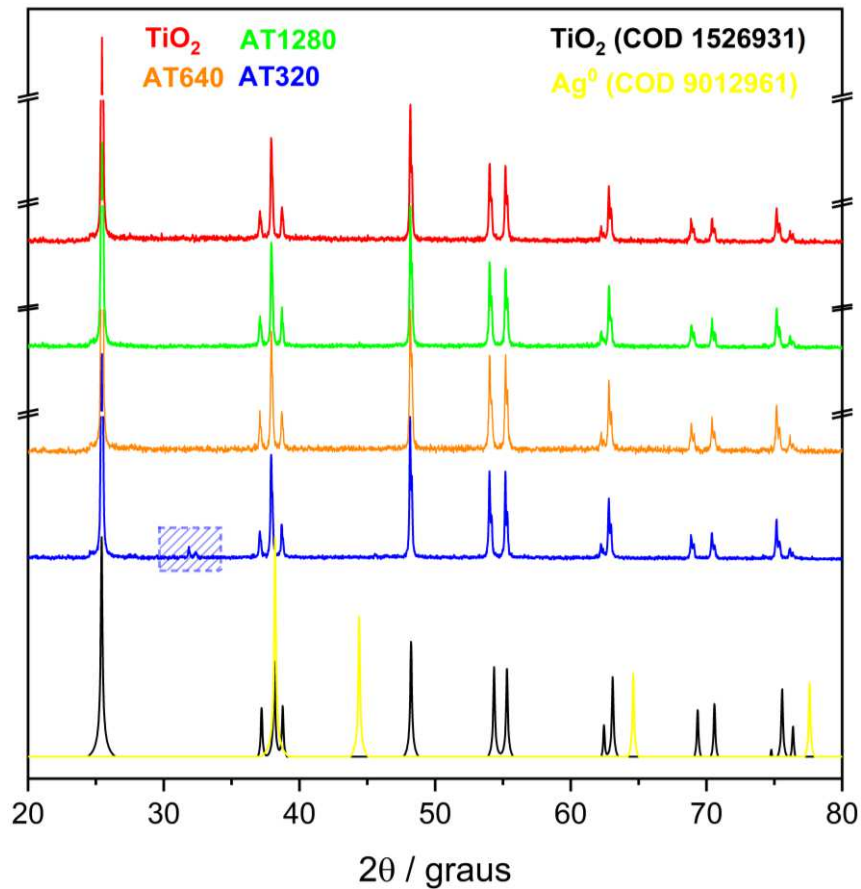
Diferentemente dos demais espectros, no último espectro da Figura 13, referente a AT320, alterações são observadas. A banda E_g em 143 cm^{-1} , principal banda característica do semicondutor, sofre deslocamento para maior energia, 146 cm^{-1} , enquanto uma das bandas de menor intensidade sofre deslocamento para menor número de onda (639 para 636 cm^{-1}). Tais alterações mostram que a adição de Ag pode alterar a energia de níveis vibracionais do semicondutor, sendo verificado principalmente em maiores quantidades de AgNP. Adicionalmente, na região próxima a 143 cm^{-1} é reportada em literatura a possível presença de bandas referentes a estiramento Ag–Ag, devido à presença de agregados de poucos átomos do metal (RUBIM *et al.*, 2008; SÁNCHEZ-CORTÉS; GARCÍA-RAMOS, 2001). A presença desta banda pode causar a sobreposição à banda característica do semicondutor e proporcionar o deslocamento observado. Os deslocamentos observados são reportados também por Li e colaboradores em trabalho com AgNP e TiO_2 poroso, onde os autores sugerem que este seja um indicativo de sucesso na síntese do catalisador plasmônico (LI *et al.*, 2018). Nos demais espectros esta alteração não é observável, possivelmente por nesses materiais a quantidade de Ag ser muito inferior à de TiO_2 .

Outra modificação espectral observada é o aparecimento de possível banda próxima a 70 cm^{-1} . Em literatura são reportadas possíveis atribuições a esta banda, principalmente como sendo referente a modo acústico transversal da prata (CACCIATO *et al.*, 2015); no entanto, a mesma região é caracterizada por ser a região de corte do laser pelo equipamento, sendo difícil a atribuição de bandas em baixa frequências como a verificada.

4.2.2 Difração de raios X por policristais

Os catalisadores híbridos sintetizados foram também caracterização por difração de raios X por policristais, como mostrado a seguir na Figura 14. De forma similar ao verificado por espectroscopia Raman, a adição de nanopartículas de prata não causou modificações na estrutura cristalina do semicondutor. Nos picos observados nos três difratogramas onde se havia Ag junto ao semicondutor observou-se apenas, de acordo com dados da literatura (Tabela 2 a seguir), dados referentes ao semicondutor em sua forma pura. A não observação de picos referentes às nanopartículas metálicas pode ser explicado, por exemplo, pela pequena quantidade destas com relação ao semicondutor (vide proporções molares apresentadas na seção 3.3.2), adicionalmente a uma boa dispersão destas partículas por todo o material.

Figura 14 – Difratoformas de raios X para TiO₂ anatase e os catalisadores híbridos AgNP/TiO₂ e comparativo a difratoformas teóricas de TiO₂ (anatase) e Ag metálica (cúbica).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 2 – Atribuição dos picos dos difratogramas para cristais de anatase de acordo com resultados reportados em literatura e arquivos CIF dos materiais.

| 2θ | <i>h k l</i> | 2θ | <i>h k l</i> |
|------|---|------|----------------------|
| 25,5 | (1 0 1) ^a | 62,3 | (2 1 3) ^a |
| 37,1 | (1 0 3) ^a | 62,8 | (2 0 4) ^a |
| 37,9 | (0 0 4) ^a | 68,9 | (1 1 6) ^a |
| 38,7 | (1 1 2) ^a | 70,4 | (2 2 0) ^b |
| 48,2 | (2 0 0) ^a | 75,2 | (2 1 5) ^b |
| 54,0 | (1 0 5) ^a | 76,1 | (3 0 1) ^b |
| 55,2 | (2 0 1) ^a e (2 1 1) ^b | – | – |

^a Referências: (IVANOVA *et al.*, 2013; ORENDORZ *et al.*, 2007; SOFIANOU *et al.*, 2014);

^b CIF TiO₂ – COD 1526931.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

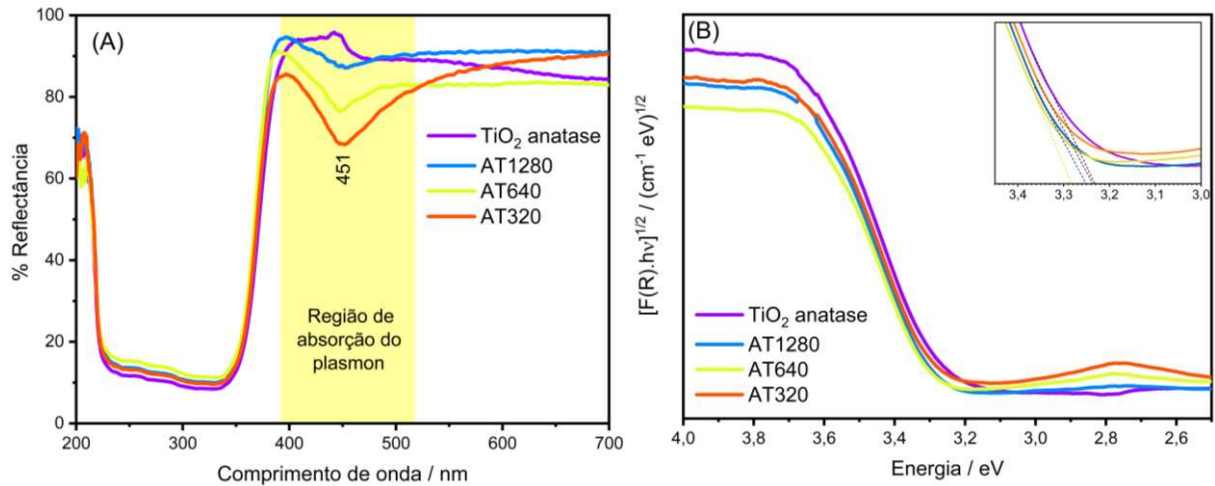
Estão mostrados também na Figura 14, difratogramas simulados obtidos em software Mercury 2022.1.0 a partir de arquivos CIF (do inglês, *Crystallographic Information File*) dos componentes individuais, TiO_2 e Ag^0 . Em literatura são reportados picos referentes à Ag próximos a 35, 44, 65 e/ou 74° (atribuídos à Ag^0 ou Ag_xO), além de possível deslocamento e/ou maior intensidade do pico próximo a 38° em Ag/TiO_2 comparado à TiO_2 em sua forma cristalina anatase (GARCÍA-SERRANO *et al.*, 2009; IVANOVA *et al.*, 2013; SOFIANOU *et al.*, 2014), estando muitos destes de acordo com o arquivo CIF de Ag^0 . No entanto, nenhuma dessas informações foi verificada no presente trabalho. Adicionalmente, dois picos próximos a 32° são observados na análise DRX do catalisador contendo maior quantidade de nanopartículas de Ag, sugerido por Kang e Sohn (2012) como sendo uma região característica para a formação de óxidos de prata (KANG; SOHN, 2012). Contudo, durante a síntese dos diferentes materiais nenhuma mudança com relação à coloração característica da síntese de Creighton de AgNP (amarelo dourado intenso) para coloração acinzentada relativa a possíveis óxidos de prata foi observada. Levantou-se a hipótese da presença de outras impurezas decorrentes dos reagentes empregados na síntese de AgNP5, como nitrato e boroidreto (ou espécies formadas como borato e tetrahidrobórato), mas nenhum dos difratogramas teóricos (CIF) encontrados para estas espécies coincidiu com os picos verificados.

4.2.3 Espectroscopia eletrônica UV–VIS por reflectância difusa

Após as análises Raman e de difração de raios X, os materiais foram analisados por reflectância difusa, técnica comumente empregada para se obter valor de E_{gap} de catalisadores. Os espectros de reflectância médios ($n = 6$) de TiO_2 puro e suas modificações com AgNP são apresentados na Figura 15A. Como já esperado para o semicondutor puro, baixa reflectância (alta absorção de fótons) foi observada na região do ultravioleta, comum a semicondutores que conhecidamente possuem *gap* de energia igual ou superior a 3 eV, além de forte reflexão de fótons na região do espectro visível. Após a adição das nanopartículas metálicas nenhuma alteração relevante é observada no ultravioleta, mas alteração evidente é verificada na região do visível. Em torno de 450 nm é observada banda de absorção não presente no espectro do semicondutor puro, possivelmente referente à banda LSPR das AgNP isoladas. Tunc e colaboradores realizaram síntese semelhante à realizada no presente projeto, onde as AgNP também apresentavam máximo da banda LSPR em comprimento de onda inferior a 400 nm e, após síntese de AgNP/TiO_2 , deslocamento da banda LSPR para maior comprimento de onda também foi observado (de 395 para 470 nm). Os autores sugerem que tal resultado seja

decorrente do alto índice de refração de TiO_2 (TUNC *et al.*, 2010). O mesmo deslocamento também é apresentado por Fang e colaboradores na construção de TiO_2 modificado com *quantum dots* de Ag (FANG *et al.*, 2018).

Figura 15 – Espectros médios de reflectância difusa (A) e função de Kubelka-Munk (B) para TiO_2 anatase puro e AgNP/TiO_2 ($n = 6$).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para determinação de energia de *gap* de banda (E_{gap}) dos catalisadores foi utilizado plot $[F(R).hv]^{1/n}$ ($n = 2$ para transição direta) *versus* energia do fóton, empregando os dados referente aos espectros reflectância difusa e equação de Kubelka-Munk (Equação 17) (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018; MISHRA *et al.*, 2018):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (17)$$

onde R é a reflectância percentual, e a constante de Planck sendo dada em eV ($4,135667 \times 10^{-15}$ eV s). Os valores de energia (Tabela 3) foram obtidos por retas tangentes ao ponto de inflexão das curvas, extrapolando-as até o eixo das abscissas. O valor de energia encontrado pelo ponto de interseção entre a reta tangente à curva e o eixo é dito por ser uma boa aproximação do valor de *gap* de energia real do material. Observando-se plot de Kubelka-Munk (Figura 15B), a modificação de TiO_2 com AgNP, nas diferentes concentrações, não promoveu alteração significativa na energia de *gap* do semiconductor, reportada em literatura como sendo próxima a 3,2 eV para o semiconductor em sua forma cristalina anatase (DAL'TOÉ *et al.*, 2018).

Tabela 3 – Valores de E_{gap} estimados para os diferentes catalisadores sintetizados.

| Amostra | $E_{\text{gap}} / \text{eV}$ |
|--------------------------|------------------------------|
| TiO ₂ anatase | 3,232 ± 0,007 |
| AT1280 | 3,251 ± 0,004 |
| AT640 | 3,285 ± 0,004 |
| AT320 | 3,235 ± 0,003 |

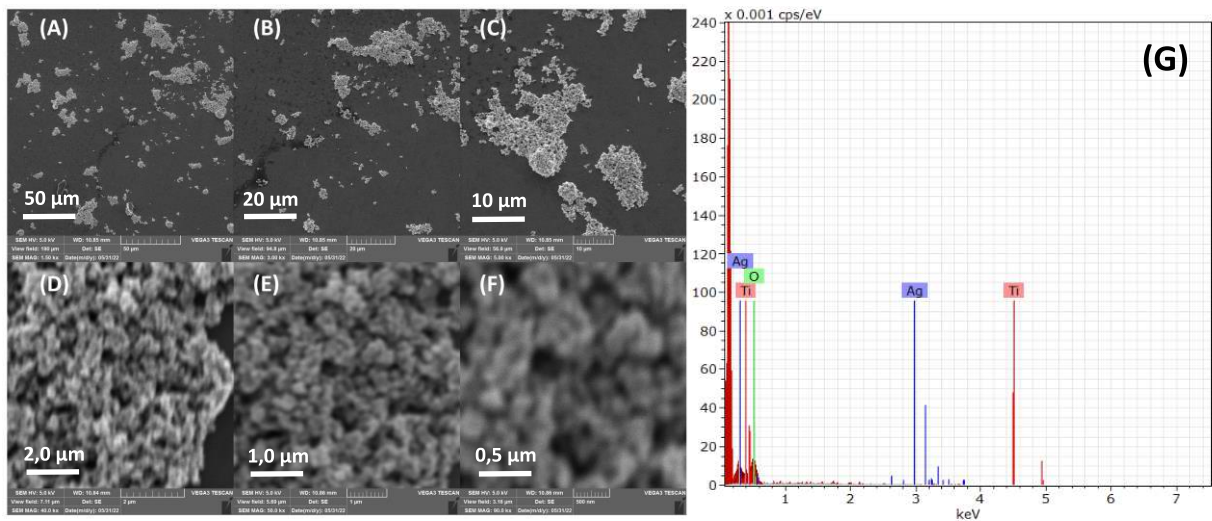
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Comparando-se as sínteses do presente trabalho com o método original de Santos *et al.*, temos que a quantidade de Ag empregada é bem inferior (cerca de cinco vezes para AT640), devido ao fato de o autor empregar um método diferente de síntese de AgNP. Alguns trabalhos na literatura reportam o uso de maiores concentrações de AgNP na fabricação deste tipo de catalisadores, o que acarreta em maiores mudanças nos espectros de reflectância difusa do semicondutor, principalmente na região do visível. Tal incremento de concentração proporciona ainda maior diminuição na E_{gap} e eficiência fotocatalítica (KHAN *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2012). No entanto, concentrações superiores de Ag intencionalmente não foram testadas, avaliando-se o contexto ambiental do projeto não só nas contaminações por pesticidas, mas também na geração de resíduos de metal pesado, além da inviabilidade devido ao preço do material.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A seguir na Figura 16 A–F são mostradas micrografias eletrônicas do catalisador contendo maior quantidade de AgNP, AT320. Conforme é observado na figura, não foi possível até o momento obtenção de micrografias com resolução suficiente para uma melhor observação da morfologia das partículas, tanto de TiO₂ como de AgNP. Mesmo que em baixa resolução, na Figura 16G é possível se verificar a presença de partículas grandes, com um micrômetro ou menor. Diâmetros como estes já eram esperados para TiO₂, como será melhor apresentado a seguir na seção 4.2.5, com sua análise DLS. A Figura 16G mostra o espectro EDS realizado para a análise elementar da amostra citada. No resultado é confirmada a presença de prata (linha de emissão $L\alpha$) no material, além da detecção de Ti e O, componentes majoritários do material. Pensando-se semiquantitativamente, Ag está presente no material em concentração de aproximadamente 4,8 %m/m, correspondente a cerca de 1,3 % átomos.

Figura 16 – Micrografia eletrônica do catalisador AT320: magnificação de (A) 1,5; (B) 3,0; (C) 5,0; (D) 40; (E) 50 e (F) 90 k \times . (G) Espectro EDS de AT320.

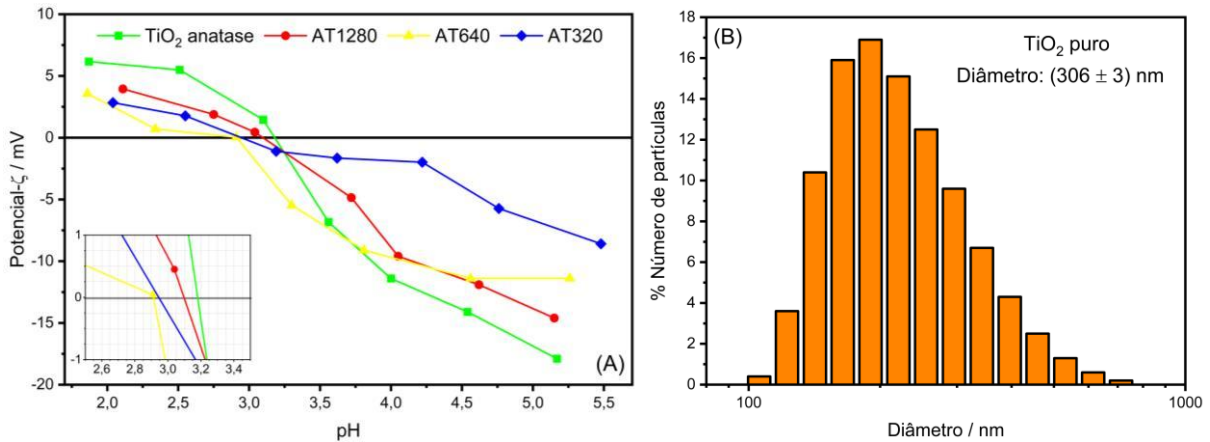


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2.5 Medidas de potencial- ζ e pH de carga zero

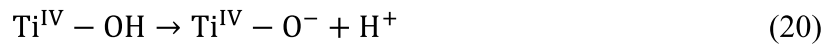
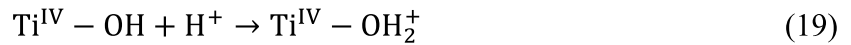
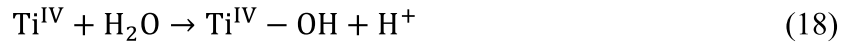
Seguindo a caracterização dos materiais, buscou-se estimar os valores de pH de carga zero (pH_{cz}) dos catalisadores, também denominado ponto de carga zero ou ponto isoelétrico. Tal valor de pH é importante em processos catalíticos heterogêneos, permitindo a obtenção de faixas ótimas de pH para o processo catalítico antes ainda da realização das reações; ajustar o pH do meio reacional na faixa (ou valor) obtida pode proporcionar maior atração entre os analitos e a superfície do material, aumentando assim a eficiência dos experimentos de degradação. As estimativas de pH_{cz} foram realizadas através de medidas de potencial- ζ de suspensões dos catalisadores em solução salina de KNO_3 (10 mmol L^{-1}) como proposto por Bourikas e colaboradores. Os resultados obtidos para todos os materiais estão apresentados na Figura 17A a seguir (BOURIKAS *et al.*, 2003).

Figura 17 – (A) Variação do potencial- ζ de suspensões dos catalisadores em função do pH. (B) Variação de diâmetro hidrodinâmico de TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Como apresentado na Figura 17, o ponto isoelétrico estimado dos diferentes materiais se aproxima de pH 3, variando de valores de pH de 2,91 (AT640) a 3,18 (TiO_2). Na literatura, os valores de pH_{cz} reportados para TiO_2 anatase comumente variam na faixa de pH de 6 a 7, distante dos valores obtidos para os materiais fabricados neste projeto e também do semicondutor comercial disponível. Entretanto, a variação do tamanho de partículas é de grande importância na variação do potencial- ζ com o pH do meio (dependente também de outros fatores como força iônica do meio e concentração da amostra), uma vez que aumento do tamanho faz com que a capacidade de protonação/desprotonação da superfície diminua consideravelmente quando comparada a partículas pequenas do mesmo material (HOLMBERG *et al.*, 2013). E, de fato, tal fenômeno é verificado no caso de partículas de TiO_2 anatase, como bem ilustrado por Suttiponparnit e colaboradores (2011); em seu estudo os autores verificaram que o aumento do diâmetro das partículas de TiO_2 , de 6 a 104 nm, refletiu em grande queda no pH de carga zero do material (de pH 6 para 3,8), além de mostrar que a carga do semicondutor é extremamente dependente do pH do meio e pode afetar reações ocorridas na superfícies do material (Equações 18–20) (SUTTIPONPARNIT *et al.*, 2011). Pensando nisso, o semicondutor puro foi analisado por técnica DLS. Observando-se agora o tamanho de partícula de TiO_2 isoladamente (Figura 17B), componente majoritário nos catalisadores sintetizados, constata-se que os diâmetros são ainda superiores aos apresentados no trabalho de Suttiponparnit citado, com diâmetro médio de cerca de 300 nm, o que corrobora os baixos valores obtidos no presente trabalho quando comparado a outros reportados em literatura.



Fora a confirmação da tendência de queda de pH_{cz} apresentada por Suttiponparnit, oscilações nas medidas de potencial- ζ das amostras foram observadas, tanto comparando-se o semicondutor puro com as modificações deste com AgNP, como comparando-se o perfil de variação de potencial dentre as amostras contendo AgNP. Por mais que as medidas sejam relativamente simples de se realizar, algumas interferências são observadas, como, por exemplo, a formação de bolhas no interior da cubeta. Durante as análises de potencial- ζ , diferença de potencial é aplicada na suspensão salina, a partir da qual é determinada a carga das partículas de acordo com suas mobilidades eletroforéticas (μ_e), dada pela Equação 21 (equação de Henry)

$$\mu_e = \frac{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (21)$$

onde ε_r é a permissividade relativa (constante dielétrica), ε_0 permissividade no vácuo, ζ o potencial- ζ , $f(Ka)$ função de Henry, e η a viscosidade do meio dispersante (BHATTACHARJEE, 2016). A diferença de potencial aplicada pode eventualmente causar a eletrólise de moléculas de água, utilizada como solvente neste caso. Quando realizadas análises mais longas, ou medidas consecutivas de uma mesma amostra, H_2 e O_2 são gerados em quantidades suficiente para interferir na resposta fornecida pelo instrumento, desviando geralmente para valores mais positivos. Adicionalmente, para todas as amostras foram verificados baixos valores (em módulo) de potencial- ζ , o que mostra que as partículas tanto do TiO_2 puro como dos catalisadores plasmônicos são pouco estáveis em suspensão aquosa.

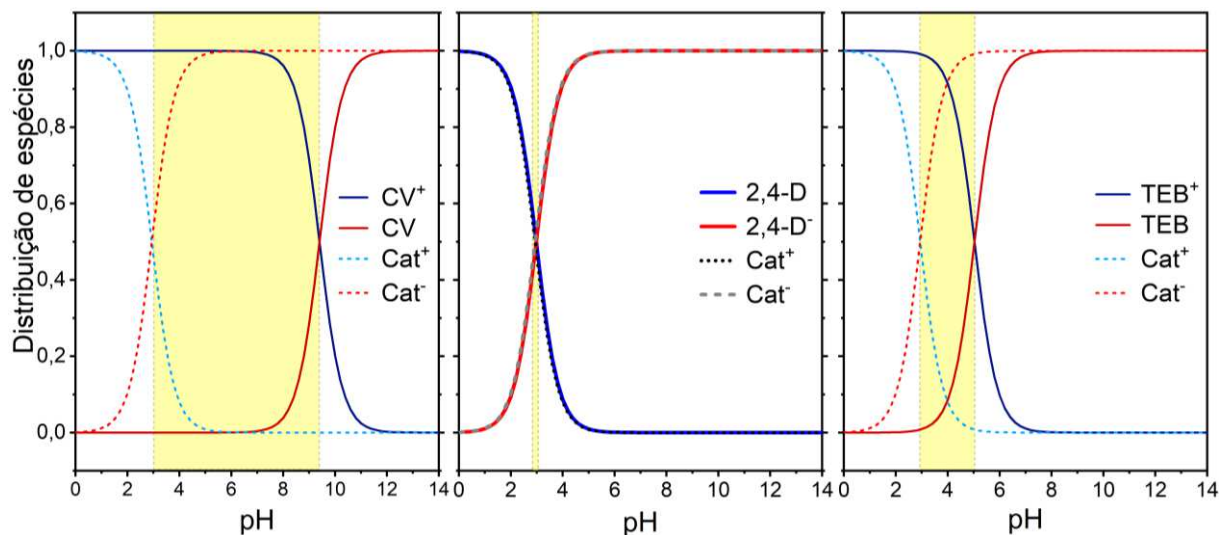
4.3 PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO E MONITORAMENTO SERS

Primeiramente, será apresentada a seguir proposta de otimização de pH do meio reacional de degradação dos contaminantes. Nas seções seguintes serão apresentados os processos de fotodegradação e monitoramento SERS de reação, primeiramente do corante cristal violeta (CV; empregado como molécula de teste) e posteriormente dos pesticidas TEB e 2,4-D, alvo deste projeto.

4.3.1 pH dos experimentos de degradação

Como citado no tópico anterior, o devido ajuste do pH do meio reacional é de suma importância no que diz respeito a adsorção e reação de espécies químicas na superfície de catalisadores. Logo, anterior ao início dos processos de degradação (e a teste preliminar com corante CV), o pH reacional foi melhor estudado considerando os valores de pH_{CZ} obtidos anteriormente e os valores de pK_a dos contaminantes propostos. Para maior eficiência nas reações, maior atração analito-superfície é necessária, dado que estas ocorrem majoritariamente na superfície do material, ou muito próximas a superfície devido ao curto tempo de vida das espécies radicalares reativas geradas. Com isso espera-se que, no pH utilizado, uma das espécies possua carga predominantemente positiva, e a outra espécie majoritariamente negativa. Para isso, foi construído então esquema de distribuição de espécies baseando-se em valores de pK_a encontrados em literatura para cada contaminante, e no valor de pH_{CZ} anteriormente determinado, como apresentado na Figura 18. No presente trabalho, de acordo de espécies negativas e positivas para cada composto com a variação de pH, faixa de pH (regiões em amarelo) onde o catalisador possui carga negativa e o contaminante orgânico é positivo ou neutro foram idealizados como regiões ótimas para os experimentos de degradação. Os dados aqui apresentados são apenas esquemáticos, uma proposta de uma avaliação do pH reacional a partir de resultados encontrados em literatura (sem a realização de experimentos). Os dados extraídos da análise estão apresentados na Tabela 4.

Figura 18 – Curvas de distribuição de espécies propostas para corante CV, pesticidas 2,4-D e TEB, e do catalisador AT320.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 4 – Otimização de pH dos experimentos fotocatalíticos.

| Analito | pK_a | Faixa de pH ^a | pH médio |
|---------|-------------------|--------------------------|----------|
| CV | 9,4 ^b | 2,94 – 9,4 | 6,17 |
| 2,4-D | 2,98 ^c | 2,94 – 2,98 | 2,96 |
| TEB | 5,04 ^d | 2,94 – 5,04 | 3,99 |

^a Considerado pH_{cz} de AT320; ^b Almijbilee *et al.*, 2020; ^c Han, Jia e Liang, 2010; ^d Čadková *et al.*, 2013.

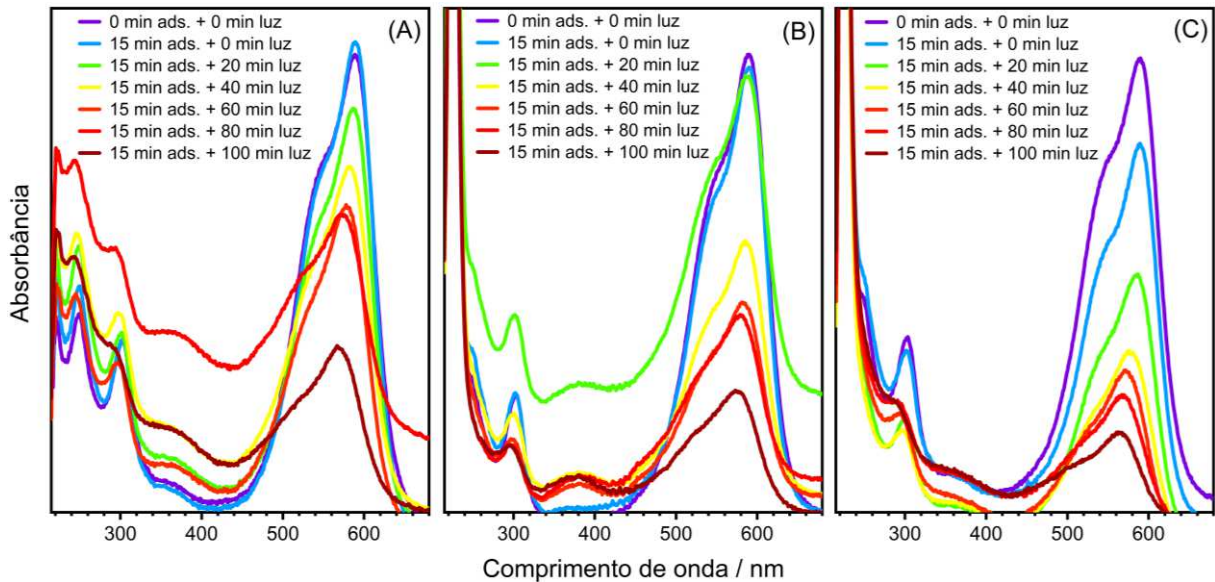
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Como observado nos dados da tabela anterior, os experimentos de degradação dos diferentes contaminantes possuem faixa de pH distintas, necessitando então ajuste de pH diferentes para cada um dos casos. CV possui valor de pK_a distantes do pH_{cz} de AT320, sendo mais facilmente ajustado pH do meio reacional, enquanto nos casos de 2,4-D e TEB a faixa avaliada é bem mais restritiva. De acordo com os dados apresentados, os valores de pH dos experimentos de fotodegradação foram ajustados de acordo com o ponto médio das faixas verificadas: pH 6,0; 3,0; e 4,0 para CV, 2,4-D e TEB, respectivamente.

4.3.2 Testes com corante CV

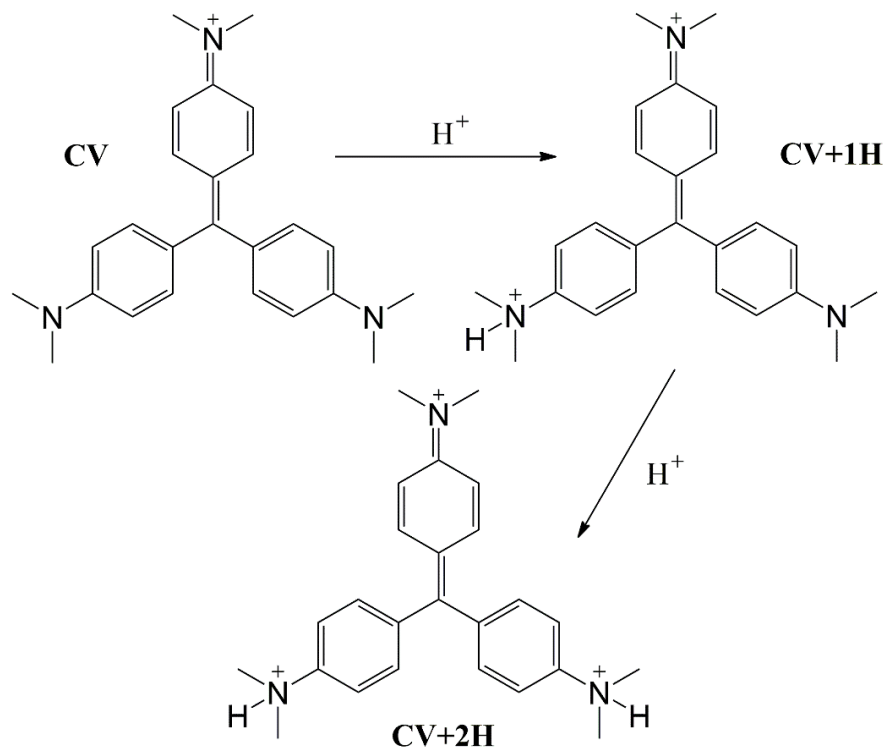
Inicialmente os diferentes catalisadores sintetizados foram testados na fotodegradação de corante CV com luz visível, como mostrado a seguir na Figura 19. Como resultado, a princípio, os três materiais sintetizados se mostraram eficientes na remoção da molécula de teste, verificando como mais efetivo o catalisador com maior quantidade de nanopartículas metálicas, AT320 (aproximadamente 91% de queda de absorbância). Foi verificado nas três reações deslocamento hipsocrômico da banda de absorção característica de CV ($\lambda_{m\acute{a}x} = 589$ nm), variando de -16,6 nm (AT640) a -26,9 (AT320). Ali, Shehata e Ramadan (2016), em trabalho onde estudou-se a degradação microbiana de CV, observaram deslocamento similar da banda de absorção do corante; os autores afirmam que o deslocamento verificado é decorrente da mudança de pH do meio reacional e consequente protonação dos grupos amino em condições fortemente ácidas (pK_a não apresentado pelos autores; ilustrado na Figura 20). De fato, nas reações de degradação realizadas foi verificada diminuição nos valores de pH, decaindo de 6,0 para aproximadamente 3. Tal decréscimo do pH do meio pode ser explicado pela Equação 8 (seção 1.3), que mostra que íons H^+ são formados por reação de moléculas de água e h^+_{BV} do catalisador, ou pela Equação 15, com a hidroxilação da superfície do semicondutor.

Figura 19 – Monitoramento UV–VIS da fotodegradação do corante CV com (A) AT1280, (B) AT640 e (C) AT320. $[CV]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[Cat.]_0 = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \sim 6$; 15 minutos no escuro (adsorção) seguidos de 100 minutos de irradiação visível.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

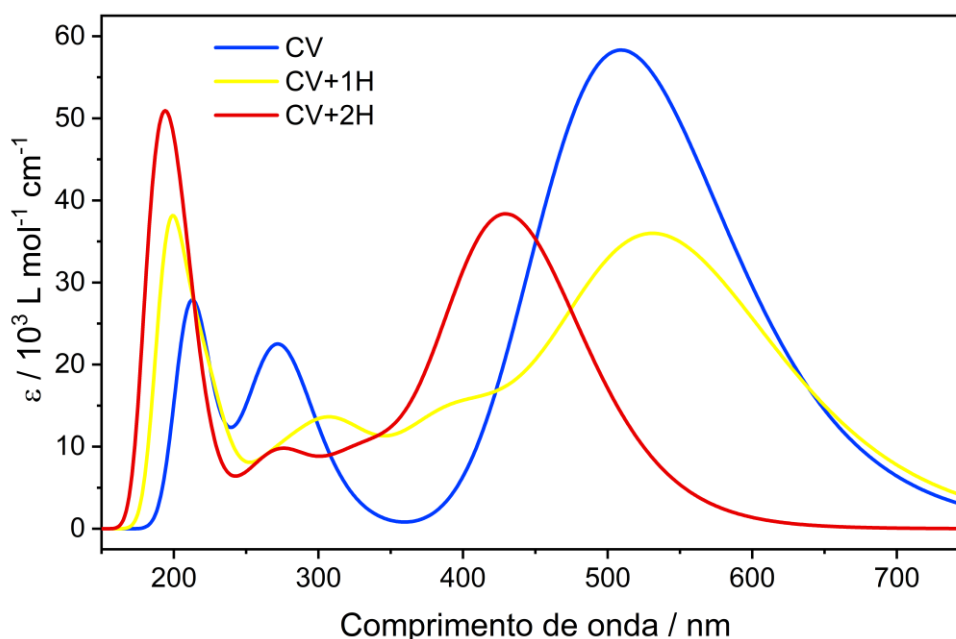
Figura 20 – Protonação do corante CV com a acidificação do meio reacional.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Pensando-se nas espécies protonadas de CV formadas durante a reação (figura acima), foram simulados então espectros eletrônicos de absorção UV–VIS destas por meio de cálculos computacionais em software Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2016). Para esta análise foi empregada Teoria do Funcional de Densidade – DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), com otimização inicial das geometrias ao nível de teoria B3LYP/6-31G, e realização de cálculos de energia em nível B3LYP/6-31+G(2df)// por abordagem *single point* (método TD-SCF) empregando-se modelo de solvatação aquosa IEFPCM (do inglês, *Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model*). A seguir na Figura 21 são apresentados os espectros simulados para cada uma das espécies anteriormente citadas na Figura 20.

Figura 21 – Espectros UV–VIS simulados para corante CV e suas formas protonadas. Nível de teoria: B3LYP/6-31+G(2df) // B3LYP/6-31G.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Conforme observado nos espectros simulados, o deslocamento do máximo de absorção da banda na região próxima a 500 nm pode ser sim ocasionado pela eventual acidificação do meio e protonação dos grupos amino presentes na estrutura do corante (principalmente para a protonação dos dois grupos; espectros em vermelho). Para CV+2H, o deslocamento da banda próxima a 500 nm é mais acentuado, além de apresentar banda intensa na região próxima a 200 nm, observada também experimentalmente no procedimento fotocatalítico onde foi empregado AT640 ou AT320. Adicionalmente, é possível se observar no monitoramento UV–VIS do

experimento mostrado na Figura 19A (onde a reação é mais lenta), que o perfil espectral dos espectros simulados também é compatível, por exemplo, com bandas próximas a 300 nm para CV/CV+1H (acentuada no espectro de 80 minutos de reação na Figura 19A). Devi e colaboradores, estudando a fotodegradação de CV com TiO₂ rutilo modificado (em pH = 2,0), também observaram aparecimento de banda em região abaixo de 400 nm no decorrer da reação (DEVI *et al.*, 2017). Os autores também atribuem este fato à formação de intermediários como a molécula do corante em sua forma protonada; este comportamento não foi verificado pelos autores quando realizaram experimento similar ajustando pH do meio reacional para 9,0.

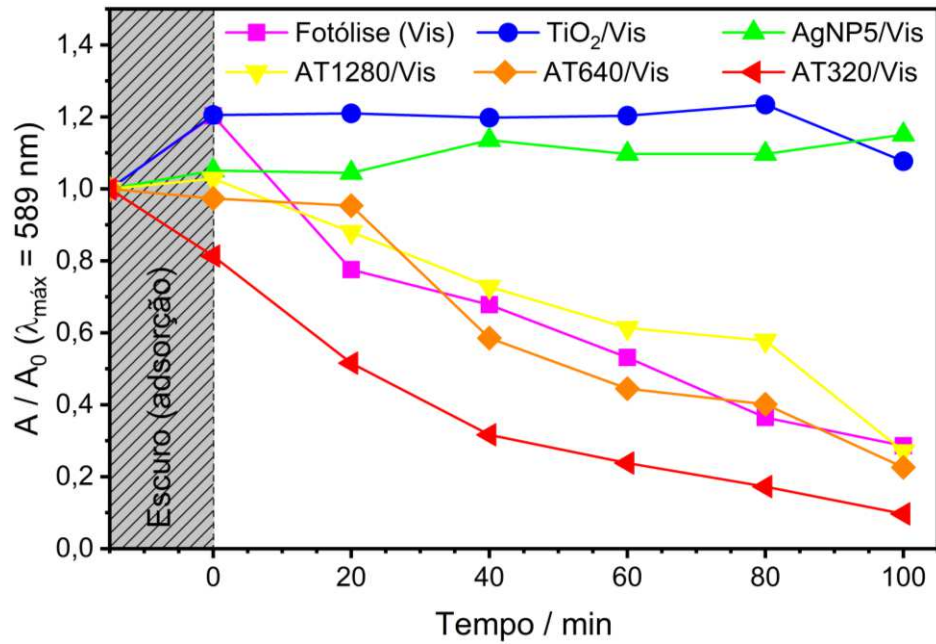
Ainda com o auxílio da química computacional e software Gaussian 09, seria possível a obtenção dos valores de pKa para o equilíbrio entre estas espécies protonadas, resultados estes não reportados em literatura (nem experimental nem teoricamente). No entanto, estes cálculos adicionais não foram realizados, sendo assim uma perspectiva futura do trabalho.

Pensando-se na presença de duas bandas de absorção de CV na região de 450 a 600 nm, verificada nos espectros experimentais, a soma dos três espectros simulados foi realizada, para efeito de comparação com o dado experimental. Porém, o novo perfil verificado não trouxe novas informações, possivelmente pelo fato de as três espécies apresentadas não estarem em quantidades iguais no meio reacional. Futuramente estes resultados serão melhor avaliados, por exemplo, com a proposta de outros produtos de reação e simulação de seus espectros, bem como a deconvolução das bandas verificadas experimentalmente.

Buscando agora avaliar a eficiência dos catalisadores sintetizados comparando-se com a ação fotocatalítica dos componentes individuais do sistema (TiO₂, AgNP5 e luz visível), novos experimentos foram realizados utilizando cada um destes em separado. Conforme verificado nos novos resultados (Figura 22), o experimento de fotólise empregando luz visível foi grandemente eficiente na degradação do corante, o que fez-se levantar a hipótese de que os bons resultados apresentados na Figura 19 fossem decorrentes apenas da incidência luminosa. No entanto, TiO₂ ou AgNP5 utilizados separadamente e em exposição à luz visível não surtiram nenhum efeito com relação a decomposição do corante, oposto ao verificado no experimento de fotólise. No sistema AgNP5/Vis, nenhuma ação catalítica foi observada, o que mostra que, isoladamente, AgNP5 (mesmo excitada pela radiação incidente) não forma espécies reativas capazes de decompor o composto orgânico. Para sistema ambos os sistemas em separado (TiO₂/Vis e AgNP5/Vis) o resultado observado (sem ação fotocatalítica) pode ser explicado principalmente pelo alto espalhamento de fótons na região do visível característico destes materiais, atuando como uma barreira à fotólise. Adicionalmente, neste sistema foi verificado apenas 0,25 nm de deslocamento do máximo de absorção da banda de CV, bem inferior do que

o comportamento observado nos experimentos empregando os catalisadores plasmônicos. Este fato confirma uma menor reatividade para a formação de espécies radicalares, e consequentemente formação de íons H^+ (responsáveis pelo deslocamento hipsocrômico).

Figura 22 – Comparativo do monitoramento UV–VIS para os diferentes sistemas de fotodegradação de CV propostos.



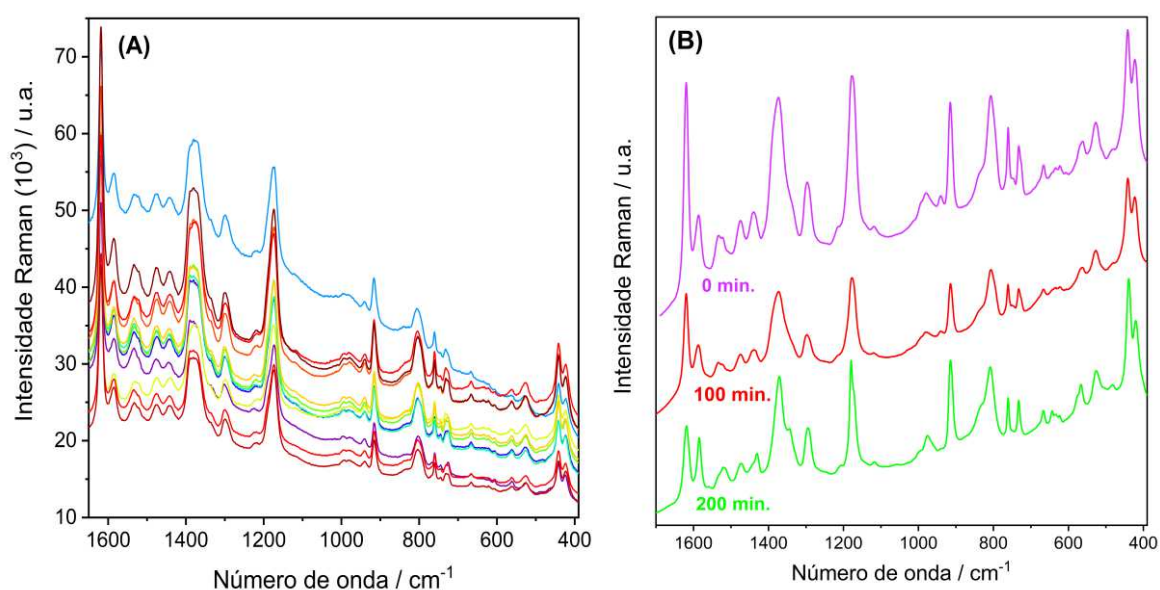
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Os resultados obtidos para experimentos individuais com TiO₂ e AgNP5, comparados aos catalisadores sintetizados e à reação onde fez-se uso apenas de fotólise com luz visível, sugerem que há uma grande sinergia fotocatalítica entre TiO₂ e AgNP5, podendo juntos ser aplicados eficientemente em processo fotocatalítico empregando energia excitante na região do visível para a remoção deste corante.

Como último teste desta etapa, o corante teste puro bem como alíquotas de sua reação de degradação (experimento mais eficiente mostrado na Figura 19C) foram agora analisados por espectroscopia SERS, como apresentado a seguir nas Figura 23. Ao se comparar os resultados obtidos para o monitoramento SERS da reação e os espectros SERS do corante puro, poucas mudanças espectrais são observadas. Nos três tempos de reação avaliados, principalmente queda de intensidade relativa de bandas características do analito são observadas: bandas próximas a 1600 cm⁻¹ correspondente a estiramentos C–C do anel aromático (1587 e 1619 cm⁻¹), próximas a 700 cm⁻¹ (732 e 761 cm⁻¹) referentes a estiramentos C–N e C–

$C_{\text{central}}-C$, além da melhora de resolução de duas bandas sobrepostas na região de 1400 cm^{-1} (1343 e 1371 cm^{-1}) referentes a estiramento e deformação angular N-fenil (CAÑAMARES *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2013; PARVATHI *et al.*, 2019; SMITHA *et al.*, 2013). No entanto, forte interferência de moléculas remanescentes de CV é observada, dada similaridade do perfil espectral observado comparado ao espectro SERS do composto puro.

Figura 23 – Espectros SERS (A) do corante CV (12 espectros) e (B) de alíquotas da reação de degradação do corante em sistema AT320/VIS. λ_{laser} : $632,8\text{ nm}$ ($0,2\text{ mW}$); 2 condições (15 s).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Mudança espectral mais pronunciada nos resultados obtidos, a diminuição da intensidade relativa de banda em 1619 cm^{-1} , pode também ser em parte explicada pela já citada mudança de pH do meio reacional. Pensando nessa possível influência da queda do valor de pH do meio na análise SERS de CV, Jia e Dong (2014) realizaram testes onde se foi avaliou a influência da acidez do sistema no comportamento de espectros SERS de CV com adição de ácido nítrico (JIA; DONG, 2014). No trabalho os autores mostraram que em meio ácido a banda característica citada tem sua intensidade grandemente modificada, e que a acidificação promove uma maior intensidade dos espectros SERS como um todo.

Para uma melhor observação de possíveis produtos de degradação formados a partir de CV, a realização de um experimento de degradação por um mais longo tempo de reação seria mais viável (ou o uso de concentração inicial mais baixa), de forma a se evitar que a intensa e conhecida atividade SERS de CV leve à sobreposição do sinal das moléculas de possíveis

produtos formados. Como este não seria um dos alvos principais do projeto este experimento ainda não foi realizado, mas será melhor estudado futuramente.

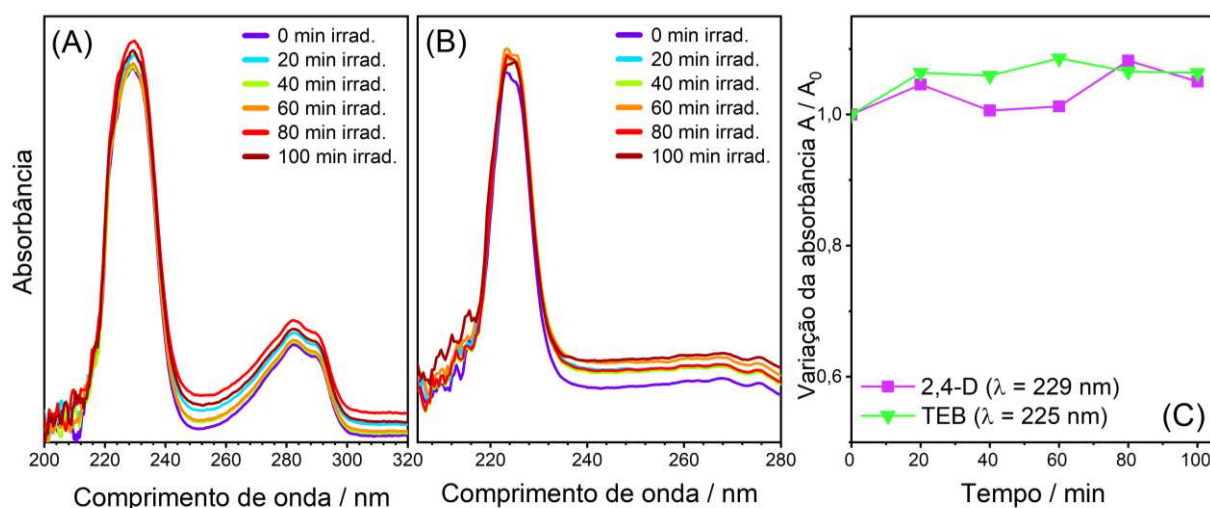
Após todos os testes realizados para o corante CV, dado melhor resultado fotocatalítico o catalisador AT320 foi escolhido para aplicação em processo de degradação dos pesticidas, e os experimentos realizados são mostrados a seguir na próxima seção.

4.3.3 Fotodegradação dos pesticidas e monitoramento SERS das reações

Inicialmente, os três pesticidas propostos foram submetidos à fotodegradação catalítica com AT320 e luz visível, empregando os valores de pH anteriormente propostos (Figura 24 A e B). Como verificado nos espectros UV–VIS apresentados, durante 100 minutos de irradiação nenhuma tendência de queda absorvância das bandas características dos analitos foi verificada (melhor observado na Figura 24C). Pequenas alterações para aumento de absorvância são verificadas, principalmente para sistema de degradação de TEB, podendo ser decorrente de espalhamento de luz por partículas do catalisador remanescente em solução.

Figura 24 – Monitoramento UV–VIS da fotodegradação dos pesticidas (A) 2,4-D e (B) TEB.

[Analito]₀ = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [AT320]₀ = 0,5 g L⁻¹; pH₀: Tabela 4. (C) Variação de absorvância das bandas UV–VIS características dos pesticidas.

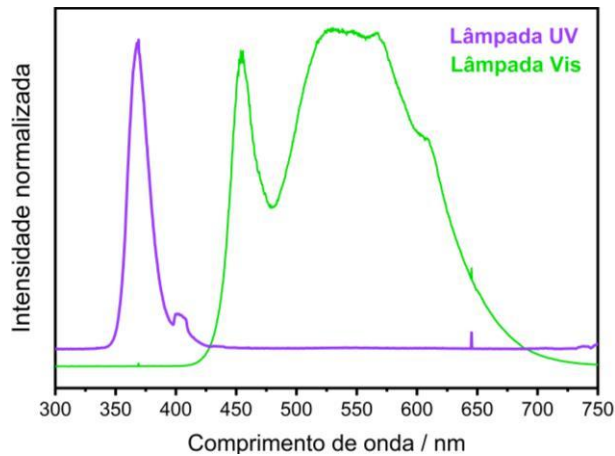


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

De acordo com os resultados inesperados obtidos, algumas alternativas foram pensadas de forma a contornar os resultados observados. Pensou-se inicialmente em variar as concentrações dos pesticidas no meio reacional e também a concentração do catalisador híbrido,

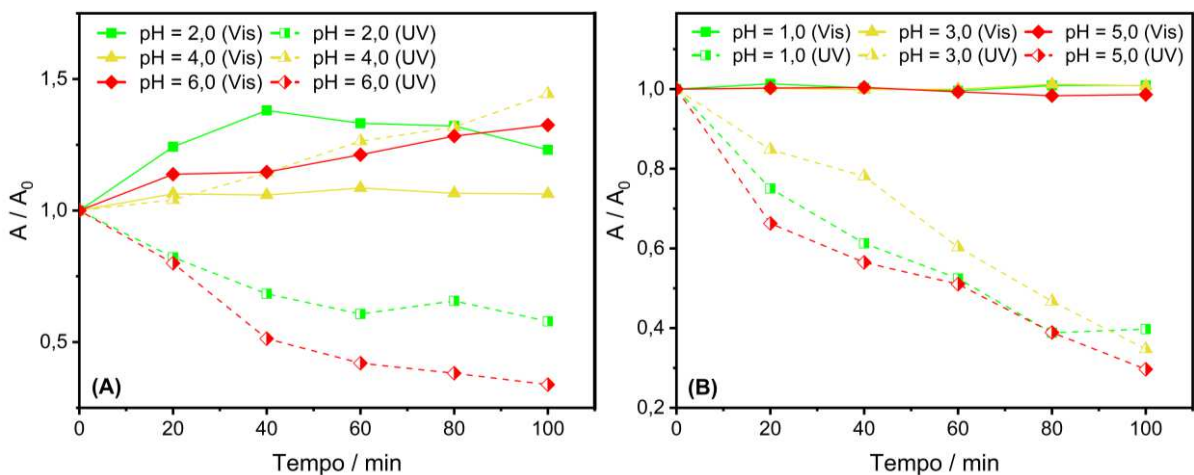
mas, na realização destas variações, novamente resultados similares de constância ou aumento sutil de absorvância foram obtidos (não apresentados aqui). Como novo parâmetro a se variar pensou-se na variação do pH do meio reacional, que poderia ser de grande eficiência dado que o pH empregado foi proposto a partir de dados imprecisos de pKa verificados em literatura. Outro parâmetro testado a radiação incidente utilizada, considerando agora também o uso de lâmpada com emissão na região do ultravioleta (espectros de emissão das lâmpadas mostrados na Figura 25). Tanto a variação do pH (propostos dois novos valores) como a troca de lâmpadas foi avaliada simultaneamente, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26.

Figura 25 – Espectros de emissão das lâmpadas UV-A e visível utilizadas nos procedimentos de fotodegradação dos contaminantes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 26 – Monitoramento da variação de absorvância dos experimentos de fotodegradação mediante variação do pH e fonte de radiação excitante. (A) TEB e (B) 2,4-D.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

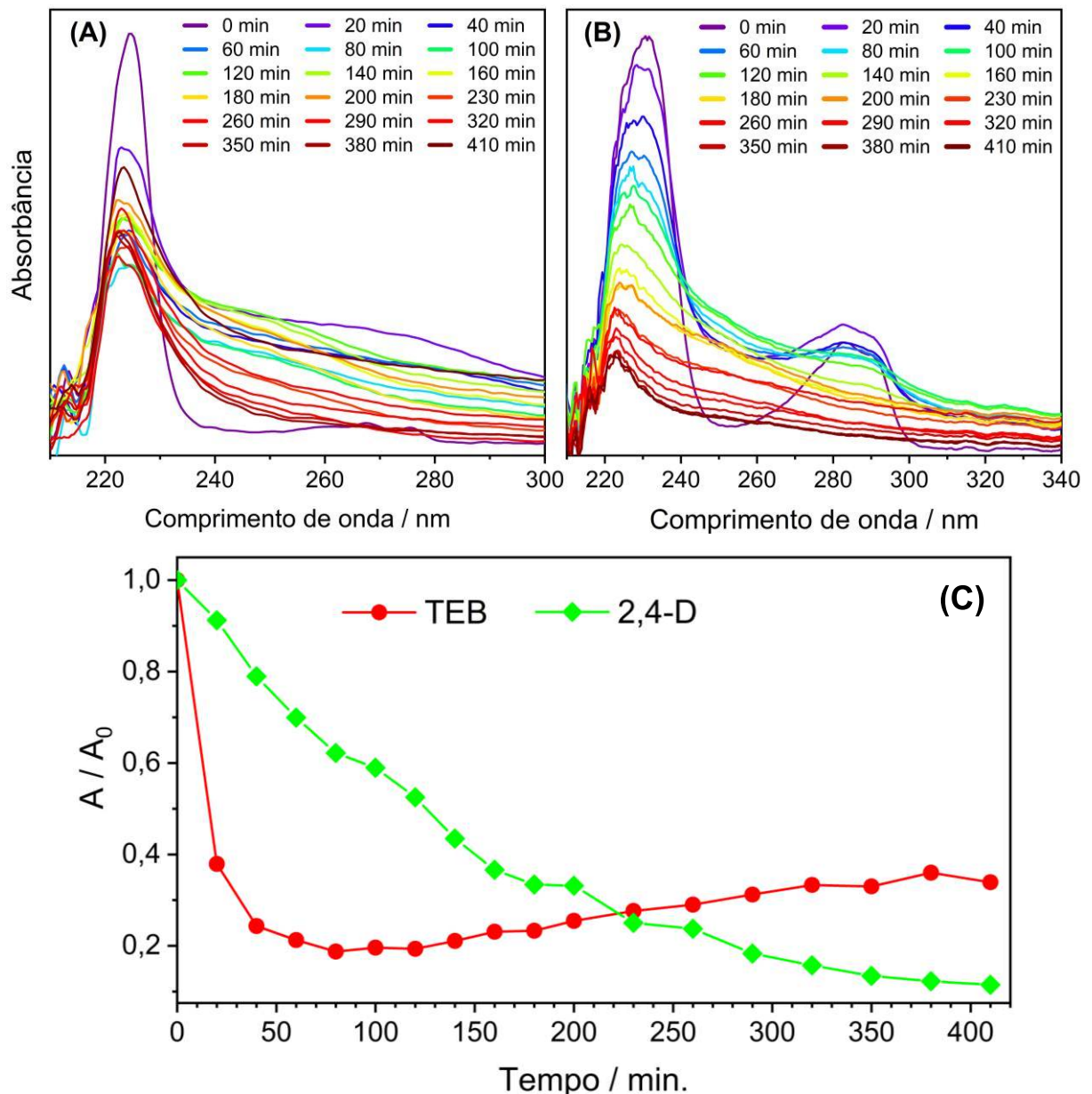
Como verificado principalmente na Figura 26, a sinergia entre a radiação visível e a variação do pH inicial ajustado para as reações novamente não surtiu efeito positivo no que diz respeito à degradação dos dois pesticidas. Para os experimentos com TEB (Figura 26A), os dois novos valores de pH ajustados (quando empregada luz visível) proporcionaram aumento da absorbância da banda característica monitorada do composto, esta referente ao anel 1,2,4-triazol contido em sua estrutura (JURAŠEKOVÁ *et al.*, 2022), verificando-se resultado similar para experimento em pH 4,0 com luz UV. No entanto, quando avaliado ajustes de pH para 2,0 e 6,0, empregando radiação UV, resultados positivos foram verificados para a remoção de TEB. Mais claramente pronunciado, a sinergia entre os diferentes valores de pH ajustados e o uso de radiação ultravioleta surtiu efeito positivo na degradação de 2,4-D (Figura 26B), onde tanto o valor inicialmente proposto (pH 3,0) como os novos valores proporcionaram degradação entre 60 e 70% da concentração inicial empregada.

Mesmo o alvo do projeto tendo sido o uso de radiação visível com fonte de energia externa para os procedimentos fotocatalíticos, o uso de radiação ultravioleta (emissão máxima em 368 nm) se mostra relevante tecnologicamente visto que em literatura é extensamente reportado o uso de radiação UV-C (comumente lâmpadas de vapor de Hg; emissão máxima em 254 nm) na ativação de semicondutores com grandes valores de *gap* de energia (como TiO₂ aqui empregado). Os resultados encontrados podem ser possivelmente explicados pela radiação utilizada ter pequena sobreposição à região de absorção característica do semicondutor puro (reflectância difusa; Figura 15A), ou ainda por esta ser ressonante às nanopartículas de Ag empregadas (vide espectro na Figura 8B). Faz-se importante ainda ressaltar que nesta etapa experimentos de fotólise não foram avaliados, visto que a radiação incidente não é ressonante com as regiões características de absorção na região do ultravioleta de nenhum dos pesticidas avaliados. Diante dos resultados verificados, deu-se então prosseguimento aos experimentos de fotodegradação empregando-se radiação UV-A para a ativação do catalisador híbrido AT320.

Dando continuação às reações de fotodegradação, para TEB optou-se então por uso de sistema AT320/UV (pH = 6,0), e para pesticida 2,4-D AT320/UV (pH = 5,0). Os experimentos citados foram repetidos, agora por um maior tempo de reação (aproximadamente 7h), estes apresentados a seguir na Figura 27 A–C, e um experimento longo de 18h exclusivo para análise SERS. Para a degradação de TEB, forte tendência de queda de absorbância é novamente observada até cerca de 100 minutos de irradiação, como anteriormente observado no experimento de otimização. Após esse tempo, aumento de absorbância da banda característica do composto é observado, podendo este ser um indicativo de presença de novas espécies em

solução decorrente da decomposição de TEB. Já para experimento de remoção de 2,4-D não foi observado aumento de intensidade da banda, decaindo mais uniformemente durante o tempo avaliado. Ao fim das quase 7h de experimento, a reação aparentemente se estabiliza, havendo menor variação de absorbância da banda monitorada.

Figura 27 – (A) Monitoramento UV–VIS das reações de degradação longas de (A) TEB e (B) 2,4-D. (C) Variação de absorbância no tempo para os experimentos de degradação.

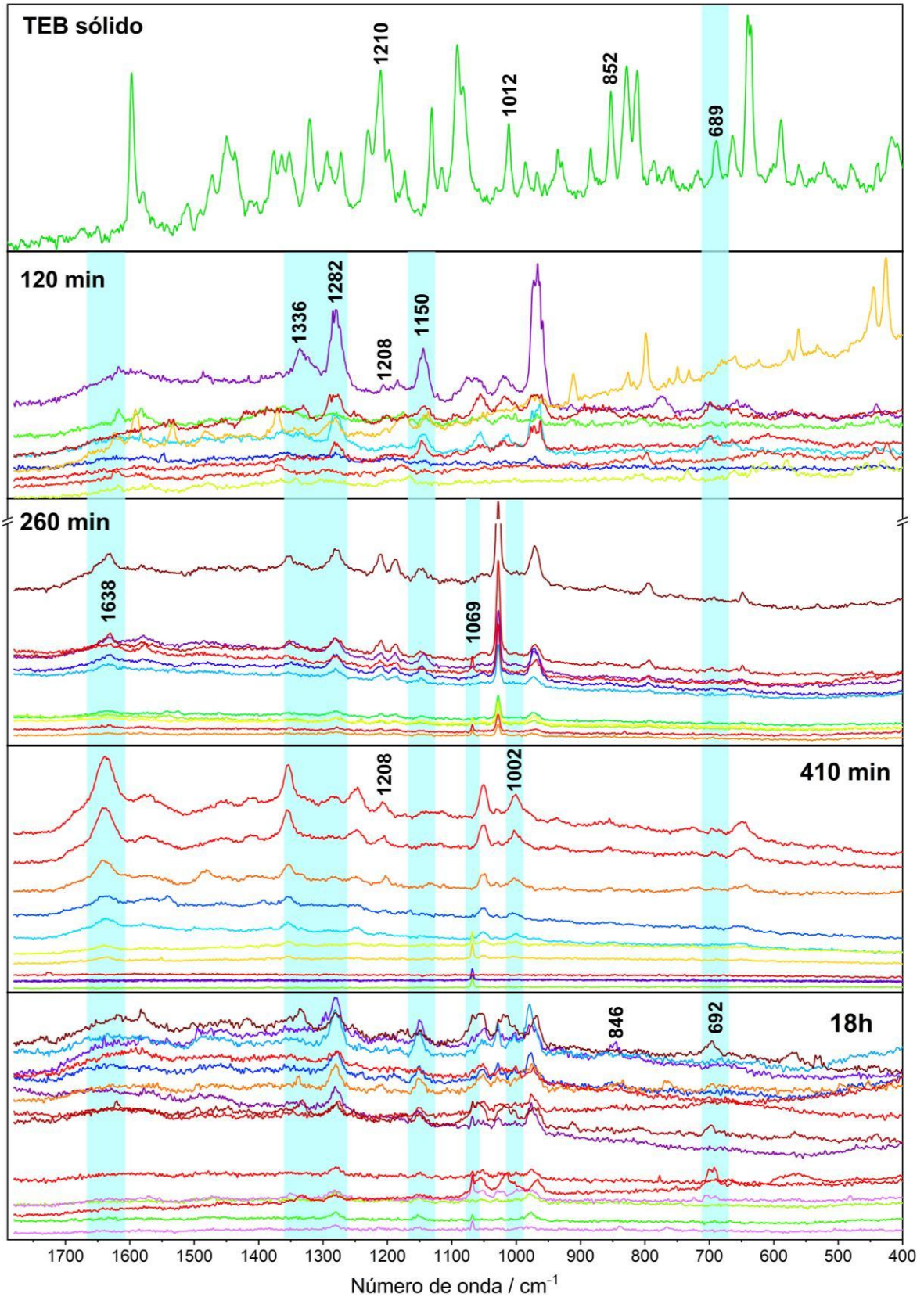


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A seguir é apresentado na Figura 28 o monitoramento SERS da degradação de TEB, onde foram analisados os tempos de reação 120, 260 e 410 min, além do experimento de 18h

de reação realizado. Diversas análises foram realizadas com vários pontos na superfície de amostra seca, mas apenas os espectros onde se observaram bandas foram selecionados, sendo aqui apresentados. Buscando caracterizar os espectros obtidos, inicialmente procurou-se por referências que apresentassem espectros Raman e/ou SERS do analito investigado. No entanto, a literatura se mostra escassa no que diz respeito à caracterização vibracional desta molécula. Alguns poucos trabalhos são encontrados, onde espectro Raman foi obtido mas suas bandas não são atribuídas. Dificuldade de obtenção de espectro é reportada por Webster e colaboradores, onde os autores reportam apenas espectros em solução preparada em solvente tetracloreto de carbono, dada dificuldade de obtenção de espectros em meio aquoso (WEBSTER *et al.*, 2016). Um único trabalho foi encontrado, de Jurašeková e colaboradores (JURAŠEKOVÁ *et al.*, 2022), onde foi realizada análise Raman (solução em metanol) e SERS (com uso de coloide de AgNP) do pesticida tanto teórica como experimentalmente, sendo essa a principal referência utilizada nesta parte do estudo.

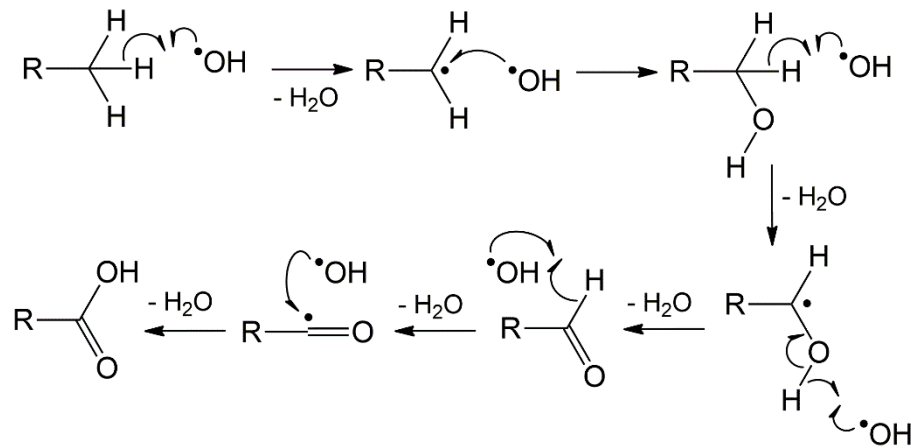
Figura 28 – Espectro Raman do fungicida TEB em fase sólida e monitoramento SERS das alíquotas de sua reação de degradação. λ_{laser} : 632,8 nm (0,2 mW); 2 coadições (15 s).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As regiões em azul nos espectros destacam as principais alterações observadas durante o monitoramento SERS para a fotodegradação de TEB. Na região destacada próxima à 1600 cm^{-1} é observada o surgimento de banda em 1638 cm^{-1} , características de carbonilas (estiramento C=O). Esta nova banda aumenta de intensidade (e se alarga) desde o tempo de 120 minutos até 410 minutos, finalmente não sendo detectada na análise de alíquota de reação de 18h. A presença de carbonila no meio reacional é decorrente das reações características de oxidação por radicais oxigenados (SILVA *et al.*, 2010), como exemplificado na Figura 29:

Figura 29 – Mecanismo de oxidação de alcanos por radicais hidroxila.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Comumente em processos de fotodegradação oxidativa de moléculas orgânicas, são formados ácidos carboxílicos de cadeia curta, como ácido acético, propanoico, butanoico, tartárico, etc., o que poderia explicar a detecção de carbonilas no sistema (MONTES; SILVA; AQUINO, 2017; PEREIRA *et al.*, 2017). A ausência dessa banda na análise da alíquota de 18h pode ser explicada ainda pela perda deste grupo na forma de dióxido de carbono, também extensamente reportado em literatura para este tipo de processo oxidativo avançado. Em um sistema de degradação oxidativa ideal, quando todo o esqueleto carbônico é oxidado (e também outros heteroátomos que estejam presentes), os produtos gerados neste tipo de reação seriam CO_2 , H_2O , além de outros possíveis íons como $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ e SO_4^{2-} . Outros produtos decorrentes de redução também são possíveis, como CH_4 e $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, mas estes são gerados em menor quantidade quando comparado aos produtos de oxidação.

Nesta mesma região também seriam observadas duas bandas características referentes a estiramentos C–C do anel de seis membros, como observado na análise do sólido puro em 1587 e 1598 cm^{-1} . Em alguns poucos espectros ainda se observou estas bandas, mas em baixa

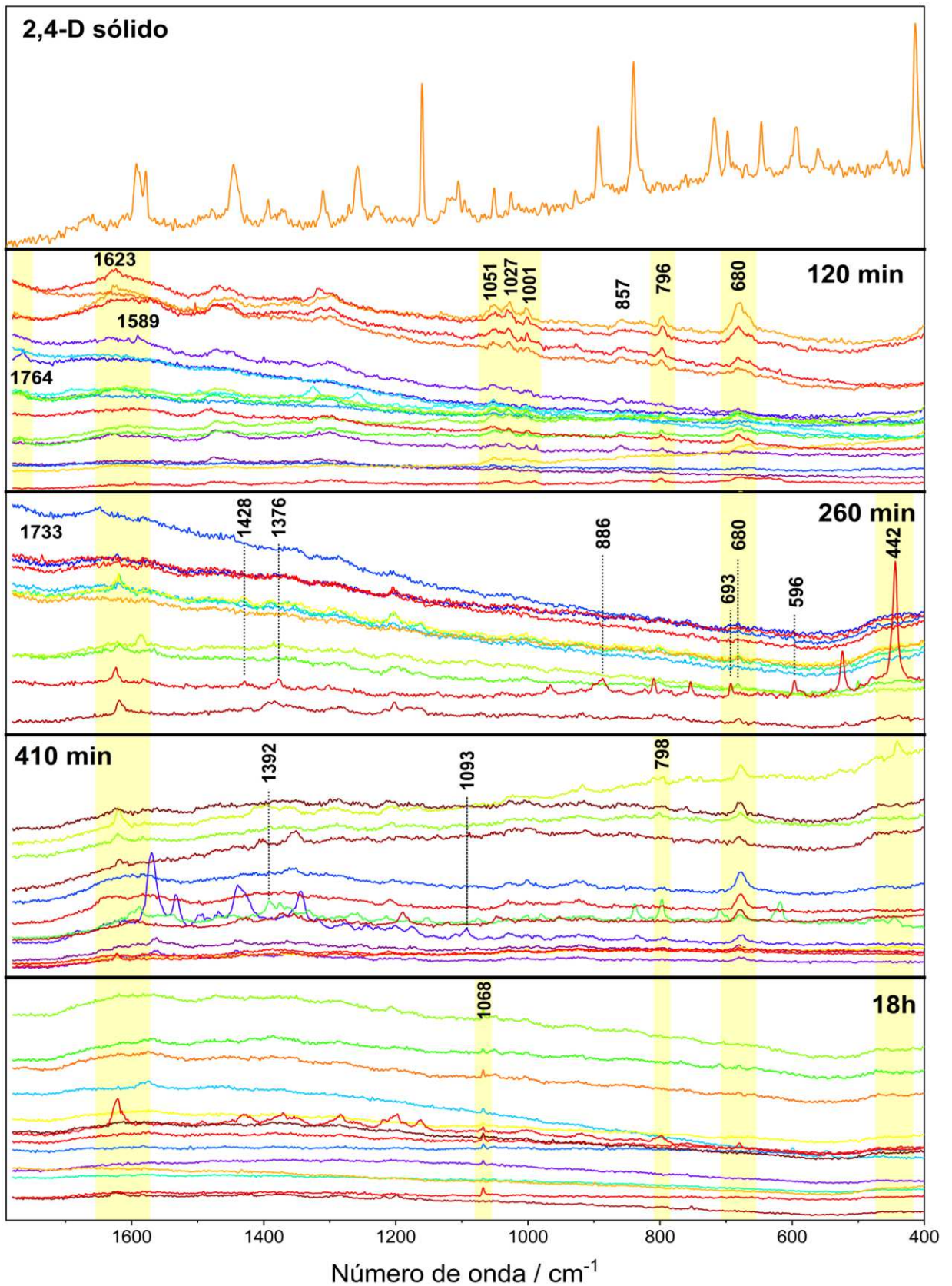
intensidade. De 120 para 260 minutos de reações estas bandas diminuem em intensidade (e frequência com que são observadas), sugerindo que este grupo tenha sido degradação (provavelmente com a abertura do anel por reações de captura/transferência de elétrons pelos radicais oxigenados) ou que tenha se desligado do restante da molécula. Na análise da alíquota de 18h observou-se em um único espectro banda em 1580 cm^{-1} , podendo esta ser referente ao grupo citado. Além disso, banda em 692 cm^{-1} é observada na mesma análise, referente deformação angular no plano do grupo fenil e fora do plano do anel triazólico além de estiramento C-Cl (689 cm^{-1} para a amostra sólida), característicos da estrutura original de TEB. No entanto, essa banda possui intensidade relativa baixa no espectro Raman do sólido e pode ser atribuída a outra espécie nos espectros SERS do processo de degradação. Uma banda alargada é observada em 1002 cm^{-1} (1012 cm^{-1} para TEB sólido), referente à respiração do anel, foi observada também no experimento de 18h (mais evidente na análise de 410 minutos), mas devido ao alto ruído espectral esta banda é de difícil atribuição. Com isso, supõe-se que o grupo citado possa ainda estar presente, mesmo após 18h de reação, seja pela presença de moléculas intactas de TEB ou que este grupo faça parte de uma molécula produto de reação.

A partir da análise do tempo de reação de 260 minutos, é observado em alguns espectros banda em 1068 cm^{-1} , podendo este ser referente ao anel triazólico característico de TEB. Dada a falta de referências para TEB, buscou-se então trabalhos que reportassem análises Raman e SERS de 1,2,4-triazol em sua forma isolada, pensando-se na sua possível separação do restante da estrutura durante a reação. Em trabalho onde se avaliou a coordenação dos três átomos de nitrogênio do anel em superfície de cobre, Muniz-Miranda e colaboradores atribuem esta banda como sendo referente a estiramento N-N, apresentando-se em 1068 cm^{-1} para análise Raman e em 1050 cm^{-1} para SERS em substrato de Cu (MUNIZ-MIRANDA; MUNIZ-MIRANDA; CAPORALI, 2014). Em outro trabalho, empregando-se agora coloide de prata como substrato SERS, mesmo modo vibracional é observado em 1063 cm^{-1} para espectro Raman e 1056 cm^{-1} em espectro SERS (PERGOLESE; MUNIZ-MIRANDA; BIGOTTO, 2008). Comparando-se os resultados destes dois trabalhos com os espectros obtidos, outras três bandas características do triazol são confirmadas nos espectros a partir de 120 minutos de reação: 1336 cm^{-1} ($\nu\text{ N-N} + \nu\text{ C-N}$), 1282 cm^{-1} ($\nu\text{ C-N} + \delta\text{ H-C-N}$) e 1150 cm^{-1} ($\nu\text{ C-N} + \delta\text{ N-C-N}$). O aparecimento de banda em 1068 cm^{-1} durante as análises permite inferir que o anel triazólico pode ser um dos possíveis produtos de degradação (sem que haja a abertura do anel), e possivelmente se destacou durante as análises das alíquotas finais de reação por possível maior facilidade de coordenação deste grupo com a superfície metálica, que se torna menos saturada com a degradação das demais moléculas no meio.

Outra hipótese levantada foi a de formação de terc-butanol durante os experimentos de degradação após hidroxilação do grupo terc-butil presente na estrutura de TEB, mas até o momento nenhum trabalho em literatura (passível de comparação) foi encontrado para Raman ou SERS. Para as demais bandas observadas nos espectros SERS, ou não foi até então possível sua atribuição, ou são bandas referentes a moléculas inalteradas de TEB, como 1208 cm^{-1} (δ O–H + δ C–H + τ CH₂; 1210 cm^{-1} no sólido) e 846 cm^{-1} (γ fenil; 852 cm^{-1} no sólido), sendo estas reportadas como intensas em espectros SERS por Jurašeková e colaboradores (além das já citadas bandas para o grupo triazol).

O experimento de degradação de 2,4-D apresentado na Figura 27 B e C também foi avaliado por espectroscopia SERS (mesmos tempos de reação), e os resultados obtidos estão apresentados abaixo na Figura 30. Como observado em todos os tempos de reação analisados, nenhum dos espectros SERS obtidos apresentou padrão espectral semelhante a trabalhos reportados em literatura para este pesticida. Na primeira alíquota analisada, 120 minutos, maior semelhança no padrão espectral entre os diferentes espectros é observada, enquanto nas amostras de 260 e 410 minutos de reação observam-se alguns espectros com padrões diferentes, podendo ser um indicativo de novas espécies químicas decorrentes da reação de degradação. Na mesma alíquota de 120 minutos algumas bandas reportadas para 2,4-D em literatura possivelmente são observadas, como em 796 cm^{-1} (δ C–Cl), 857 cm^{-1} (ν C–C_{anel} + ν C–O + ν C–Cl), 1589 e 1623 cm^{-1} (ambos ν C–C_{anel} + ν_{as} COO⁻), algumas destas também observadas em outros tempos de reação (HASSAN *et al.*, 2019, 2021; SANTOS COSTA *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2016). No entanto, bandas na região de 1000 cm^{-1} (mais especificamente 1001 , 1027 e 1051 cm^{-1}) não são observadas nos espectros SERS de 2,4-D obtidos por estes autores, reforçando a possível presença de diferentes espécies no meio reacional.

Figura 30 – Espectro Raman do herbicida 2,4-D em fase sólida e monitoramento SERS das alíquotas de reação de degradação. λ_{laser} : 632,8 nm (0,2 mW); 2 coadições (25 s).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nos espectros da alíquota de 260 minutos de reação, um espectro destoa dos demais, tanto no perfil espectral como em intensidade das bandas. Este espectro, de acordo com a literatura, é um sinal de moléculas não degradadas de 2,4-D. Algumas bandas SERS características de 2,4-D são identificadas: 442 cm^{-1} ($\delta\text{ C-Cl}$ para Zhu e colaboradores; $\nu\text{ C-C}_{\text{anel}} + \nu\text{ C-Cl}$ para Santos Costa e colaboradores), 596 cm^{-1} ($\gamma\text{ C-C}_{\text{anel}}$), 693 cm^{-1} ($\nu\text{ C-C}_{\text{anel}} + \delta\text{ COO}^-$), 886 cm^{-1} ($\nu\text{ C-C}_{\text{anel}} + \nu\text{ C-O} + \nu\text{ C-Cl}$), 1376 cm^{-1} ($\omega\text{ CH}_2$), 1428 cm^{-1} ($\nu\text{ C-C} + \nu_s\text{ COO}^- + \omega\text{ CH}_2$), além da banda já citada em 1623 cm^{-1} . Este perfil espectral não foi mais observado na amostra de 260 minutos, nem nas demais amostras de tempos mais avançados de reação.

Em literatura são reportados como principais produtos de degradação de 2,4-D compostos fenólicos, como fenol, clorofenóis mono ou dissubstituídos, catecol, hidroquinona, além de clorobenzeno, *p*-benzoquinona e outras moléculas menores (FORTI *et al.*, 2020; GOLSHAN *et al.*, 2018; HERRMANN *et al.*, 1998). Primeiramente, avaliou-se a possível presença de clorobenzeno e 1,3-diclorobenzeno. Até o momento, não foram encontrados trabalhos envolvendo a análise Raman ou SERS da espécie dissubstituída. Já para clorobenzeno, alguns poucos trabalhos foram encontrados, em sua maioria com pouca ou nenhuma atribuição de bandas. As poucas bandas reportadas se sobrepõem a atribuições de bandas para a estrutura de 2,4-D, dificultando assim a identificação de espécies benzênicas cloradas nos espectros SERS. Sivashanmugan e colaboradores atribuíram duas bandas SERS de clorobenzeno, em 1000 e 1063 cm^{-1} , respiração e a deformação angular no plano do anel, respectivamente (SIVASHANMUGAN *et al.*, 2019). A última banda citada poderia ser uma possível atribuição para a banda observada em 1068 cm^{-1} nos espectros SERS de 18h de degradação (e também para mesma banda nos experimentos de degradação de TEB); no entanto, a banda mais intensa observada por esses autores (próxima a 1550 cm^{-1} ; não atribuída) não é verificada nos espectros onde se observa banda em 1068 cm^{-1} .

Seguindo a investigação de possíveis produtos, buscou-se em literatura trabalhos SERS de espécies fenólicas. Primeiramente pesquisou-se por análises Raman ou SERS das substâncias cloradas, 2-clorofenol, 4-clorofenol, e 2,4-diclorofenol, encontrando-se resultados apenas para 4-clorofenol. Banda em 1093 cm^{-1} é observada em espectros SERS da amostra de 410 minutos, atribuída por Qiu e colaboradores como estiramento C-O da molécula de 4-clorofenol (em 1082 cm^{-1} para Kamal e colaboradores) (KAMAL; YANG, 2022; QIU *et al.*, 2019). Porém, no espectro onde é observada esta banda outras mais intensas são verificadas, nenhuma delas com atribuição a partir dos autores citados. Outras bandas mais intensas também são informadas pelos autores mas não aqui verificadas.

Agora buscando por substâncias fenólicas não cloradas e derivados, Li e colaboradores reportam presença de três bandas intensas em espectros SERS de fenol, em 616, 810 e 1032 cm^{-1} (sem atribuição pelos autores) (LI, D. *et al.*, 2010), podendo a última ser especulada como sendo a banda observada em 1027 cm^{-1} na amostra de 120 minutos de reação. Banda em 1034 cm^{-1} em análise SERS de fenol foi observada por Eremina e colaboradores (EREMINA *et al.*, 2022), além de outras bandas de maior intensidade em 1172/1199 cm^{-1} (δ C–H), 1414 cm^{-1} (δ O–H) e 1593/1605 cm^{-1} (ν C–C_{anel}). As novas bandas não foram verificadas nos espectros onde se apresentou banda em 1027 cm^{-1} . A presença de catecol (1,2-diidroxibenzeno) também foi avaliada, principalmente segundo dados de Sánchez-Cortés e García-Ramos (2000) e Eremina e colaboradores (2022), mas nenhuma banda informada pelos autores foi verificada (EREMINA *et al.*, 2022; SÁNCHEZ-CORTÉS; GARCÍA-RAMOS, 2000). Yüksel e colaboradores atribuem três bandas características a *p*-benzoquinona e hidroquinona, 800 cm^{-1} (γ CCC_{anel}), 945 cm^{-1} (δ C–C + δ C–H) e 1391 cm^{-1} (ν C–C + δ C–H) (YÜKSEL *et al.*, 2015), podendo duas destas serem atribuição para bandas verificadas em um mesmo espectro da análise de alíquota de 410 minutos de reação (em 798 e 1392 cm^{-1}).

A princípio, as espécies fenólicas propostas (cloradas e não cloradas) não podem ser confirmadas como produtos de reação no presente trabalho, dada discrepância com dados reportados em literatura (em muitos casos uma literatura divergente) ou dificuldade de atribuição dada coincidência/sobreposição com bandas de 2,4-D. Adicionalmente, muitos dos trabalhos encontrados visavam a quantificação destas espécies (principalmente em amostras ambientais dada sua toxicidade), sem uma completa atribuição das bandas Raman/SERS destes analitos.

É reportada em literatura também a formação de alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta como os ácidos acético, oxálico, glicólico e glioxílico, após ataque de radicais ao carbono C1 do anel aromático, clivagem de ligação C–O e formação de 2,4-clorofenol e o ácido glioxílico citado (possivelmente os dois primeiros produtos formados no meio) (FORTI *et al.*, 2020; GOLSHAN *et al.*, 2018; SUN; PIGNATELLO, 1995). As demais espécies ácidas informadas são geradas após reações com o ácido glioxílico formado e/ou pela abertura do anel benzênico. A formação destas moléculas no decorrer da reação pode ser responsável pelo aparecimento de bandas possivelmente referentes a presença de carbonila e grupo carboxílico/carboxilato, como verificado em diferentes espectros em diferentes tempos de reação, e em diferentes números de onda (acima de 1600 cm^{-1}). Taddei e colaboradores atribuem banda Raman em 1730 cm^{-1} como referente a estiramento do grupo carboxílico do ácido glioxílico (observada aqui em 1733 cm^{-1} ; 260 minutos), sendo essa uma sugestão da

presença desta molécula (TADDEI *et al.*, 2015). Delgado e colaboradores realizaram estudo SERS deste ácido adsorvido em eletrodos de Au (DELGADO *et al.*, 2010). Os autores atribuem duas bandas características a esta molécula, em 922 cm^{-1} ($\nu\text{ C-C}$) e 1380 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim}}\text{ O-C-O}$), que podem ser também atribuídas a um produto de hidrólise desta molécula ($\text{HC(OH)}_2\text{COOH}$; um diol geminal). Bandas com número de onda próximos são verificados nos espectros obtidos, em 918 e 1377 cm^{-1} . Adicionalmente, em dois dos espectros da alíquota de 120 minutos, é observada banda em 1764 cm^{-1} , que é atribuída pelos mesmos autores (por meio de cálculos teóricos; espectro Raman) como sendo referente a estiramento C=O de aldeído, além bandas na faixa de 1050 a 1100 cm^{-1} referentes a estiramento C-OH do produto de hidrólise mencionado. Esta última informação pode justificar a presença de algumas bandas observadas próximas a esta região na análise do tempo de 120 minutos de reação, e ausência destas em outros tempos de reação analisados (devido reação do ácido glioxílico para formar outros ácidos de cadeia curta). Heck e colaboradores reportam bandas largas próximas a 1500 e 1200 cm^{-1} como sendo referentes à estiramentos simétrico e antissimétrico de glicolato (base conjugada do ácido glicólico), respectivamente; os mesmos autores atribuem por cálculos teóricos bandas em 1740 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) e 1130 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$), para SERS de ácido glicólico, e 1630 e 1360 cm^{-1} , para íon glicolato (HECK *et al.*, 2013). De acordo com estes dados, ácido glicólico/glicolato também pode ser sugerido como produtos de degradação de 2,4-D observado por SERS.

Dada a presença de banda em 1068 cm^{-1} na análise das alíquotas de degradação dos dois pesticidas, TEB e 2,4-D, cogitou-se então que esta banda pudesse representar algo em comum entre os dois experimentos, neste caso indicar a formação de alguma espécie a partir do catalisador AT320. Pensado nisso buscou em literatura possíveis espécies que poderiam ter sido formadas a partir dos componentes de AT320, TiO_2 e Ag^0 . Na caracterização de óxidos de prata (I) e (III), Waterhouse e colaboradores (2001) reportam presença de banda neste mesmo número de onda observado, relativo a Ag_2CO_3 decorrente de reação de Ag_xO com CO_2 atmosférico (WATERHOUSE; BOWMAKER; METSON, 2001). No entanto, nos espectros onde banda em 1068 cm^{-1} é observada não são verificadas outras bandas Raman informadas pelos autores para este material (próximas a 430 e 490 cm^{-1}). Adicionalmente, nenhum dos picos observados em análises DRX pelos autores foram verificados aqui no presente trabalho. Geisler e colaboradores reportam banda Raman em 1067 cm^{-1} referente a estiramento simétrico do ânion carbonato (em análises de Na_2CO_3) (GEISLER *et al.*, 2012), podendo esta ser uma resposta viável pensando-se na presença de banda em 1068 cm^{-1} e possível formação desta molécula em solução após oxidação da cadeia carbônica das moléculas estudadas.

Para o caso de monitoramento SERS da degradação de 2,4-D, a revisão bibliográfica foi mais ampla mas os resultados menos conclusivos. Diversos produtos de degradação de 2,4-D são reportados em literatura (principalmente comparado a TEB), sendo essa uma substância estudada há décadas. Mesmo com produtos já confirmados em literatura para a oxidação deste pesticida (geralmente com o uso de técnicas de separação hifenadas a espectrometria de massas), a identificação SERS das estruturas propostas foi dificultada principalmente pela baixa intensidade das bandas verificadas, bem como a possível sobreposição de diversas bandas características dos produtos reportados (dada similaridade entre as estruturas). Para um melhor entendimento do caminho de reação de degradação de 2,4-D seriam necessárias análises de mais alíquotas de diferentes tempos de reação, podendo ser ainda auxiliada com a deconvolução de possíveis bandas sobrepostas observadas, além da simulação de espectros Raman/SERS dos principais produtos com auxílio de química computacional.

5 CONCLUSÕES

O método de síntese de nanopartículas de prata empregado foi reproduzido com sucesso, observando-se a formação das nanopartículas tanto na reprodução do método original como nas adaptações propostas; a variação da concentração dos reagentes empregados na síntese se mostrou importante no estudo da variação de tamanho e obtenção de diâmetro específico almejado neste projeto.

Modificações do TiO_2 com AgNP foram realizadas e caracterizadas. Tal modificação causou poucas alterações comparadas às análises do semicondutor isoladamente, nos valores de energia de *gap* de banda obtidos por reflectância difusa e de pH_{CZ} por medidas potencial- ζ . Pequenas alterações foram observadas por espectroscopia Raman, com deslocamentos de bandas características do semicondutor quando avaliado o nível mais alto de Ag, podendo este ser um indicativo de sucesso na síntese avaliada.

Os procedimentos de degradação fotocatalítica dos pesticidas empregando-se luz visível simulada não apresentaram a eficiência esperada inicialmente, mesmo que os catalisadores sintetizados tenham se mostrados eficazes na decomposição do corante cristal violeta empregado como molécula de teste. No entanto, verificado ainda com a molécula de teste, observou-se que quando utilizados os componentes individuais do catalisador híbrido, TiO_2 e AgNP, nenhum resultado positivo com relação à remoção do corante foi observado, demonstrando a boa sinergia fotocatalítica entre os dois materiais, mesmo que os resultados obtidos para o estudo mais detalhado da degradação do corante apontem que reações fotolíticas são relevantes dentre os bons resultados verificados.

As taxas de degradação de TEB e 2,4-D foram bastante efetivas nas melhores condições de pH e usando lâmpada emissora de radiação UV-A, chegando a aproximadamente 80% para TEB em 100 minutos de reação, e 90% para 2,4-D com 400 minutos de fotodegradação. O monitoramento SERS das alíquotas de reação foi pouco conclusivo, mas a inferência de alguns produtos formados pôde ser feita. Dada a presença de grupo fenil clorado na estrutura de ambos os pesticidas, a formação de benzeno mono ou dissubstituído por átomos de cloro pode ser sugerida, bem como a presença de espécies fenólicas cloradas ou não. Para o caso de TEB a mais forte sugestão que pode ser feita é quanto à formação de produtos contendo o anel 1,2,4-triazol (ou o anel livre) intacto. Já para 2,4-D a maior inferência é com relação à formação dos ácidos glicólico e glioxílico e suas respectivas bases conjugadas.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

A respeito da caracterização dos materiais produzidos, espera-se a repetição/realização de microscopia eletrônica de varredura, além de possível análises por microscopia eletrônica de transmissão para uma melhor caracterização da morfologia dos materiais sintetizados neste projeto.

Com relação ao sistema fotocatalítico de degradação de pesticidas, espera-se uma avaliação dos resultados já obtidos para os pesticidas TEB e 2,4-D e a realização de análises SERS complementares de forma a melhor compreender os mecanismos envolvidos na decomposição dos compostos, bem como a proposta de novos produtos e/ou intermediários que ter sido formados durante os procedimentos.

REFERÊNCIAS

- ABEBE, Buzuayehu; MURTHY, H. C.Ananda; AMARE, Enyew. Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 14, p. 100336, 2020.
- AKERDI, Abdollah Gholami; BAHRAMI, S. Hajir. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103283, 2019.
- ALBRECHT, M. Grant; CREIGHTON, J. Alan. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1977.
- ALHARBI, Omar M.L. *et al.* Health and environmental effects of persistent organic pollutants. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 263, p. 442–453, 2018.
- ALI, H. M.; SHEHATA, S. F.; RAMADAN, K. M.A. Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 2917–2926, 2016.
- ALMIJBILEE, Muntadher M.Alwan *et al.* Polyetheramide organic solvent nanofiltration membrane prepared via an interfacial assembly and polymerization procedure. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 234, n. May 2019, p. 116033, 2020.
- AMENDOLA, Vincenzo *et al.* Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 29, n. 20, 2017.
- ANI, I. J. *et al.* Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 205, p. 930–954, 2018.
- BARTOLOMEU, M. *et al.* Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. **Photochemical and Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 1573–1598, 2018.
- BHASKAR REDDY, A. Vijaya *et al.* Simulation of a conventional water treatment plant for the minimization of new emerging pollutants in drinking water sources: process optimization using response surface methodology. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 19, p. 11550–11560, 2017.
- BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential - What they are and what they are not?. **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 235, p. 337–351, 2016.
- BINI DHOUIB, Ines *et al.* Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review. **Journal of Applied Biomedicine**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 85–90, 2016.
- BLANDRE, E. *et al.* Limit of efficiency of generation of hot electrons in metals and their injection inside a semiconductor using a semiclassical approach. **ACS Photonics**, [s. l.], v. 5,

n. 9, p. 3613–3620, 2018.

BOURIKAS, Kyriakos *et al.* Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 107, n. 35, p. 9441–9451, 2003.

BRASIL. ATO nº 59, de 19 de outubro de 2020. **DOU Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 204, p. 27, 23 out. 2020.

BRASIL. ATO nº 9, de 22 de fevereiro de 2021. **DOU Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 37, p. 7, 25 fev. 2021.

BROOKS, Bryan W. Greening chemistry and ecotoxicology towards sustainable environmental quality. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 10, p. 2575–2582, 2019.

BRUZZONITI, Maria Concetta *et al.* Flow injection method for the determination of silver concentration in drinking water for spacecrafts. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 665, n. 1, p. 69–73, 2010.

BUENO, Romero *et al.* SEMICONDUCTORES HETEROESTRUTURADOS: UMA ABORDAGEM SOBRE OS PRINCIPAIS DESAFIOS PARA A OBTENÇÃO E APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOQUÍMICOS AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS. **Química Nova**, [s. l.], 2019.

CACCIATO, Giuseppe *et al.* Enhancing carrier generation in TiO₂ by a synergistic effect between plasmon resonance in Ag nanoparticles and optical interference. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 32, p. 13468–13476, 2015.

ČADKOVÁ, Eva *et al.* The influence of copper on tebuconazole sorption onto soils, humic substances, and ferrihydrite. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 4205–4215, 2013.

CALDAS, Eloisa Dutra. **Toxicological Aspects of Pesticides**. [S. l.: s. n.], 2019.

CALISKAN, Salim *et al.* Enhancing Solar Water Splitting of Textured BiVO₄ by Dual Effect of a Plasmonic Silver Nanoshell: Plasmon-Induced Light Absorption and Enhanced Hole Transport. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 3, n. 12, p. 11886–11892, 2020.

CAÑAMARES, Maria Vega *et al.* DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 51, p. 20295–20300, 2008.

CAREY, John H.; LAWRENCE, John; TOSINE, Helle M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 697–701, 1976.

CASADO, J.; SANTILLO, D.; JOHNSTON, P. Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1024, p. 1–17, 2018.

CEBALLOS-CHUC, M. C. *et al.* Influence of brookite impurities on the raman spectrum of

TiO₂ anatase nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 34, p. 19921–19930, 2018.

CHAWLA, Prince *et al.* Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 10, p. 292–307, 2018.

CHOI, Hyun Chul; JUNG, Young Mee; KIM, Seung Bin. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 33–38, 2005.

COLMENARES, Juan C. *et al.* Sonophotodeposition of Bimetallic Photocatalysts Pd-Au/TiO₂: Application to Selective Oxidation of Methanol to Methyl Formate. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 1676–1685, 2015.

CONNELLY, Karen A.; IDRIS, Hicham. The photoreaction of TiO₂ and Au/TiO₂ single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 260–280, 2012.

CREIGHTON, J. Alan; BLATCHFORD, Christopher G.; ALBRECHT, M. Grant. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, [s. l.], v. 75, p. 790–798, 1979.

CRINI, Grégorio; LICHTFOUSE, Eric. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019.

CUERDA-CORREA, Eduardo Manuel; ALEXANDRE-FRANCO, María F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Carmen. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 12, n. 1, 2020.

DAL'TOÉ, Adrieli T.O. *et al.* Lanthanum doped titania decorated with silver plasmonic nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under UV-visible light. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 441, p. 1057–1071, 2018.

DARBY, Brendan L.; LE RU, Eric C. Competition between molecular adsorption and diffusion: Dramatic consequences for SERS in colloidal solutions. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 136, n. 31, p. 10965–10973, 2014.

DAS, Ruchita S; AGRAWAL, Y K. Vibrational Spectroscopy Raman spectroscopy : Recent advancements , techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 57, n. 2, p. 163–176, 2011.

DELGADO, José Manuel *et al.* Theoretical and spectroelectrochemical studies on the adsorption and oxidation of glyoxylate and hydrated glyoxylate anions at gold electrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 29, p. 12554–12564, 2010.

DERAEDT, Christophe *et al.* Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 50, n. 91, p. 14194–14196, 2014.

DEVI, L. Gomathi *et al.* Influence of surface metallic silver deposit and surface fluorination on the photocatalytic activity of rutile TiO₂ for the degradation of crystal violet a cationic dye under UV light irradiation. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 10, p. 1–13, 2017.

DIAS, Rita *et al.* Study of the potential of water treatment Sludges in the removal of emerging pollutants. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 4, 2021.

DOWGIALLO, A. M.; GUENTHER, D. A. Determination of the Limit of Detection of Multiple Pesticides Utilizing Gold Nanoparticles and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 67, n. 46, p. 12642–12651, 2019.

EL-NAGGAR, Mehrez E.; WASSEL, Ahmed R.; SHOUAIR, Kamel. Visible-light driven photocatalytic effectiveness for solid-state synthesis of ZnO/natural clay/TiO₂ nanoarchitectures towards complete decolorization of methylene blue from aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 15, n. October 2020, p. 100425, 2021.

EL-ZAHRY, Marwa R. *et al.* Utility of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) for elucidation and simultaneous determination of some penicillins and penicilloic acid using hydroxylamine silver nanoparticles. **Talanta**, [s. l.], v. 144, p. 710–716, 2015.

EREMINA, Olga E. *et al.* Ultrasensitive and multiplex SERS determination of anthropogenic phenols in oil fuel and environmental samples†. **Environmental Science: Nano**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 964–974, 2022.

FAN, Wenguang *et al.* Recent development of plasmonic resonance-based photocatalysis and photovoltaics for solar utilization. **Molecules**, [s. l.], v. 21, n. 2, 2016.

FANG, Lulu *et al.* Heterostructured TiO₂ nanotree arrays with silver quantum dots loading for enhanced photoelectrochemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 730, p. 110–118, 2018.

FAOSTAT. **Pesticides Use**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>. Acesso em: 7 fev. 2022.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 163–166, 1974.

FONSACA, Jéssica E.S. *et al.* Tailoring multifunctional graphene-based thin films: From nanocatalysts to SERS substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 20, p. 9591–9603, 2017.

FORTI, Juliane C. *et al.* A phytotoxicity assessment of the efficiency 2,4-D degradation by different oxidative processes. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 266, n. February, p. 110588, 2020.

FRANK, Andrew J. *et al.* Environmentally benign aqueous oxidative catalysis using AuPd/TiO₂ colloidal nanoparticle system stabilized in absence of organic ligands. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 1615–1622, 2010.

- FRIEDMANN, Donia *et al.* Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: State-of-the-art and future perspectives. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 20, p. 5391–5411, 2016.
- FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian 09**. Versão Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
- FUJISHIMA, AKIRA; HONDA, KENICHI. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, [s. l.], v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- GARCÍA-SERRANO, J. *et al.* Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO₂ nanoparticles. **Current Applied Physics**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 1097–1105, 2009.
- GAUTAM, Pratibha; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, Snehal. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 237, p. 117639, 2019.
- GEISLER, Thorsten *et al.* Real-time monitoring of the overall exchange of oxygen isotopes between aqueous CO₂ and H₂O by Raman spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 90, p. 1–11, 2012.
- GOLSHAN, Masoumeh *et al.* Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 359, n. April, p. 325–337, 2018.
- GRANONE, L. I. *et al.* Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: A meaningful approach?. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 1169–1192, 2018.
- HAKEEM, Khalid Rehman; AKHTAR, Mohd Sayeed; ABDULLAH, Siti Nor Akmar. Plant, soil and microbes: Volume 1: Implications in crop science. **Plant, Soil and Microbes: Volume 1: Implications in Crop Science**, [s. l.], p. 1–366, 2016.
- HAN, Deman; JIA, Wenping; LIANG, Huading. Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 237–241, 2010.
- HARDWICK, Laurence J. *et al.* Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO₂: An in situ Raman microscopy investigation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 52, n. 17, p. 5357–5367, 2007.
- HARWOOD, Jonathan. Could the adverse consequences of the green revolution have been foreseen? How experts responded to unwelcome evidence. **Agroecology and Sustainable Food Systems**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 509–535, 2020.
- HASSAN, Md Mehedi *et al.* Au@Ag nanostructure based SERS substrate for simultaneous determination of pesticides residue in tea via solid phase extraction coupled multivariate calibration. **Lwt**, [s. l.], v. 105, n. December 2018, p. 290–297, 2019.
- HASSAN, Md Mehedi *et al.* Cellulose paper-based SERS sensor for sensitive detection of 2,4-D residue levels in tea coupled uninformative variable elimination-partial least squares. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 248,

2021.

HECK, Kimberly N. *et al.* Using catalytic and surface-enhanced Raman spectroscopy-active gold nanoshells to understand the role of basicity in glycerol oxidation. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 3, n. 11, p. 2430–2435, 2013.

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HERRMANN, Jean Marie *et al.* TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 17, n. 1–2, p. 15–23, 1998.

HESS, Christian. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 3519–3564, 2021.

HOLMBERG, Jenny Perez *et al.* Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 407, p. 168–176, 2013.

HOLYŃSKA-IWAN, Iga; SZEWCZYK-GOLEC, Karolina. Pyrethroids: How they affect human and animal health?. **Medicina (Lithuania)**, [s. l.], v. 56, n. 11, p. 1–5, 2020.

HONG, Dachao *et al.* Plasmonic Ag@TiO₂ Core-Shell Nanoparticles for Enhanced CO₂ Photoconversion to CH₄. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 23, p. 18955–18964, 2019.

HYNING, Dirk L Van; ZUKOSKI, Charles F. Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles. **Langmuir**, [s. l.], v. 14, n. 20, p. 7034–7046, 1998.

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

ISMAIL, Adel A.; BAHNEMANN, Detlef W. One-step synthesis of mesoporous platinum/titania nanocomposites as photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for methanol oxidation. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 428–435, 2011.

IVANOVA, T. *et al.* Optical and structural characterization of TiO₂ films doped with silver nanoparticles obtained by sol-gel method. **Optical Materials**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 207–213, 2013.

JAYARAJ, Ravindran; MEGHA, Pankajshan; SREEDEV, Puthur. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary Toxicology**, [s. l.], v. 9, n. 3–4, p. 90–100, 2016.

JEANMAIRE, David L; VAN DUYNE, Richard P. Surface raman spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, [s. l.], v. 84, n.

1, p. 1–20, 1977.

JIA, Xin; DONG, Ling Ling. Study of surface-enhanced Raman spectroscopy of crystal violet in acid aqueous. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 936, p. 1989–1993, 2014.

JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 129, n. 2, p. 021102, 2021.

JURAŠEKOVÁ, Zuzana *et al.* Vibrational characterization of the pesticide molecule Tebuconazole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 268, p. 120629, 2022.

KAMAL, Surabhi; YANG, Thomas Chung-Kuang. A novel Ag₂SO₃ microcrystal substrate for highly sensitive SERS sensing of multifold organic pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 898, p. 162919, 2022.

KANG, Jun Gill; SOHN, Youngku. Interfacial nature of Ag nanoparticles supported on TiO₂ photocatalysts. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 824–832, 2012.

KARBALAEI AKBARI, Mohammad *et al.* ALD-Developed Plasmonic Two-Dimensional Au-WO₃-TiO₂ Heterojunction Architectonics for Design of Photovoltaic Devices. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 10304–10314, 2018.

KAUSHIK, Madhu; MOORES, Audrey. Review: Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 622–637, 2016.

KEIHAN, Amir Homayoun *et al.* Pd nanoparticle loaded TiO₂ semiconductor for photocatalytic degradation of Paraoxon pesticide under visible-light irradiation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 28, n. 22, p. 16718–16727, 2017.

KHAN, M. Mansoob *et al.* Highly Visible Light Active Ag@TiO₂ Nanocomposites Synthesized by Electrochemically Active Biofilm: A Novel Biogenic Approach. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, p. 4427–4435, 2013.

KHAN, Samreen Heena; PATHAK, Bhawana. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 13, n. October 2019, p. 100290, 2020.

KIM, Ki Hyun; KABIR, Ehsanul; JAHAN, Shamin Ara. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 575, p. 525–535, 2017.

KOŁAŁAJ, Karol; KRAJCZEWSKI, Jan; KUDELSKI, Andrzej. Plasmonic nanoparticles for environmental analysis. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 529–542, 2020.

KONG, Weihang *et al.* Energy transfer by plasmon-induced local electromagnetic field in Au-based TiO₂ plasmonic photocatalysts. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 5203–5215, 2019.

KUDELSKI, Andrzej. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, [s. l.], v. 76, n. 1, p. 1–8, 2008.

KUMARI, Gayatri; KANDULA, Jyothirmayee; NARAYANA, Chandrabhas. How Far Can We Probe by SERS?. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 34, p. 20057–20064, 2015.

KURAMOCHI, Hikaru; TAHARA, Tahei. Tracking Ultrafast Structural Dynamics by Time-Domain Raman Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 143, n. 26, p. 9699–9717, 2021.

LE RU, Eric C.; ETCHEGOIN, Pablo G. Single-molecule surface-enhanced raman spectroscopy. **Annual Review of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 63, p. 65–87, 2012.

LEONG, Wye Hong *et al.* Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: The importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs). **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 260, n. December 2019, p. 109987, 2020.

LI, Chunmei *et al.* Metal-free photocatalysts for various applications in energy conversion and environmental purification. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 882–899, 2017.

LI, Renhong *et al.* Platinum-nanoparticle-loaded bismuth oxide: An efficient plasmonic photocatalyst active under visible light. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 212–221, 2010.

LI, Dan *et al.* Portable surface-enhanced raman scattering sensor for rapid detection of aniline and phenol derivatives by on-site electrostatic preconcentration. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 82, n. 22, p. 9299–9305, 2010.

LI, Haoze *et al.* Surface plasmon resonance-enhanced solar-driven photocatalytic performance from Ag nanoparticle-decorated self-floating porous black TiO₂ foams. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 220, p. 111–117, 2018.

LI, Juan; LOU, Zaizhu; LI, Baojun. Engineering plasmonic semiconductors for enhanced photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 9, n. 35, p. 18818–18835, 2021.

LUNDHAL, P. *et al.* Synthesis and characterisation of monodispersed silver nanoparticles with controlled size ranges. **Micro and Nano Letters**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 62–65, 2008.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MATTHEWS, G. A. **A history of pesticides**. Boston, MA: CAB International, 2018.

MENG, Wei *et al.* SERS and DFT study of crystal violet. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1035, p. 326–331, 2013.

MIKLOS, David B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 139, p. 118–131, 2018.

MISHRA, Vikash *et al.* Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 86, n. May, p. 151–156, 2018.

MONDAL, Kunal; SHARMA, Ashutosh. Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 87, p. 83589–83612, 2016.

MONTES, Isaac J.S.; SILVA, Bianca F.; AQUINO, José M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 200, p. 237–245, 2017.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 586, p. 576–597, 2017.

MOROZ, Pavel *et al.* Plasmon-Induced Energy Transfer: When the Game Is Worth the Candle. **ACS Photonics**, [s. l.], v. 4, n. 9, p. 2290–2297, 2017.

MOSCA, Sara *et al.* Spatially offset Raman spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 21, 2021.

MOSTAFALOU, Sara; ABDOLLAHI, Mohammad. Pesticides: an update of human exposure and toxicity. **Archives of Toxicology**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 549–599, 2017.

MOVASAGHI, Zanyar; REHMAN, Shazza; REHMAN, Ihtesham U. Raman Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 493–541, 2007.

MUNIZ-MIRANDA, Maurizio. SERS monitoring of the catalytic reduction of 4-nitrophenol on Ag-doped titania nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 146, p. 147–150, 2014.

MUNIZ-MIRANDA, Maurizio; MUNIZ-MIRANDA, Francesco; CAPORALI, Stefano. SERS and DFT study of copper surfaces coated with corrosion inhibitor. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 2489–2497, 2014.

NADEEM, Muhammad A. *et al.* Hydrogen Production on Ag-Pd/TiO₂ Bimetallic Catalysts: Is there a Combined Effect of Surface Plasmon Resonance with Schottky Mechanism on the Photo-Catalytic Activity?. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 2, n. 9, p. 2754–2762, 2017.

NEGRÍN-MONTECELO, Yoel *et al.* Traveling Hot Spots in Plasmonic Photocatalysis: Manipulating Interparticle Spacing for Real-Time Control of Electron Injection. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 1561–1565, 2018.

NICOLOPOULOU-STAMATI, Polyxeni *et al.* Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. **Frontiers in Public Health**, [s. l.], v. 4, n. July, p. 1–8, 2016.

NIKLAS, Christian; WACKERBARTH, Hainer; CTISTIS, Georgios. A short review of cavity-enhanced raman spectroscopy for gas analysis. **Sensors**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 1–21, 2021.

OEC. **Pesticides**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://oec.world/en/profile/hs/pesticides>. Acesso em: 11 jun. 2022.

OHODNICKI, Paul R. *et al.* In-situ and ex-situ characterization of TiO₂ and Au nanoparticle incorporated TiO₂ thin films for optical gas sensing at extreme temperatures. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 111, n. 6, 2012.

OLIVEIRA, Rafael; DA SILVA MARTINI, William; CARLOS SANT'ANA, Antonio. Combined effect involving semiconductors and plasmonic nanoparticles in photocatalytic degradation of pesticides. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 17, p. 100657, 2022.

OLLIER, Romina Paola *et al.* Engineered Nanomaterials for Emerging Contaminant Removal from Wastewater. **Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications**, [s. l.], p. 1–22, 2020.

ORENDORZ, A. *et al.* Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, [s. l.], v. 601, n. 18, p. 4390–4394, 2007.

ORLANDO, Andrea *et al.* A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. **Chemosensors**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 1–28, 2021.

PACIONI, Natalia L. *et al.* Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. *In: [S. l.: s. n.]*, 2015. p. 13–46. *E-book*. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-11262-6_2.

PARVATHI, V. Poornima *et al.* Environmental photochemistry by plasmonic semiconductor decorated GO nanocomposites: SERS detection and visible light driven degradation of aromatic dyes. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 473, n. December 2018, p. 864–872, 2019.

PAUMGARTTEN, Francisco J.R. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion in Toxicology**, [s. l.], v. 22, p. 7–11, 2020.

PEETERS, Hannelore *et al.* Plasmonic gold-embedded TiO₂ thin films as photocatalytic self-cleaning coatings. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 267, n. October 2019, 2020.

PEREIRA, Gabriel F. *et al.* Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 247, p. 860–870, 2017.

PERGOLESE, Barbara; MUNIZ-MIRANDA, Maurizio; BIGOTTO, Adriano. Surface enhanced Raman spectroscopic studies on 1H-1,2,4-triazole adsorbed on silver colloidal nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 202–205, 2008.

PILOT, Roberto *et al.* A review on surface-enhanced Raman scattering. **Biosensors**, [s. l.], v. 9, n. 2, 2019.

PIRSAHEB, Meghdad; MORADI, Negin. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous

solution: Investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway-a systematic review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 13, p. 7396–7423, 2020.

QIU, Hengwei *et al.* Self-cleaning SERS membrane for reusable and ultrasensitive molecular detection via integrating graphitic-carbon-nitride nanosheets and Ag nanospheres into hierarchical graphene layers that covered with graphitic-carbon-nitride quantum-dots. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 489, n. April, p. 1010–1018, 2019.

RATCHFORD, Daniel C. Plasmon-Induced Charge Transfer: Challenges and Outlook. **ACS Nano**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 13610–13614, 2019.

REKEB, L. *et al.* Highly broadband plasmonic Cu film modified Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 21, p. 10541–10553, 2019.

RUBIM, Joel C. *et al.* Surface-enhanced vibrational spectroscopy of tetrafluoroborate 1-n-butyl-3-methylimidazolium (BMIBF₄) ionic liquid on silver surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 49, p. 19670–19675, 2008.

RUBIRA, R. J.G. *et al.* Abiotic degradation of s-triazine pesticides analyzed by surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 51, n. 2, p. 264–273, 2020.

SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; GARCÍA-RAMOS, J. V. Adsorption and chemical modification of phenols on a silver surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 231, n. 1, p. 98–106, 2000.

SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; GARCÍA-RAMOS, J. V. Influence of coverage in the surface-enhanced Raman scattering of cytosine and its methyl derivatives on metal colloids: Chloride and pH effects. **Surface Science**, [s. l.], v. 473, n. 1–2, p. 133–142, 2001.

SANTOS, Patrícia B. *et al.* Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 371, n. August 2018, p. 159–165, 2019.

SANTOS COSTA, Jean Claudio *et al.* High performance gold nanorods and silver nanocubes in surface-enhanced Raman spectroscopy of pesticides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 11, n. 34, p. 7491, 2009.

SARINA, Sarina; WACLAWIK, Eric R.; ZHU, Huaiyong. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 1814–1833, 2013.

SEVERO, Eduardo Stringini *et al.* Ecological risk of pesticide contamination in a Brazilian river located near a rural area: A study of biomarkers using zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 190, n. August 2019, p. 110071, 2020.

SHATTUCK, Annie. Generic, growing, green?: The changing political economy of the global pesticide complex. **Journal of Peasant Studies**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 231–253, 2021.

SILVA, Milady R.A. *et al.* Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010.

SIVASHANMUGAN, Kundan *et al.* Biological Photonic Crystal-Enhanced Plasmonic Mesocapsules: Approaching Single-Molecule Optofluidic-SERS Sensing. **Advanced Optical Materials**, [s. l.], v. 7, n. 13, p. 1–9, 2019.

ŠLJUKIĆ, Biljana *et al.* Analytical monitoring of sodium borohydride. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 829–839, 2013.

SMITHA, S. L. *et al.* Size-dependent optical properties of Au nanorods. **Progress in Natural Science: Materials International**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 36–43, 2013.

SOFIANOU, Maria Veronica *et al.* Decoration of TiO₂ anatase nanoplates with silver nanoparticles on the {101} crystal facets and their photocatalytic behaviour. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 158–159, p. 91–95, 2014.

SOLOMON, Sally D. *et al.* Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 84, n. 2, p. 322–325, 2007.

SUN, Yunfu; PIGNATELLO, Joseph J. Evidence for a Surface Dual Hole-Radical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 2065–2072, 1995.

SURATMAN, Suratman; EDWARDS, John William; BABINA, Kateryna. Organophosphate pesticides exposure among farmworkers: Pathways and risk of adverse health effects. **Reviews on Environmental Health**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 65–79, 2015.

SUTTIPONPARNIT, Komkrit *et al.* Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 1–8, 2011.

TADDEI, Paola *et al.* Vibrational study on the interactions between yak keratin fibres and glyoxylic acid. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 100–108, 2015.

TAN, Shijing *et al.* Plasmonic coupling at a metal/semiconductor interface. **Nature Photonics**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 806–812, 2017.

TAN, Kim Seah; CHEONG, Kuan Yew. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 15, n. 4, 2013.

TEODOSIU, Carmen *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018.

TRIVEDI, Dhara J.; BARROW, Brendan; SCHATZ, George C. Understanding the chemical contribution to the enhancement mechanism in SERS: Connection with Hammett parameters. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 153, n. 12, 2020.

TUNC, Ilknur *et al.* Bandgap determination and charge separation in Ag@TiO₂ core shell nanoparticle films. **Surface and Interface Analysis**, [*s. l.*], v. 42, n. 6–7, p. 835–841, 2010.

USEPA. **Basic Information about Pesticides Ingredients**. [*S. l.*], 2019. Disponível em: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>. Acesso em: 1 mar. 2019.

VALLEY, Nicholas *et al.* A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Theory and experiment. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [*s. l.*], v. 4, n. 16, p. 2599–2604, 2013.

WANG, Guomin *et al.* Extracellular Electron Transfer from Aerobic Bacteria to Au-Loaded TiO₂ Semiconductor without Light: A New Bacteria-Killing Mechanism Other than Localized Surface Plasmon Resonance or Microbial Fuel Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*s. l.*], v. 8, n. 37, p. 24509–24516, 2016.

WANG, Xiang *et al.* Fundamental understanding and applications of plasmon-enhanced Raman spectroscopy. **Nature Reviews Physics**, [*s. l.*], v. 2, n. 5, p. 253–271, 2020.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 401, p. 126158, 2020.

WATERHOUSE, G. I.N.; BOWMAKER, G. A.; METSON, J. B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [*s. l.*], v. 3, n. 17, p. 3838–3845, 2001.

WEBSTER, Graham R. *et al.* Kinetic Resolution of the Interactions between Agrochemical Products and Adjuvant Systems upon Mixing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [*s. l.*], v. 64, n. 31, p. 6139–6147, 2016.

WEI, Haoran; HOSSEIN ABTAHI, Seyyed M.; VIKESLAND, Peter J. Plasmonic colorimetric and SERS sensors for environmental analysis. **Environmental Science: Nano**, [*s. l.*], v. 2, n. 2, p. 120–135, 2015.

XIA, Lixin *et al.* Visualized method of chemical enhancement mechanism on SERS and TERS. **Journal of Raman Spectroscopy**, [*s. l.*], v. 45, n. 7, p. 533–540, 2014.

XIAO, Yunheng *et al.* Light switching of amine oxidation products from oximes to imines: Superior activity of plasmonic gold nanorods-loaded TiO₂(B) nanofibers under visible-near IR light. **Applied Catalysis B: Environmental**, [*s. l.*], v. 265, n. December 2019, p. 118596, 2020.

XIE, Zhi-hui *et al.* Effects of Molecular Structure on Organic Contaminants' Degradation Efficiency and Dominant ROS in the Advanced Oxidation Process with Multiple ROS. **Environmental Science & Technology**, [*s. l.*], v. 56, n. 12, p. 8784–8795, 2022.

XU, Yi *et al.* Synthesized Au NPs@silica composite as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrate for fast sensing trace contaminant in milk. **Spectrochimica**

Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, [s. l.], v. 206, p. 405–412, 2019.

YE, Shujing *et al.* Biological technologies for the remediation of co-contaminated soil. **Critical Reviews in Biotechnology**, [s. l.], v. 37, n. 8, p. 1062–1076, 2017.

YU, Hua *et al.* Synthesis and Multipole Plasmon Resonances of Spherical Aluminum Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 11, n. 15, p. 5836–5843, 2020.

YUE, Shuai; YE, Wenqi; XU, Zhangrun. SERS monitoring of the Fenton degradation reaction based on microfluidic droplets and alginate microparticles. **Analyst**, [s. l.], v. 144, n. 19, p. 5882–5889, 2019.

YÜKSEL, Sezin *et al.* Background-free bottom-up plasmonic arrays with increased sensitivity, specificity and shelf life for SERS detection schemes. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 24, p. 13791–13798, 2015.

ZANASI, Giulia *et al.* Sensing Atrazine Herbicide Degradation Products through Their Interactions with Humic Substances by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Chemosensors**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 148, 2021.

ZHANG, Zhenyi *et al.* Au/Pt Nanoparticle-Decorated TiO₂ Nanofibers with Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activities for Solar-to-Fuel Conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 49, p. 25939–25947, 2013.

ZHANG, Hemin *et al.* Defect-mediated formation of Ag cluster-doped TiO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of pentachlorophenol. **Langmuir**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 3938–3944, 2012.

ZHANG, De *et al.* Detection of systemic pesticide residues in tea products at trace level based on SERS and verified by GC–MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 411, n. 27, p. 7187–7196, 2019.

ZHANG, Tong *et al.* In situ remediation of subsurface contamination: Opportunities and challenges for nanotechnology and advanced materials. **Environmental Science: Nano**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 1283–1302, 2019.

ZHONG, Zhen *et al.* Construction of Cu-bridged Cu₂O/MIL(Fe/Cu) catalyst with enhanced interfacial contact for the synergistic photo-Fenton degradation of thiacloprid. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 395, n. January, p. 125184, 2020.

ZHU, Chuhong *et al.* A Hierarchically Ordered Array of Silver-Nanorod Bundles for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Phenolic Pollutants. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 28, n. 24, p. 4871–4876, 2016.

ZIARATI, Abolfazl *et al.* Visible Light CO₂ Reduction to CH₄ Using Hierarchical Yolk@shell TiO₂-xHx Modified with Plasmonic Au-Pd Nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 3689–3696, 2020.