



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química – INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$
PARA FOTOCATÁLISE DO CETOPROFENO**

Ana Paula Romanenghi da Silva

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Coorientadora: Dra. Thalita Ferreira da Silva

Campo Grande – 2025
Unidade XI – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx
3345-7010 79070-900 *Campo Grande (MS)*



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química – INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE TiO_2 @UiO-66 PARA FOTOCATÁLISE DO CETOPROFENO

Ana Paula Romanenghi da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Coorientadora: Thalita Ferreira da Silva

Campo Grande – 2025
Unidade XI – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx
3345-7010 79070-900 *Campo Grande (MS)*



ATA DE DEFESA DE MESTRADO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO

Aos catorze dias do mês de agosto do ano de dois mil e vinte e cinco, às oito horas, na reunião pelo Google Meet, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Amilcar Machulek Junior (UFMS), Lincoln Carlos Silva de Oliveira (UFMS) e Rodrigo Pereira Cavalcante (UFMS), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: ANA PAULA ROMANENGHI DA SILVA, CPF ***.320.068-**, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Mestrado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "Síntese e caracterização de nanocompósitos de $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ para fotocatalise do cetoprofeno" e orientação de Amilcar Machulek Junior. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Dissertação. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

EXAMINADORES	AVALIAÇÃO
Dr. Amilcar Machulek Junior (Interno)	Aprovada
Dr. Gleison Antonio Casagrande (Suplente)	-----
Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira (Interno)	Aprovada
Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante (Externo)	Aprovada
Dr. Silvio Cesar de Oliveira (Suplente)	-----

RESULTADO FINAL:

Aprovação	
Aprovação com revisão	X
Reprovação	

OBSERVAÇÕES:

A aluna fará as correções no trabalho final conforme observações da banca avaliadora.

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas: Presidente da banca examinadora, membros da banca e aluno(a).



Documento assinado eletronicamente por **Amilcar Machulek Junior, Professor do Magisterio Superior**, em 14/08/2025, às 15:06, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lincoln Carlos Silva de Oliveira, Professor do Magisterio Superior**, em 14/08/2025, às 15:10, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Pereira Cavalcante, Usuário Externo**, em 14/08/2025, às 17:51, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Ade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?ento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5769240** e o **3437B86B**.

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Av Costa e Silva, s/nº -

Cidade Universitária

Fone:

CEP 79070-900 - Campo Grande - MS

À Antônia, Paulo, Mateus e Nair. Por sempre
me apoiarem e dar coragem para seguir e
concluir novos desafios.

AGRADECIMENTOS

Depois de um período de três anos longe da Química e por incentivo do João Gurgel, decidi retornar a mais um desafio, um retorno totalmente apoiado pela Thalita, sem eles jamais isso seria possível.

Ao professor, meu orientador Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr por todo apoio, paciência e dedicação ao longo da minha jornada como pesquisadora, também por suas valiosas contribuições acadêmicas e oportunidade de aprender com seu amplo conhecimento.

Não poderia deixar de enfatizar toda a minha gratidão que tenho pela minha amiga de graduação, uma pessoa excepcionalmente incrível por sua amizade, por tanto conhecimento, pela humildade em ensinar e por tanta paciência que teve comigo tanto no trabalho de conclusão de curso quanto nessa minha jornada no mestrado. Thalita, você é incrível, eu jamais vou me esquecer de tudo que você fez por mim, respeitando meus horários de turnos, sem você minha jornada no mundo científico não seria nada.

Aos meus pais que sempre me apoiaram desde a escolha em sair de casa e buscar um diploma de Química em outro estado, por todas as lutas que vi vocês lutando ao longo da vida para nos criar e garantir um ótimo estudo e criar filhos honestos e que conquistassem seus sonhos. Graças a acreditar e não me deixar de lutar hoje estou aqui com um trabalho incrível que dedico a vocês.

Ao meu marido que me viu quase desistir por várias vezes desde a época da graduação e me incentivou a sempre continuar e manter a calma. Muito obrigada por estar sempre ao meu lado, em todas as minhas decisões, mesmo que não tão fáceis, porém sem você essas vitórias não seriam possíveis.

Aos meus amigos de laboratório Isabel, Juliana Jorge, Priscila, muito obrigada pela disponibilidade em me ajudar, por contribuírem com suas amizades e com seus conhecimentos em todas as vezes na qual pedi ajuda.

Ao Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande pela disponibilidade na utilização do DRS e FTIR. Ao Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza pelas análises de DRX, TEM e análises eletroquímicas.

Ao Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira por me permitir usar os equipamentos do laboratório e ao acesso ao LP3 mesmo aos finais de semana e feriados, também por estar sempre disposto a ajudar, sempre com bom humor.

Ao Prof. Dr. Sergio Carvalho de Araujo por ceder o uso da mufla e por toda sua orientação durante minha Iniciação Científica, por me acolher na disciplina de Estágio de Docência e por ser essa pessoa tão prestativa.

“A melhor maneira de explicar é fazer”
Carroll, L., Alice no País das maravilhas, 1865.

RESUMO

Os fármacos e outros contaminantes emergentes (CEs) persistem em ambientes aquáticos devido à limitada eficiência dos tratamentos convencionais de águas residuais. Diante dessa limitação, estratégias avançadas têm sido desenvolvidas, entre as quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que atuam por meio da geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), capazes de degradar compostos orgânicos recalcitrantes. Dentro dos POAs, a fotocatalise heterogênea (FC), utilizando semicondutores e estruturas metalorgânicas (MOFs), mostra-se promissora devido à elevada capacidade de oxidação e potencial aplicação sob radiação solar. Este trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação de compósitos à base de TiO_2 e UiO-66, preparados com diferentes proporções, na FC do cetoprofeno, um anti-inflamatório não esteroidal amplamente detectado em efluentes. As nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas a 450°C por 4 h, enquanto o UiO-66 foi obtido por síntese solvotermal a 120°C por 24 h. Três compósitos foram preparados contendo 7,68%, 12,32% e 20,00% de UiO-66, a fim de avaliar interações sinérgicas com o TiO_2 . As micrografias de MEV e TEM revelaram nanopartículas irregulares de TiO_2 (13,69 nm) e partículas cúbicas de UiO-66 (18,00 nm). As imagens de TEM mostraram TiO_2 depositado sobre o UiO-66 em todos os compósitos. Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) e difração de raios X (DRX) confirmaram a formação da fase anatase do TiO_2 e a estrutura do UiO-66. Bandas em 1546 e 1354 cm^{-1} no FTIR foram atribuídas às vibrações dos grupos carboxila nos anéis benzênicos do UiO-66. As análises de Mott-Schottky confirmaram o caráter tipo n dos compósitos e melhorias nas bandas eletrônicas. O potencial zeta revelou pontos de carga zero de 5,98 (TiO_2), 5,82 (UiO-66) e 5,12 (TiO_2 @UiO-66 (7,68%)), indicando uma superfície mais ácida no compósito. A eficiência fotocatalítica foi avaliada via planejamento experimental Box-Behnken, variando pH, tempo de irradiação e proporção de UiO-66. O compósito TiO_2 @UiO-66 (7,68%) apresentou melhor desempenho, alcançando mais de 98% de degradação do cetoprofeno em 30 minutos sob pH 3. Mediante os ensaios de *Artemia* sp para os materiais sintetizados e para o melhor compósito, sendo este sem toxicidade. Assim, os compósitos TiO_2 @UiO-66 mostraram-se promissores como alternativa sustentável para o tratamento de águas residuais, em condições laboratoriais.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, estruturas metalorgânicas, contaminação ambiental.

ABSTRACT

Drugs and other emerging contaminants (ECs) persist in aquatic environments due to the limited efficiency of conventional wastewater treatments. In view of this limitation, advanced strategies have been developed, among which Advanced Oxidative Processes (AOPs) stand out, which act through the generation of highly reactive species, such as hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet$), capable of degrading recalcitrant organic compounds. Within the POAs, heterogeneous photocatalysis (CF) using semiconductors and metalorganic structures (MOFs) is particularly promising, due to the high oxidation capacity and potential application under solar radiation, as reported in the literature. This study investigated the synthesis, characterization and application of TiO_2 and UiO-66-based composites, prepared with different proportions, in the CF of ketoprofen, a non-steroidal anti-inflammatory drug widely detected in effluents. The TiO_2 nanoparticles were synthesized by the sol-gel method and calcined at 450°C for 4 h, while the UiO-66 was obtained by solvothermal synthesis at 120°C for 24 h. Three composites were prepared containing 7.68%, 12.32% and 20.00% of UiO-66 to evaluate possible synergistic interactions with TiO_2 . SEM and TEM micrographs revealed irregular TiO_2 nanoparticles (13.69 nm) and cubic particles of UiO-66 (18.00 nm). TEM images showed TiO_2 deposited on top of UiO-66 in all composites. Selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD) patterns confirmed the formation of the anatase phase of TiO_2 and the structure of UiO-66. Bands at 1546 and 1354 cm^{-1} in the FTIR were attributed to the vibrations of the carboxyl groups in the benzene rings of UiO-66. The Mott-Schottky analyses confirmed the n-type character of the composites and improvements in the electronic bands. The zeta potential revealed zero load points of 5.98 (TiO_2), 5.82 (UiO-66) and 5.12 (TiO_2 @UiO-66 (7.68%)), indicating a more acidic surface in the composite. The photocatalytic efficiency was evaluated by Box-Behnken experimental design, varying pH, irradiation time and UiO-66 ratio. The composite TiO_2 @UiO-66 (7.68%) showed better performance, achieving more than 98% of ketoprofen degradation in 30 minutes under pH 3. By means of *Artemia* sp tests for the synthesized materials and for the best composite, which is without toxicity. Thus, TiO_2 @UiO-66 composites showed promise as a sustainable alternative for wastewater treatment under laboratory conditions.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, metal-organic frameworks, environmental contamination

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas de liberação e dispersão de fármacos no ambiente.....	15
Figura 2. Estrutura química do cetoprofeno.....	17
Figura 3. Número de publicações sobre os fotocatalise heterogênea desde 2001....	21
Figura 4. Esquema representativo de uma partícula de TiO_2 atuando como um catalisador.....	22
Figura 5. Estruturas cristalinas de TiO_2 . A) anatase, B) rutilo e C) bruquita.....	22
Figura 6. Obtenção do UiO-66. Os átomos de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio estão representados pelas cores cinza, branco e vermelho.....	25
Figura 7. Síntese do TiO_2 puro.....	29
Figura 8. Síntese do UiO-66.....	30
Figura 9. Síntese dos compósitos.....	30
Figura 10. Representação do planejamento experimental do tipo Box-Behnken.....	37
Figura 11. Imagem dos processos e obtenção dos materiais sintetizados: A- TiO_2 , B- UiO-66 e C- obtenção dos compósitos.....	42
Figura 12. Micrografias de MEV das partículas sintetizadas. A) TiO_2 , B) UiO-66, C) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), D) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%), e E) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20%).....	43
Figura 13. Micrografias das partículas sintetizadas.....	44
Figura 14. Histograma tamanho das partículas.....	45
Figura 15. Difrátograma das partículas sintetizadas.....	46
Figura 16. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	48
Figura 17. Espectros de absorbância para os materiais sintetizados.....	49
Figura 18. Gráfico de Tauc- energia de band gap.....	50
Figura 19. Difrátogramas dos materiais sintetizados.....	51
Figura 20. A) Curvas referentes a degradação do Cetoprofeno. B) Cinética da degradação do fármaco.....	52
Figura 21. Curvas de mineralização (COT) para a degradação fotocatalítica.....	54
Figura 22. A- Gráficos de Pareto obtidos a partir do planejamento experimental Degradação. B-Gráficos de valores observados e preditivos.....	57
Figura 23. A- Gráficos de Pareto obtidos a partir do planejamento experimental Mineralização. B-Gráficos de valores observados e preditivos.....	58
Figura 24. A-Gráfico de superfície para a degradação do cetoprofeno e em B- Gráfico de superfície para a mineralização.....	60
Figura 25. A) Diagramas de Mott-Schottky para os materiais sintetizados. B) Diagrama de energia da posição das bandas de condução e de valência para os compósitos contendo TiO_2 e UiO-66.....	61
Figura 26. Resposta de fotocorrente transitória para os compósitos.....	64
Figura 27. Potencial zeta em função do pH das amostras sintetizadas.....	65
Figura 28. UT e classificação da toxicidade da solução após degradação, frente ao bioindicador <i>Artemia</i> sp.....	66
Figura 29. Espectro de irradiação da lâmpada de UV-A utilizada.....	77
Figura 30. EDX das partículas sintetizadas.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do fármaco cetoprofeno.....	17
Tabela 2. Concentrações de Cetoprofeno encontradas em diferentes países	18
Tabela 3. Parâmetros gerados a partir do planejamento Box-Behnken design.	37
Tabela 4. Classificação de toxicidade aguda para resíduos descartados no ambiente aquático	40
Tabela 5. Porcentagem de elementos presentes.	46
Tabela 6. Parâmetros da cinética de degradação do Cetoprofeno.....	53
Tabela 7. Porcentagem de degradação e mineralização obtidos.	55
Tabela 8. Potenciais das bandas de condução (E_{CB}) e valência (E_{VB}) determinados a partir dos potenciais de banda plana (E_{fb}) obtidos por diagramas de Mott-Schottky e das larguras de banda proibida (E_{bg}) determinadas por espectroscopia UV-Vis. Todos os potenciais.....	62

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AINEs: anti-inflamatórios não esteroidais

BC: banda de condução

BDC: ácido tereftálico

BV: banda de valência

C_{dl} : capacitância da dupla camada

CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT: Carbono orgânico total

COX: enzimas ciclooxygenases

DRX: Difração de Raios X

e_{BC}^- : elétrons da banda de condução

E_{bg} : Energia de *band gap*

EDS: Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia

E_{fp} : Potencial da banda plana

ERD: Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível

ETE: Estações de Tratamento de Esgotos

eV: elétron volts

FC: fotocatalise

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

h^*_{BV} : lacuna da banda de valência

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MOFs: Metal Organic Frameworks

NHE: eletrodo normal de hidrogênio

NPOC: carbono orgânico não purgável

OCP: potencial de circuito aberto

ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

OMS: Organização Mundial da Saúde

PCPs: Princípios farmacêuticos e de higiene pessoal

pH: potencial hidrogeniônico

pKa: Constante de dissociação

PNRH: Política de Recursos Hídricos

POAs: Processos oxidativos avançados

SUBs: unidades secundárias de construção

TiO₂@UiO-66: compósitos

UiO: Universidade de Oslo ou “Universitetei i Oslo

UV-Vis – Ultra-violeta e visível

V_{rms}: Valor Quadrático Médio

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL	14
1.1.2 Cetoprofeno.....	16
1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	19
1.2.1 Fotocatálise heterogênea	20
1.3 ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS	24
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVOS GERAIS	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3 METODOLOGIA.....	28
3.1 REAGENTES.....	28
3.2.1 SÍNTESE DAS NANOPARTICULAS DE TiO ₂	28
3.2.2 SÍNTESE DE UiO-66	29
3.2.3 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS.....	30
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS.....	31
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	31
3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (ERD)	33
3.3.5. Difração de raios X	34
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	34
3.4.1 Potencial zeta	34
3.4.2 Estudos de Interface Eletrodo/Solução: Capacitância, Fotoatividade e Propriedades Semicondutoras.....	35
3.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DO CETOPROFENO	36
3.5.1 Experimentos exploratórios	36
3.5.2 Planejamento experimental do tipo Box-Behken	36
3.5.3 Métodos Analíticos	38

3.5.4 Ecotoxicidade aguda com <i>Artemia salina</i>	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO TiO ₂ , UiO-66 E COMPÓSITOS	41
4.1.1 Análise morfológica, estrutural e de propriedades ópticas do UiO-66, TiO ₂ e compósitos.....	42
4.2 APLICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PARA A FOTOCATÁLISE DO CETOPROFENO.....	51
4.2.1 Testes preliminares com o Cetoprofeno	51
4.2.2 Otimização do processo de fotocatalise pelo planejamento Box-Behnken	54
4.2.3 Mecanismo fotocatalítico e propriedades eletroquímicas	60
4.3 ANÁLISE DE ECOTOXICIDADE AGUDA.....	65
5. CONCLUSÕES	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE A – Espectro da lâmpada UV-A	77
APÊNDICE B – Espectros obtidos por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDX)	78

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contaminação da água por fármacos

A água é de uso indispensável para a vida, sendo usada não apenas para o consumo, mas também para uma infinidade de processos industriais. O seu tratamento representa um dos grandes desafios do século XXI, devido ao crescimento populacional, o avanço industrial, às irrigações em lavouras e as mudanças climáticas que vem sendo estudadas mais a fundo nas últimas décadas (Ge et al., 2025; Vido et al., 2024).

O acesso e o consumo de água potável é um direito fundamental e compõem um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da agenda 2030, que foram propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015, com foco na gestão sustentável da água e do esgotamento sanitário. Desde 1997, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) (Fortes et al., 2019; Lei no 9.433 de 1997) estabelece ações para mitigar problemas relacionados à disponibilidade de água potável em quantidade suficiente e qualidade compatível com os padrões legais (Lopes Menezes Silvério et al., 2024; Ministério da saúde, 2011).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a baixa qualidade da água e a precariedade no saneamento básico levam à morte de cerca de 200 pessoas por hora. Esse indicativo é reflexo da ineficiência de muitos sistemas de tratamento em garantir a qualidade da água distribuída (Fortes et al., 2019).

O consumo desenfreado desse recurso vital acarreta problemas ambientais. Entre as causas mais frequentes estão as relacionadas ao descarte inadequado de resíduos industriais, uso excessivo de defensivos agrícolas, resíduos farmacêuticos e aterros domésticos (Hussain et al., 2018). Dentre os principais compostos poluentes encontrados em águas residuais, destaca-se a classe dos fármacos, substâncias quimicamente ativas, que têm como intuito produzir respostas fisiológicas em animais, plantas e humanos.

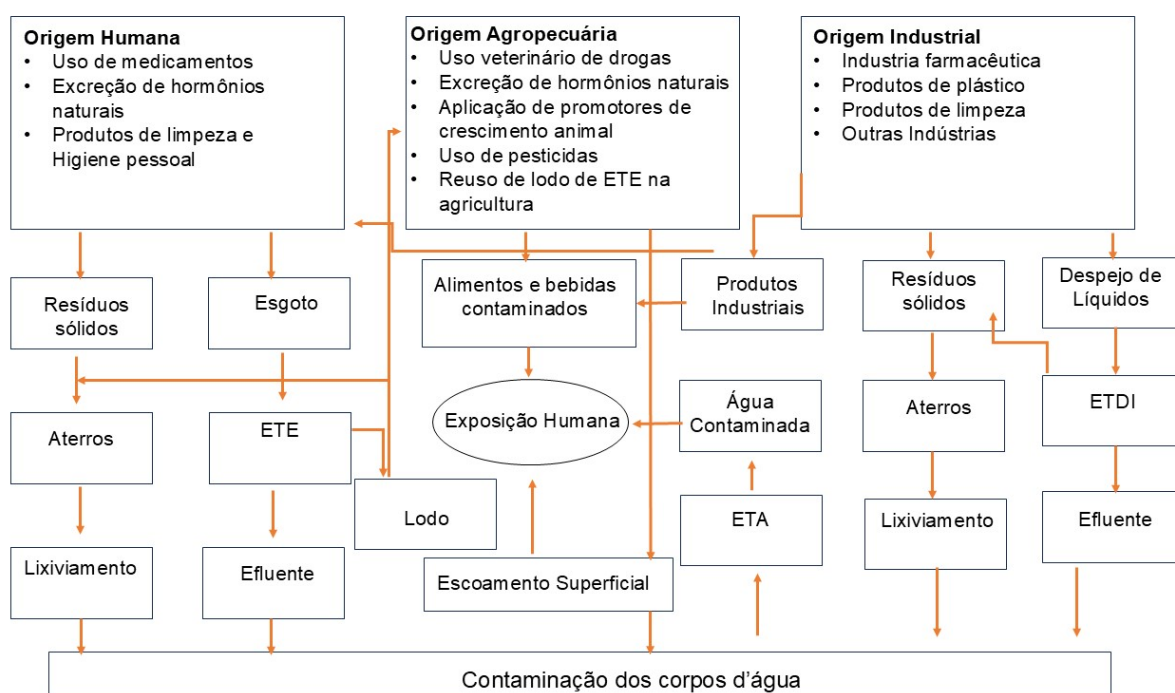
Os contaminantes, com destaque aqui, para os fármacos, são liberados em recursos hídricos por fontes pontuais, como excreção ou descarte direto em redes de esgoto, aterros sanitários ou descarte ilegal. Em muitos casos, os sistemas convencionais de tratamento não são capazes de remover completamente esses

compostos, deixando parte deles na fase aquosa. Assim, a aplicação do método escolhido se mostra mais eficiente dentro dos POAs, uma vez que oferece maior potencial de remoção dos fármacos persistentes e contribui para a redução de riscos ambientais e à saúde humana. (Baudisch et al., 2022). Além disso, os subprodutos gerados no processo de degradação podem por sua vez ser mais tóxicos que ao fármaco original (Souza et al., 2024).

Como esses fármacos não são eficientemente removidos nos processos convencionais de tratamento de esgoto e aliado à baixa volatilidade desses fármacos, seu destino final são os compartimentos ambientais. A exposição prolongada, mesmo em concentrações baixas de determinadas classes de fármacos, como antidepressivos, hormônios, analgésicos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos e antibióticos, tem efeitos devastadores na saúde humana e animal. Tornando necessário o estudo do comportamento destes compostos quando liberados no meio ambiente (Hejna et al., 2022).

A transferência desses compostos da fase líquida para a sólida ocorre por adsorção a sólidos em suspensão, compondo boa parte dos resíduos sólidos das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), como biomassa e lodo excedentes. A Figura 1 apresenta um fluxograma com as rotas de exposição dos fármacos de fontes domésticas e não domésticas (Caminada et al., 2023).

Figura 1. Rotas de liberação e dispersão de fármacos no ambiente.



Fonte: Adaptado de (Caminada et al., 2023).

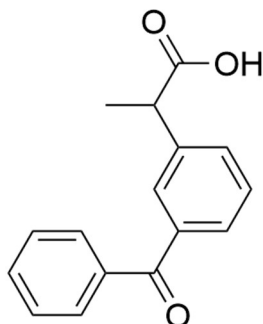
A presença de fármacos no meio ambiente pode afetar negativamente organismos aquáticos e terrestres, com impactos em células, tecidos, organismos, populações e ecossistemas inteiros. Muitos desses compostos são detectados em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ - ng L^{-1} , incluindo antineoplásicos, hormônios, antidepressivos, antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, antipiréticos e reguladores lipídicos (Silva et al., 2023). Nesse contexto, os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) se destacam como contaminantes emergentes de relevância, tanto pela frequência de detecção quanto pelos efeitos potenciais à biota aquática.

1.1.1 Anti Inflamatórios não Esteroidais

Os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) são compostos quimicamente diversos que inibem as enzimas ciclooxigenases (COX), envolvidas na produção de prostaglandinas e tromboxano, substâncias envolvidas em processos inflamatórios, dor e febre (Hijos-Mallada et al., 2022). Esses anti-inflamatórios pertencem à classe de medicamentos mais prescrita mundialmente para o combate a dores, inflamações e até mesmo edemas. Os fármacos do grupo AINEs mais populares são a Aspirina, Ibuprofeno, Naproxeno, Diclofenaco, Cetoprofeno, entre outros (Gabriela Sarti, 2021).

1.1.2 Cetoprofeno

O Cetoprofeno (CET, Ácido (RS)-2-(3-benzoilfenil) propanóico) é amplamente utilizado na medicina veterinária e humana devido aos seus efeitos anti-inflamatórios, analgésicos e antipiréticos, reconhecidos por sua eficácia e durabilidade (Tyumina et al., 2023). A Figura 2 apresenta a estrutura química do cetoprofeno. Pertence à classe dos AINEs, assim como o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno (Spencer et al., 2020).

Figura 2. Estrutura química do cetoprofeno.

Fonte: a autora.

O Cetoprofeno é considerado um composto com alta capacidade hidrofílica, devido ao seu pKa de 4,45, fazendo com que o processo de sorção nas estações de tratamento seja ineficiente. Sua degradação depende do processo químico ou biológico empregado, e a eficiência de remoção pode variar entre 15 e 98%, conforme o método adotado. De acordo com Sun et al. (2020) usando fonte de radiação UV, a degradação pode chegar até 90%, porém trabalhos descritos por (Wols et al., 2013), relevaram uma taxa de 30% a 50% em função da escolha do catalizador e da fonte de radiação aplicadas. As propriedades do Cetoprofeno estão listadas na Tabela 1. (Feng et al., 2014).

Tabela 1. Propriedades do fármaco cetoprofeno

Propriedades	Descrição
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₄ O ₃
Número CAS ¹	22071-15-4
Contante de dissociação pKa	4,45 (água, 20 °C)
log Kow	3,11
Solubilidade em água	51 mg L ⁻¹ (em 22 °C)
Densidade	0,44 g ml ⁻¹
Faixa de fusão	94 °C a 97 °C
Características físicas	Pó cristalino, branco ou quase branco
Dosagem máxima	300 mg/ dia
Meia vida em água (t _{1/2})	360 horas
k HO [•] (cetoprofeno com radical HO [•])	8,82 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹

Fator de bioconcentração

1,00 L kg⁻¹¹Número de registro do serviço de resumo químico.**Fonte:** (ANVISA, 2019; CHEMSPIDER, 2022; UFAM, 2022)

Ao longo dos últimos anos, o CET vem sendo detectado em diferentes concentrações e em variados meios aquosos em várias partes do mundo, conforme mostrado na Tabela 2, que apresenta sua ocorrência em distintas matrizes hídricas.

Tabela 2. Concentrações de Cetoprofeno encontradas em diferentes países

Localidade	Concentração / µg L ⁻¹	Matriz Hídrica	Referência
Turquia	0,081 a 1,5	Efluentes hospitalares	(Renata et al.,2018)
Suíça	0,18	Lago	(Tixier et al., 2003)
Estados Unidos	0,41 a 0,52	Afluentes	(Caminada et al., 2006)
Brasil	0,26	Águas superficiais	(Farto et al., 2021)
África do Sul	0,5 a 642,2	Rio	(Munzhelele et al., 2024)
Espanha	10 a 140	Lodo de esgoto	(Azzouz et 2012)

Fonte: autora.

Uma vez no meio ambiente, o CET pode provocar efeitos adversos. Um estudo com embriões de *Danio rerio*, realizado por Chabchoubi et al.2023, revelou valores significativos de toxicidade para o CET, com LC₅₀ e EC₅₀ de 1,52 e 1,91 mg L⁻¹, respectivamente. Devido ao seu potencial ecotóxico, o CET pode afetar adversamente organismos aquáticos e terrestres não-alvo (Rangasamy et al., 2018; Wang et al., 2018). Em determinadas regiões, como a Ásia, seu uso veterinário já foi proibido como medida preventiva, conforme indicado por Naidoo et al.,2010.

Além de seu potencial de toxicidade, durante o processo de degradação o CET pode gerar intermediários, como compostos aromáticos e ácidos carboxílicos de cadeia curta, que podem se dissociar antes da completa mineralização (Feng et al.,

2014). Nesse contexto, é necessário desenvolver métodos eficientes para a eliminação de fármacos como o CET.

Com visto, a presença de fármacos em ambientes aquáticos pode causar sérios danos ao ecossistema, tornando sua remoção essencial. A degradação destes compostos pode ser realizada por processos avançados de tratamento de águas, com destaque aqui para os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que consistem na geração de espécies altamente reativas, principalmente os radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$). Estes radicais são capazes de degradar qualquer composto orgânico, muitas vezes atingindo a completa mineralização, ou seja, transformando o contaminante orgânico em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Garcia-Segura et al. 2017).

1.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) englobam tecnologias que promovem a geração de espécies reativas de oxigênio, sobretudo o radical $\text{HO}^\bullet$, caracterizado por seu elevado potencial redox (E°) é tipicamente citado entre 2,7 V e 2,8 V (vs. SHE, pH 0), embora valores mais baixos (cerca de 1,9 V). (Dantas et al., 2024). Esses radicais apresentam alta reatividade com uma ampla gama de contaminantes orgânicos, permitindo sua degradação até produtos mais simples ou até a completa mineralização (Bisognin et al., 2023; De Souza et al., 2018).

Diversos processos compõem os POAs, incluindo os processos Fenton e foto-Fenton, ozonização, sonólise, fotocatálise e oxidação eletroquímica, as quais podem ser aplicadas isoladamente ou em combinação. Essas abordagens têm se mostrado eficazes na remoção de poluentes recalcitrantes, frequentemente encontrados em ambientes aquáticos contaminados (De Araújo et al., 2016).

Diante da complexidade estrutural de diversos contaminantes emergentes, o desenvolvimento e a aplicação de POAs têm se consolidado como uma estratégia promissora e versátil para o tratamento de águas contaminadas (Brillas, 2025; Cavalheri et al., 2025; Cerrón-Calle et al., 2025; Da Silva et al., 2024). Entre esses processos, destaca-se a fotocatálise heterogênea, que vem recebendo atenção crescente devido à sua eficiência, uso de radiação luminosa e potencial de reuso de catalisadores.

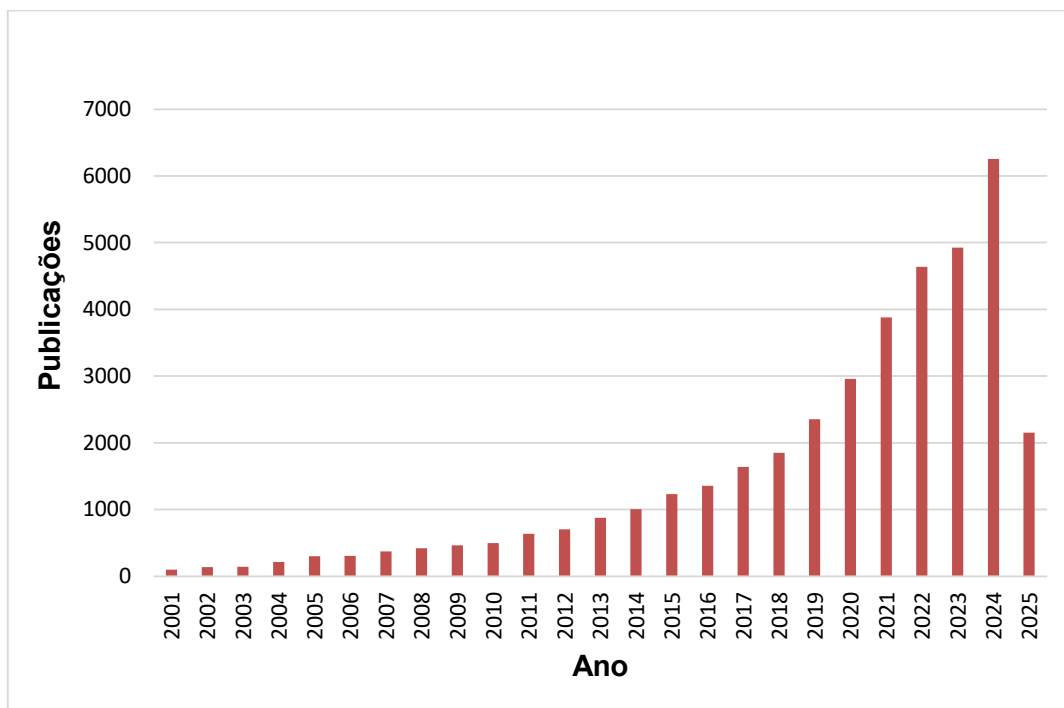
1.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea (FC) é uma das abordagens mais promissoras entre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) aplicados ao tratamento de águas contaminadas. É um método não seletivo e tem como uma das suas principais vantagens em relação aos métodos homogêneos o uso de um fotocatalisador, que pode ser separado da água e recuperado. Além disso, o processo pode ser conduzido em uma ampla faixa de pH, geralmente entre 2 e 9 (Hejna et al., 2022).

Esse processo baseia-se na geração de pares elétron/lacunas (e^-_{BC}/h^+_{BV}), formados quando um semicondutor é irradiado com fótons cuja energia é igual ou superior ao seu band gap. A excitação promove a migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna positiva (h^+_{BV}) na banda de valência (BV). A principal rota de degradação de poluentes ocorre pela ação dos radicais $HO^\bullet$, formado a partir da reação entre as lacunas (h^+) e espécies como íons hidroxila (OH^-) ou moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Vargas et al., 2017).

O tema vem despertando, ao longo dos anos, crescente interesse por parte da comunidade científica, o que se reflete no aumento contínuo do número de publicações na área. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos por meio da busca com a palavra-chave “*heterogeneous photocatalysis*”, o que totalizou 40.508 publicações desde o ano de 2001.

Figura 3. Número de publicações sobre os fotocatalise heterogênea desde 2001.



Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “*heterogeneous photocatalysis*”. Data da pesquisa: 25/02/2025.

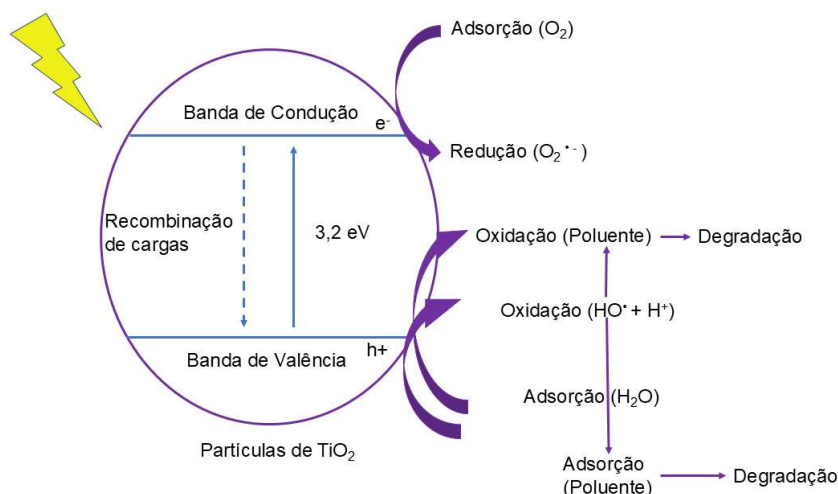
Na fotocatalise, utiliza-se um semicondutor sólido capaz de promover reações de oxidação e redução de compostos orgânicos. Dentre os diversos materiais já estudados, o dióxido de titânio (TiO_2) destaca-se como o catalisador mais amplamente empregado nesse contexto (Lopes et al., 2021).

O TiO_2 é um dos semicondutores mais estudados devido à sua estrutura cristalina favorável, alta atividade fotocatalítica, baixa toxicidade, estabilidade fotoquímica e baixo custo. No entanto, uma de suas principais limitações é a elevada energia de band gap (E_{bg}) de aproximadamente 3,2 eV, o que restringe sua ativação à radiação na região do ultravioleta ($\lambda \approx 300 - 400 \text{ nm}$). Essa limitação impede o uso efetivo da luz solar natural, pois a radiação UV corresponde apenas a uma pequena faixa de 3 a 5 % da radiação total de luz solar que incide sobre a superfície terrestre (DEWIL et al., 2017).

Para que ocorra a ativação do TiO_2 , é necessária a incidência de fótons com energia igual ou superior à sua energia de band gap, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse processo gera pares e^-_{BC}/h^+_{BV} , os quais participam de reações redox capazes de degradar compostos

orgânicos, levando à formação de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) como produtos finais (Souza et al., 2021). A Figura 4 apresenta um esquema representativo de uma partícula de TiO_2 .

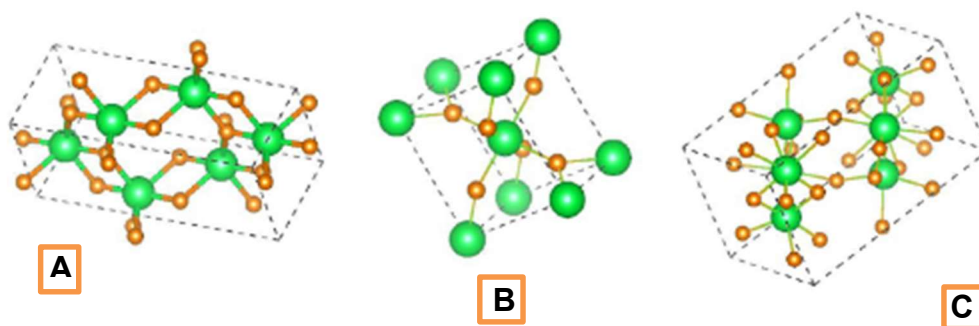
Figura 4. Esquema representativo de uma partícula de TiO_2 atuando como um catalisador



Fonte: adaptado de (Wolff, 2022).

O TiO_2 pode ser encontrado em três fases cristalinas: anatase, rutila e bruquita. A fase anatase destaca-se na fotocatalise, devido ao seu fácil preparo, maior área superficial e maior atividade fotocatalítica. A Figura 5 apresenta essas três estruturas cristalinas (Souza et al., 2021).

Figura 5. Estruturas cristalinas de TiO_2 . A) anatase, B) rutilo e C) bruquita.



Fonte: (F. Vitoreti et al., 2017).

Ao receber uma energia maior ou igual à sua E_{bg} , 3,2 eV na fase anatase e 3,0 eV na fase rutila, os elétrons do fotocatalisador da BV são excitados para a BC, Equação 1. Esses elétrons excitados (e_{BC}^-) podem sofrer recombinação liberando

calor, Equação 2. As lacunas produzidas (h_{BV}^+) podem reagir com íons hidróxido ou água, para produção de radicais $HO^\bullet$ adsorvidos e livres, Equação 3 e 4. As h_{BV}^+ também podem oxidar diretamente os poluentes adsorvidos, Equação 5. Os e_{BC}^- podem ser doados para um grupo aceitador, como o gás oxigênio (O_2) adsorvidos para produção de ânion superóxido $O_2^{\bullet-}$, Equação 6.



Os radicais gerados são responsáveis pela degradação ou mineralização dos poluentes orgânicos presentes no meio. O radical prioritário no processo é o $HO^\bullet$, que pode ser observado através do grande número de intermediários hidroxilados que são gerados durante a degradação fotocatalítica dos contaminantes aromáticos (Cavalcante et al., 2016).

Dentre diversos processos para a síntese de fotocatalisadores de TiO_2 , o método sol-gel se destaca pela formação de nanopartículas que possui vantagens como síntese simples, homogeneidade e obtenção de materiais com alta pureza (Souza et al., 2021).

O processo sol-gel é um método empregado na síntese de materiais híbridos, que tem se evidenciado nos últimos anos no desenvolvimento de materiais fotoativos, biomateriais e materiais para revestimento contra a corrosão. O termo sol é empregado para definir uma dispersão coloidal entre 1 a 100 nm, sendo estável enquanto fluido, cuja dispersão se inicia a partir de reações de hidrólise dos alcóxidos de metal ou um sal inorgânico (Sol-Gel Science, 1990). Já a fase gel é originada a partir de sucessivas reações de condensação, em que se dá a formação de poros em sua rede tridimensional porosa, caracterizada como um material bifásico, como um sólido encapsulado por um solvente (Paula et al., 2022).

O gel pode ser descrito como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que detém a fase líquida em seus interstícios (Souza et al., 2021).

Embora o TiO_2 seja amplamente utilizado, suas limitações quanto à ativação sob luz visível têm motivado a busca por materiais alternativos ou complementares. Nesse contexto, diferentes estratégias vêm sendo exploradas, como a modificação de semicondutores convencionais, o uso de suportes estruturados e o desenvolvimento de novos materiais com propriedades fotocatalíticas superiores. Dentre esses materiais emergentes, destacam-se as estruturas metal-orgânicas (MOFs), que podem ser empregados tanto isoladamente quanto na forma de compósitos com semicondutores, ampliando a eficiência e a aplicabilidade da fotocatalise heterogênea.

1.3 Estruturas metal-orgânicas

As MOFs (*Metal Organic Frameworks*) vêm sendo empregadas na fotocatalise por serem materiais cristalinos, compostos por aglomerados metálicos conectados a ligantes orgânicos por meio de ligações de coordenação. Sua versatilidade decorre de propriedades físico-químicas como altas áreas superficiais, grandes volumes de sítios ativos e tamanho de poros uniforme (Ge et al., 2025).

Essas estruturas apresentam grande potencial para a construção de geometrias direcionadas, modificações de superfície, otimização das estruturas eletrônicas e formação de heterointerfaces. Além disso, as MOFs podem se adsorver e degradar diretamente os poluentes orgânicos emergentes sob iluminação simulada, sem a necessidade de adicionar agentes oxidantes (Su et al., 2025).

As MOFs são formadas por células unitárias que se repetem e, ao se organizarem, dão origem às Unidades Secundárias de Construção (SUBs), que determinam a geometria do centro metálico e seu modo de coordenação. Entre os ligantes orgânicos mais comuns destacam-se moléculas aromáticas, tetrazol, triazol, pirimidina, imidazol e, principalmente, o ácido tereftálico (Guo et al., 2024; Tiempos-Flores et al., 2023).

A combinação de MOFs com semicondutores como o TiO_2 pode melhorar a separação dos portadores de carga fotogerados, ampliando a eficiência do processo fotocatalítico. Devido às fortes ligações metal-ligante, as MOFs formam redes tridimensionais com poros regulares, além de apresentarem alta área superficial,

porosidade permanente, elevada afinidade por adsorbatos e possibilidade de funcionalização (Joseph et al., 2021).

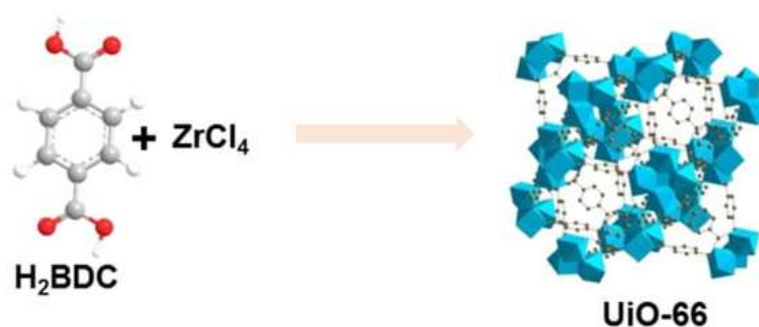
Entre as diversas MOFs estudadas, destaca-se a UiO-66 (*Universitetet i Oslo*), um dos materiais mais promissores para aplicação em fotocatalise heterogênea, devido à sua elevada estabilidade térmica e química, bem como à sua estrutura altamente porosa. Apresenta características mais vantajosas com a possibilidade de ajustar suas interfaces, variando seu band gap entre 3,3 eV e 4,1 eV, possibilitando uma maior resposta para a fotocatalise aproximando o espectro para a região do visível (Rastin et al., 2025). Além disso, se destaca em relação ao MOF-5 ou o MIL-125, devido a sua robustez e possibilidades quanto a aplicação em sistemas de purificação de águas (Truong et al., 2024). A combinação de melhor estabilidade eletrônica e estabilidade para o uso em sistemas aquáticos foram cruciais para a escolha do UiO-66 para este trabalho.

1.3.1 UiO-66

A UiO-66 possui fórmula química $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, onde BDC corresponde ao ácido 1,4-benzeno-dicarboxílico (ácido tereftálico). Sua estrutura é composta por unidades octaédricas formadas por seis átomos de zircônio, conectadas a doze ligantes orgânicos, formando duas cavidades principais ("gaiolas"): uma tetraédrica e outra octaédrica. A Figura 6 apresenta o UiO-66. Essas características estruturais conferem a UiO-66 excelente desempenho em processos de adsorção e catálise (Valenzano et al., 2011).

Alguns trabalhos já realizados anteriormente por Liu et al. 2023, relataram a utilização da combinação do UiO-66, como a sua combinação com diatomita e grupamentos carboxilas, na qual se mostraram eficientes para a remoção de antibióticos em meio aquoso usando fonte de radiação. Também podemos citar o trabalho realizado por Vaddanam et al., 2023, onde foram examinados três UiO-66 funcionais, todos mostraram boa estabilidade química, destacando seu potencial para armazenamento físico de H_2 .

Figura 6. Obtenção do UiO-66. Os átomos de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio estão representados pelas cores cinza, branco e vermelho.



Fonte: Adaptado de (Xu et al., 2019).

A estrutura UiO-66 apresenta elevada estabilidade térmica e tem sido amplamente estudada em diversas aplicações, como na separação e conversão de CO₂, como suporte para catalisadores metálicos, detecção química, condução elétrica, remoção de substâncias tóxicas, remediação radioativa e catálise (Xu et al., 2019).

No contexto catalítico, destaca-se pela capacidade de fornecer elétrons móveis, favorecendo a transferência de carga e promovendo transições eletrônicas quando submetida a uma fonte de energia externa, como ocorre na fotocatalise. Nesse processo, contaminantes orgânicos emergentes são adsorvidos e rapidamente degradados (Su et al., 2025).

Os compósitos à base de UiO-66 já foram estudados anteriormente. Por exemplo, o Zr-UiO-66-NH₂ foi utilizado na remoção de alaranjado de metila e metais pesados de amostras aquosas, apresentando excelente desempenho. Para melhorar a adsorção de compostos orgânicos, foram desenvolvidos materiais que alcançaram eficiências superiores a 97% na remoção de corantes, utilizando adsorventes otimizados (Qu et al., 2024). De forma semelhante, Hu et al., 2019, relataram que compósitos sintetizados com UiO-66(Zr) e Bi₂MoO₆ exibiram atividade fotocatalítica aprimorada em comparação ao material original (Hu et al., 2019)

Diante desse contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de compósitos baseados em UiO-66 e TiO₂ visando à melhoria do desempenho fotocatalítico na degradação do fármaco cetoprofeno. Para isso, foram avaliadas variáveis experimentais como pH, concentração de UiO-66 e tempo de reação. A otimização do processo foi conduzida por meio de um planejamento experimental do tipo Box-Behnken.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar e caracterizar compósitos baseados em TiO_2 e UiO-66 em diferentes proporções de massa e aplicar na fotocatalise heterogênea do contaminante emergente cetoprofeno.

2.2 Objetivos específicos

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 via método sol-gel;
- Sintetizar a UiO-66 via síntese hidrotermal;
- Preparar os compósitos de TiO_2 @UiO-66;
- Caracterizar os materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês), Espectroscopia de Reflectância Difusa no ultravioleta visível (ERD), Difração de raio-X em pó (DRX) e Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS, sigla em inglês).
 - Utilizar o método Mott-Schottky para determinar a posição da banda de condução dos materiais.
 - Aplicar os compósitos sintetizados em reações de fotocatalise heterogênea envolvendo o cetoprofeno como molécula modelo.
 - Acompanhar a a remoção do contaminante por meio de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção no Uv-vis (CLAE) e a mineralização via carbono orgânico total (COT).
 - Avaliar a ecotoxicidade dos subprodutos de degradação utilizando *Artemia salina* como bioindicador.

3 METODOLOGIA

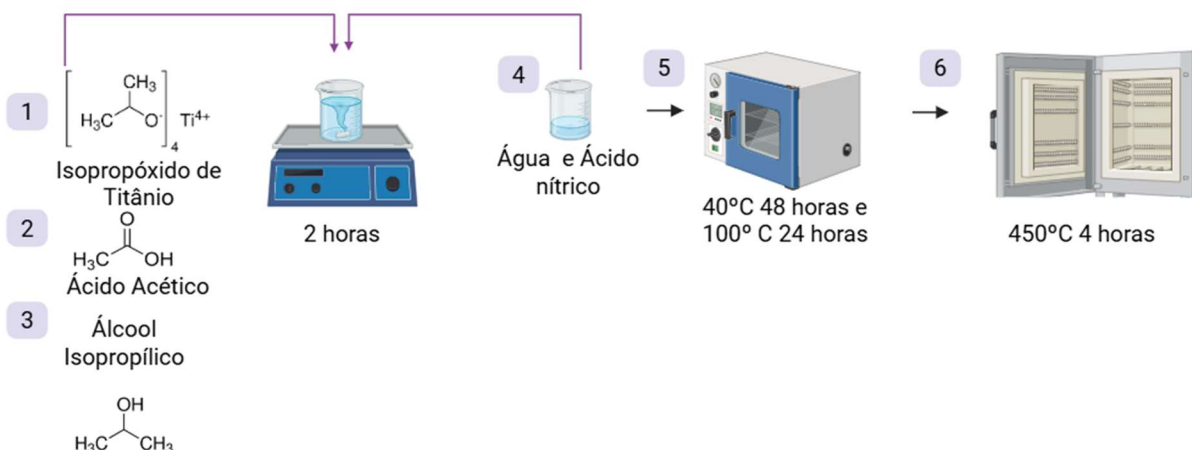
3.1 Reagentes

Isopropóxido de titânio (IV) (Sigma Aldrich, 97%), Ácido Acético (Synth 99,7%), Álcool Isopropílico (Alphatec 99,5%), Ácido Nítrico (Alphatec 65%), Tetracloreto de Zircônio (Sigma Aldrich 99,5 %), Ácido Tereftálico (Sigma Aldrich 98%), Dimetilformamida (Neon 99,95%), Metanol (Panreac 99,8%).

3.2.1 Síntese das nanopartículas de TiO_2

O TiO_2 puro foi sintetizado pelo método sol-gel para ser usado como material de referência (Cavalcante et al, 2015. Com o objetivo de obter um rendimento de 5,0 g, foram adicionados, em um béquer de 100 ml, 19,10 mL de isopropóxido de titânio IV e 16,14 ml de ácido acético, mantendo-se uma proporção molar de 1:4, sob agitação constante para a formação do complexo precursor. Após a homogeneização, adicionaram-se 19,10 ml de álcool isopropílico, em razão 1:1 (v/v) com o isopropóxido de titânio, mantendo-se a solução sob agitação por 1 hora.

Separadamente, preparou-se uma mistura contendo 30 mL de água ultrapura acidificada com 1 mL de ácido nítrico, a qual foi adicionada lentamente à solução anterior, sob agitação contínua por 2 horas. Após esse tempo, o produto resultante foi levado a estufa e mantido a 40 °C por aproximadamente 48 h para promover o processo de gelatinização. Após este período, o material foi seco em estufa a 100 °C por 24 h. O pó obtido foi macerado e calcinado a 450 °C por 4 h (Cunha et al., 2024). A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático da síntese.

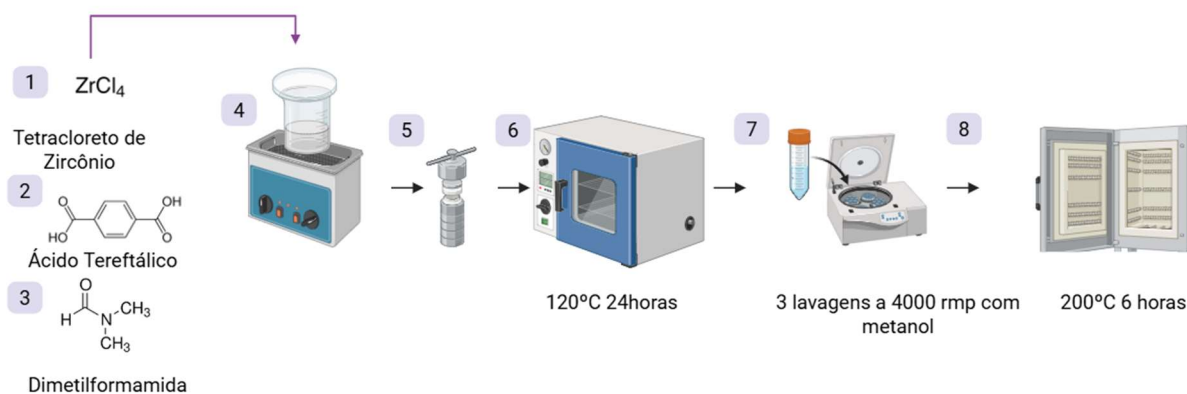
Figura 7. Síntese do TiO_2 puro

Fonte: a autora.

3.2.2 Síntese de UiO-66

A síntese do UiO-66 foi realizada pelo método hidrotérmico baseado na metodologia de Cavka et al., 2008. Primeiramente, 0,212 g (0,908 mmol) de tetracloreto de zircônio e 0,1365 g (0,908 mmol) de ácido tereftálico foram adicionados a um béquer contendo 105,52 ml (1360 mmol) de dimetilformamida. A solução foi tampada com um vidro relógio e levado ao ultrassom para solubilização por 20 min. Após a solubilização, a solução foi transferida para um tubo de teflon, fechado e colocado no reator hidrotermal e levado a estufa a 120 °C por 24 h.

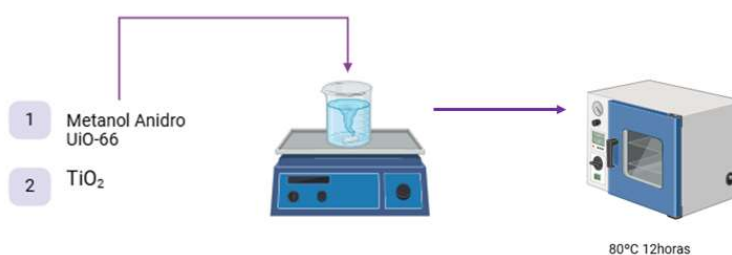
Os cristais obtidos foram lavados e centrifugados utilizando uma centrífuga da marca Hermle Labortechnik, modelo Z206A, por três vezes a 4000 rpm, durante 10 min, com metanol. Em seguida, foram adicionados 20 mL de metanol e mantido em repouso por 12 h. Após esse tempo, ocorreu uma nova centrifugação e o sobrenadante foi descartado, já os cristais foram secos em estufa a 80° C até a completa evaporação do metanol. Em seguida, os cristais foram colocados em um cadinho e levado à mufla a 200 °C por 6 h (Cavka et al., 2008). A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático do processo de síntese.

Figura 8. Síntese do UiO-66

Fonte: a autora.

3.2.3 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados a partir da junção do TiO_2 e do UiO-66 sintetizados na seção 3.2.1 e 3.2.2. Para a síntese, quantidades correspondentes de UiO-66 foram dispersas em 25 mL de metanol, com o objetivo de sintetizar três compósitos com diferentes proporções. Por meio de agitação o UiO-66 foi completamente solubilizado e, em seguida, foram adicionados lentamente 0,5 g de TiO_2 a cada sistema. Após a adição, as misturas permaneceram sob agitação por mais 20 min e, logo em seguida, foram levadas à estufa a 80 °C por 12 h. Como resultado, foram preparados três compósitos de $TiO_2@UiO-66$ nas proporções 7,68%, 12,32% e 20% (m/m) (MAN et al., 2022). Dessa forma nomeamos os compósitos como: $TiO_2@UiO-66$ (7,68%), $TiO_2@UiO-66$ (12,32%) e $TiO_2@UiO-66$ (20%). A Figura 9 apresenta um esquema do procedimento descrito para a preparação dos compósitos.

Figura 9. Síntese dos compósitos

Fonte: a autora.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos permite analisar a morfologia de uma amostra, podendo correlacionar a microestrutura com seus defeitos e as possíveis aplicações desta amostra (Goldstein et al., 2018).

A análise ocorre por meio de um feixe fino de elétrons, o qual incide sobre a superfície da amostra, gerando linhas sucessivas e formando elétrons secundários, fótons, raios X e elétrons espalhado, em função de uma diferença de potencial que sai do canhão eletrônico e percorre a coluna do microscópio. Essas emissões são captadas por uma tela catódica, e a incidência do feixe constitui, assim, a forma da amostra, dependendo da tensão da aceleração e do número atômico da amostra; desse modo, as ondas eletromagnéticas geradas formam as imagens (Berenice Anina et al., 2007).

Para a caracterização das amostras produzidas foi necessária a dissolução em etanol.. Após a diluição, as amostras foram colocadas no ultrassom por 7 minutos e, em seguida, gotejadas sobre uma placa de silício, no qual foram secas por cerca de 20 minutos. Posteriormente, foi depositado um filme de ouro para conferir condutividade elétrica e reduzir o carregamento durante a análise por MEV. A morfologia da superfície foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura JSM6380-LV da marca JEOL do laboratório Multiusuário de Análise de materiais (Mutilam) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é uma técnica na qual ocorre a geração de imagens a partir da estrutura interna de sólidos usando um feixe de elétrons de alta energia que atravessa uma camada fina da amostra. O resultado obtido é calculado pelo comprimento de onda de um fluxo de elétrons $r = 0,61\lambda/\alpha$ onde λ é o ângulo de convergência e α a distorção esférica, e as imagens são geradas no momento em que o feixe é projetado sobre um filme fotográfico ou uma tela fluorescente (Stachowiak et al., 2004).

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por TEM, com a finalidade de avaliar a morfologia da amostra com uma melhor resolução, bem como seus planos cristalinos. Uma pequena quantidade da amostra foi diluída em 1 mL de álcool isopropílico e submetida à sonicação (banho ultrassônico) até homogeneização completa. Uma gota da solução foi aplicada sobre um disco de cobre (grid) pela técnica de *drop casting*. As análises foram realizadas após 24h da aplicação. As análises de morfologia da superfície, padrões de difração e a Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Talos F200X G2 da marca ThermoFisher do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR consiste em uma técnica de absorção da energia na região do infravermelho e está entre 0,75 μm até 1mm, as regiões estão entre 2,5 e 25 μm (4000 a 450 cm^{-1}) promovendo a vibração das moléculas que, por sua vez, ocorre devido as suas ligações químicas, assim é possível a identificação dessas substâncias (Kenyon Evans-Nguyen, 2019).

A detecção ocorre devido a absorção dos fótons quando ocorre a mudança no dipolo da molécula, como consequência do seu momento vibracional ou rotacional que são espalhados pela amostra as mudanças na frequência dos fótons devido as frequências nas vibrações das moléculas. A técnica é mais sensível em ligações polares, quanto mais assimétrica a ligação, maior será a banda detectada (Marie; Torbjörn, 2007).

Entretanto, nem sempre os números de vibrações correspondem ao número de bandas observadas. As vibrações de mesma energia, chamadas de bandas de degenerescência, apresentam mesma frequência e assim tendo mesma posição no espectro. Além disso, podemos observar frequências adicionais que são bandas de combinação. A técnica de FTIR não apresenta nenhum elemento dispersivo, assim, todos os comprimentos de onda são detectados ao mesmo tempo. Ao invés de utilizar um monocromador, é usado um interferômetro para produção de padrões que contenham informações do infravermelho. O aparelho possui também transdutores, detectores e o computador para que a análise seja efetivada (SKOOG, 2002).

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IV Perkin Elmer, modelo Frontier do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande. Para realizar esta análise foram preparadas pastilhas contendo a amostra e brometo de potássio. O brometo de potássio é utilizado neste procedimento por não absorver radiação infravermelha, então, as únicas linhas espectrais a aparecer são do analito. As análises foram realizadas a temperatura ambiente na região de 4000-450 cm^{-1} .

3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (ERD)

A técnica de EDR tem como princípio a análise da amostra na região do visível (300 a 800 nm), que se baseia na dispersão da superfície de uma fração da radiação UV-Vis que incide sobre a amostra. Um feixe é direcionado, gerando um conjunto de processos que levam a uma radiação detectada pela superfície da amostra, a qual é parcialmente refletida e transmitida. Já a luz que atravessa pode ser absorvida ou refletida mais de uma vez. A radiação refletida após a interação com a superfície e seus feixes somados formam a refletância difusa da amostra (Morozzi et al., 2021).

Os valores de energia de *band gap* E_{bg} foram determinados a partir do gráfico de Tauc (Tauc et al., 1966) a partir da equação 7:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_{bg})^\gamma \quad (7)$$

Em que α é o coeficiente de absorção (valores acima de 104 cm^{-1}), h é a constante de Planck (J s^{-1}), ν é a frequência (s^{-1}) e γ é o coeficiente de potência que assume os valores 1/2 e 2 para as transições de banda indiretas e diretas, respectivamente. O valor de E_{bg} foi obtido pela extrapolação da região linear do gráfico de $\alpha(h\nu)^{1/\gamma}$ em função de $h\nu$ (em eV), sendo que o intercepto em $\alpha = 0$ corresponde ao band gap óptico (E_{bg} em eV) (Pankove et al., 1972).

Para a obtenção dos espectros eletrônicos por refletância difusa no UV-Vis das amostras foi utilizado um espectrômetro UV-Vis Perkin Elmer, modelo Lambda 650, do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande. O preparo das amostras envolveu a confecção de uma pastilha do óxido e a varredura foi feita em comprimentos de onda entre 200 e 800 nm.

3.3.5. Difração de Raios X

Um das técnicas mais usadas para a caracterização de materiais em fases cristalinas é a de difração de raios X. A maioria das regiões cristalinas apresentam átomos ordenados em planos, separados entre si por uma distância da mesma ordem de comprimento das ondas dos raios X. Quando o feixe de raios X incide sobre o cristal da amostra, interage com os átomos, originando a difração segundo a Lei de Bragg (Equação X)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (X)}$$

em que n é o número de comprimentos de onda, λ (lambda) é o comprimento de onda adicionado, θ é o ângulo de difração, d é a distância entre os planos atômicos e 2θ é o ângulo entre o raio X incidente e o refletido. Isso estabelece a relação entre o ângulo de difração e as distâncias entre os planos que o originaram (Albers et al., 2002).

É uma técnica amplamente usada para determinar a estrutura cristalina, a composição de nanomateriais, pureza, identificação das fases, tamanho dos cristais, natureza morfológica. Devido à intensidade de raios X, a medição ocorrerá no sentido da intensidade em função do ângulo de espalhamento. Também pode-se determinar a partir da localização dos ângulos e das intensidades do pico (Azam et al., 2022).

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada na faixa de 2θ de 10° a 90° usando um difratômetro de raios X (Bruker, D8 Advance) equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, IQSC-USP.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

3.4.1 Potencial zeta

O potencial Zeta ou potencial eletrocinético, cuja medição é realizada em mV, é frequentemente usada para avaliar a estabilidade das partículas coloidais. A técnica refere-se ao potencial elétrico em relação a um ponto central e considera a carga efetiva na partícula. Dessa forma, o potencial elétrico de uma determinada superfície é a quantidade de trabalho necessária para que a carga da camada de cisalhamento próximo a superfície da partícula sem que ocorra aceleração (Pate et al., 2016).

A interferência do pH faz com que o potencial zeta aumente ou diminua em virtude do meio ácido ou básico. Essa variação determina o potencial isoelétrico da amostra, quando o potencial se torna zero (Bhattacharjee et al., 2016).

Para valores de potencial Zeta superiores a 30 mV sugere-se um estado de estabilidade e valores inferiores sugerem uma propensão para agregação das partículas, uma possível instabilidade, floculação ou possível coagulação (Kepekçi et al., 2021).

Para a realização do potencial zeta foram dispersados 3,3 mg da amostra (UiO-66, TiO₂ e seus respectivos compósitos) em 10 ml de água e sonicados por 15 min. Após esse tempo, a solução foi transferida para o reservatório do titulador (Malvern, MPT-2 Multi purpose titrator). As medições do potencial em relação ao pH, na faixa de 3 a 10 foram feitas a partir do equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern, localizado no instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

3.4.2 Estudos de Interface Eletrodo/Solução: Capacitância, Fotoatividade e Propriedades Semicondutoras

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), é amplamente utilizada para avaliar os transportes de carga e as propriedades da interface dos materiais semicondutores em contato com o eletrólito de trabalho. A técnica consiste em uma alteração no potencial com uma pequena amplitude ao eletrodo e assim analisar a resposta da corrente em diferentes frequências (Lasia, 2014).

A partir da análise de impedância, é possível a identificação da resistência, capacitância e constante do tempo associadas ao sistema eletroquímico, resultando em informações como a cinética, transferência de carga, recombinação eletrônica e estabilidade do material. Além desses parâmetros, com a técnica de EIS é possível a determinação da camada de depleção, na qual nos mostra qual o tipo de semicondutor, densidade dos portadores de carga e o potencial de banda plana (Abebe et al., 2022).

As propriedades fotoeletroquímicas dos compósitos foram investigadas utilizando um bipotenciostato/galvanostato PGSTAT-128N (equipado com o módulo FRA2.X) da Autolab (Metrohm). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de 150 mL, empregando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo recoberto com o material sintetizado (área geométrica de 0,2475 cm²), um

contraeletrodo de platina e um eletrodo referência de Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), este último separado por um tubo de Luggin. Uma lâmpada de UVA foi utilizada para as análises de fotocorrentes e Mott-Schottky. Para a preparação do eletrodo, foi utilizada uma tinta composta por 5 mg do catalisador disperso em 0,5 mL isopropanol e sonificado por 20 min. Um volume de 10 µL da dispersão foi aplicado sobre o eletrodo de carbono vítreo seguido de 3 µL de Nafion 0,05%. Todas as medições foram realizadas em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, ajustadas para pH 3, saturadas com N₂ e mantida à temperatura ambiente.

A atividade fotoeletroquímica dos catalisadores foi avaliada por meio de medidas de fotocorrente transiente realizadas sob irradiação de luz intermitente (ciclos de 30 s luz ligada/desligada), aplicando-se um potencial de +1,0 V vs. Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹).

As curvas de Mott-Schottky foram obtidas aplicando-se uma varredura de potencial de -1,0 a +0,4 V, a uma frequência fixa de 1000 Hz.

3.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DO CETOPROFENO

3.5.1 Experimentos exploratórios

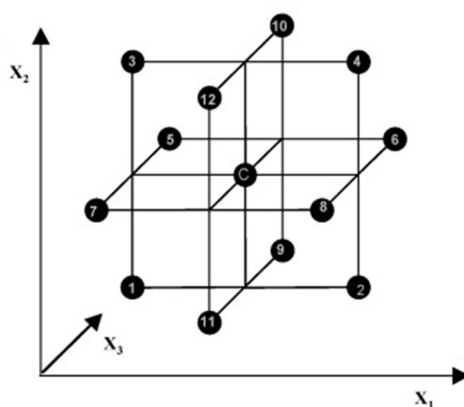
Os experimentos de fotodegradação foram conduzidos em um reator fotoquímico de 400 mL, equipado com uma lâmpada UV-A (modelo DULUX L 18 W – OSRAM, 18 W), seu espectro está no (Apêndice A), inserida em um bulbo de vidro centralizado no interior do sistema. Todos os experimentos foram realizados adicionando-se 100 mL de uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de CET e 0,05 g L⁻¹ do catalisador. O catalisador foi disperso sob agitação antes da ligação da lâmpada e o sistema permaneceu no escuro por 15 min para a adsorção. Após esse período, a lâmpada foi ligada e alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados.

Nesse conjunto de experimentos, o pH foi mantido em 6 e os ensaios de degradação foram realizados com o catalisador TiO₂, UiO-66 e TiO₂@ UiO-66 (12,32%). Ao longo de 40 min foram coletadas 8 alíquotas para acompanhamento da degradação e mineralização.

3.5.2 Planejamento experimental do tipo Box-Behnken

O planejamento experimental adotado foi do tipo Box-Behnken, que apresenta como vantagem não exigir experimentos adicionais e evitar que as variáveis sejam testadas em condições extremas. O planejamento Box-Behnken pertence a uma classe de planejamentos fatoriais incompletos de três fatores. Para estes três fatores de representação, Figura 10, pode-se simular um cubo que contém um ponto central e pontos nos meios das arestas. O número de experimento (N) para o planejamento Box-Behnken é definido como $N = 2^k + 2K + C_0$, sendo que K é o número de fatores, C_0 o número de pontos centrais (Ferreira et al., 2007).

Figura 10. Representação do planejamento experimental do tipo Box-Behnken



Fonte: adaptado de (Ferreira et al., 2007).

Para o planejamento experimental, três variáveis independentes foram selecionadas com base nos estudos exploratórios: pH da solução, concentração de UiO-66 presente no compósito e tempo de experimento (min). O software Statistica foi utilizado para gerar o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros gerados a partir do planejamento do tipo Box-Behnken.

Experimento	pH	Concentração de UiO-66 / %	Tempo / min
1	3,00	12,32	6
2	9,00	12,32	6
3	3,00	12,32	30

4	9,00	12,32	30
5	3,00	7,68	18
6	9,00	7,68	18
7	3,00	20	18
8	9,00	20	18
9	6,00	7,68	6
10	6,00	7,68	30
11	6,00	20	6
12	6,00	20	30
13 (C)*	6,00	12,32	18
14 (C)	6,00	12,32	18
15 (C)	6,00	12,32	18

Fonte: a autora.

3.5.3 Métodos Analíticos

3.5.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência

Para a determinação da concentração do CET, utilizou-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um sistema Shimadzu (SPD-M20A), acoplado a um detector UV-Vis. As leituras foram realizadas a 260 nm, utilizando-se uma coluna C18 (Zorbax ODS Agilent, 5 μ m, 4,6 x 150 mm). O eluente foi constituído de uma mistura de água e acetonitrila (25:75 v/v). Para as análises cromatográficas, foram coletados 1 ml de amostra e as leituras foram feitas a uma temperatura de 35 °C, sob um fluxo de injeção de 15 μ L, a uma taxa de 0,8 ml min⁻¹, com tempo de corrida de 7 minutos.

Para as análises, construiu-se uma curva de calibração com intervalo de 0,01 a 20,00 mg L⁻¹ na qual apresentou uma regressão linear (R^2) de 0,999. O limite de detecção (LD) foi de 0,0008 mg L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) de 0,0024 mg L⁻¹. A Equação 8, apresenta a relação dos sinais de áreas obtidos no cromatograma com a concentração de CET em mg L⁻¹.

$$[\text{CET}] = \frac{\text{área}-4953}{41116} \quad (8)$$

As amostras foram coletadas nos tempos dispostos no planejamento experimental. Após a coleta, na qual foi realizada com auxílio de um equipo acoplado a uma seringa, o material foi filtrado utilizando um filtro para seringa de 0,45 µm PTFE (Kasvi), para as amostras contendo os compósitos e TiO₂. Para a filtração das amostras de UiO-66 empregou-se um filtro de 0,22 µm PTFE (Kasvi).

Para determinar a porcentagem de degradação do CET, o cálculo foi realizado com base na concentração inicial do fármaco ([CET]₀) e na concentração obtida nos diferentes tempos de coleta, conforme mostrado na equação 9:

$$\% \text{DEG} = 1 - \frac{[\text{CET}]_t}{[\text{CET}]_0} \times 100 \quad (9)$$

3.5.3.2 Análise de carbono orgânico total

A fim de avaliar a remoção de matéria orgânica, utilizou-se a técnica de carbono orgânico não purgável (NPOC), empregando um analisador de carbono orgânico total (COT) SHIMADZU® TOC – V (MODELO SSM – 5000). Essa técnica permite determinar diretamente o carbono orgânico total, excluindo o carbono inorgânico presente na amostra.

Para a determinação de NPOC, a amostra é automaticamente acidificada, antes de sua injeção no forno de platina a 680 °C, onde ocorre a combustão catalítica, oxidando toda a matéria orgânica a CO₂. O CO₂ gerado é então quantificado por um detector de absorção no infravermelho não dispersivo (NDIR) (Da Silva et al., 2019). Para o experimento, foram coletados 8 ml de amostra, na qual utilizou-se o mesmo sistema de filtragem da cromatografia líquida de alta eficiência.

O preparo da curva ocorreu utilizando ftalato de hidrogênio de potássio (99,5%, Merck), na faixa de concentração de 2-100 mg L⁻¹, com coeficiente de determinação (R²) de 0,999, limite de detecção (LD) de 0,053 mg L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) de 0,180 mg L⁻¹.

Para a obtenção da porcentagem de remoção de COT (%min), foi utilizada a equação 10, na qual COT_t é expresso pelo decaimento experimental durante os tempos reacionais e COT₀ é expresso pelo valor inicial do experimento.

$$\%min=1-\frac{(COT)_t}{(COT)_o} \quad (10)$$

3.5.4 Ecotoxicidade aguda com *Artemia salina*

Para o ensaio, cistos desse microcrustáceo foram colocados em uma solução salina, preparada na concentração de 36 g L⁻¹ a e pH ajustado entre 8 e 9. A aeração do meio foi realizada com auxílio de uma bomba por 48 h. Os ensaios foram realizados em triplicata com 10 indivíduos por réplica a 25 ± 2 °C com 16h em período com luz e 8 horas no escuro, em um sistema estático de 3 ml em cada teste. As concentrações medianas (CL₅₀), que representam uma mortalidade de 50% dos indivíduos no período de 48 horas de exposição, foram calculadas para as diluições de: 100, 75,50, 25,12,5 e 6,25% (v/v) (Cavalheri et al., 2025).

A solução salina foi utilizada como controle negativo e para a diluição das amostras, enquanto uma solução de dicromato de potássio 1% foi empregada como controle positivo. Os resultados obtidos foram expressos em termos de Concentração Letal Média (CL₅₀) e Unidade Tóxica (UT). Para o cálculo da UT foi utilizada a fórmula $UT = (1/CL_{50}) \times 100$. O valor de CL₅₀ foi determinada pela análise PROBIT, realizada usando o software StatPlus AnalystSoft Versão v8. (De Oliveira et al., 2020; Duarte et al., 2019). Na Tabela 4, está apresentado os valores que correspondem a toxicidade de cada classe.

Tabela 4. Classificação de toxicidade aguda para resíduos descartados no ambiente aquático

Classe	Unidade Tóxica (UT)	Toxicidade
Classe I	< 0,4	Sem toxicidade aguda
Classe II	0,4 < UT < 1	Toxicidade aguda leve
Classe III	1 < UT < 10	Toxicidade aguda
Classe IV	10 < UT < 100	Toxicidade aguda alta

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES DO TiO₂, UiO-66 E COMPÓSITOS

O TiO₂ foi sintetizado por meio do método sol-gel, (com metodologia baseada em Cunha et al., 2024) com pequenas modificações quando necessário. O método sol-gel é um método eficiente para a síntese de nanopartículas de TiO₂, por se tratar de uma rota eficiente que permite o controle da morfologia da área superficial e da pureza do material (Chen; Mao, 2007).

A síntese adotada envolve 2 etapas (Lim et al., 2025) sendo a primeira a hidrólise, Equação 11, e a condensação, Equação 12 e 13.



A Figura 11a apresenta imagens do processo de síntese do TiO₂ pelo método sol-gel. A MOF UiO-66 (Figura 11b) foi obtida por síntese solvotermal (Cavka et al., 2008), uma rota comumente empregada para a preparação de estruturas cristalinas bem definidas e com alta área superficial. A Figura 11c exibe imagens do processo de preparo dos compósitos. Ambos os materiais foram posteriormente caracterizados a fim de avaliar suas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas.

Figura 11. Imagem dos processos e obtenção dos materiais sintetizados: A- TiO_2 , B- UiO-66 e C- obtenção dos compósitos.



Fonte: a autora.

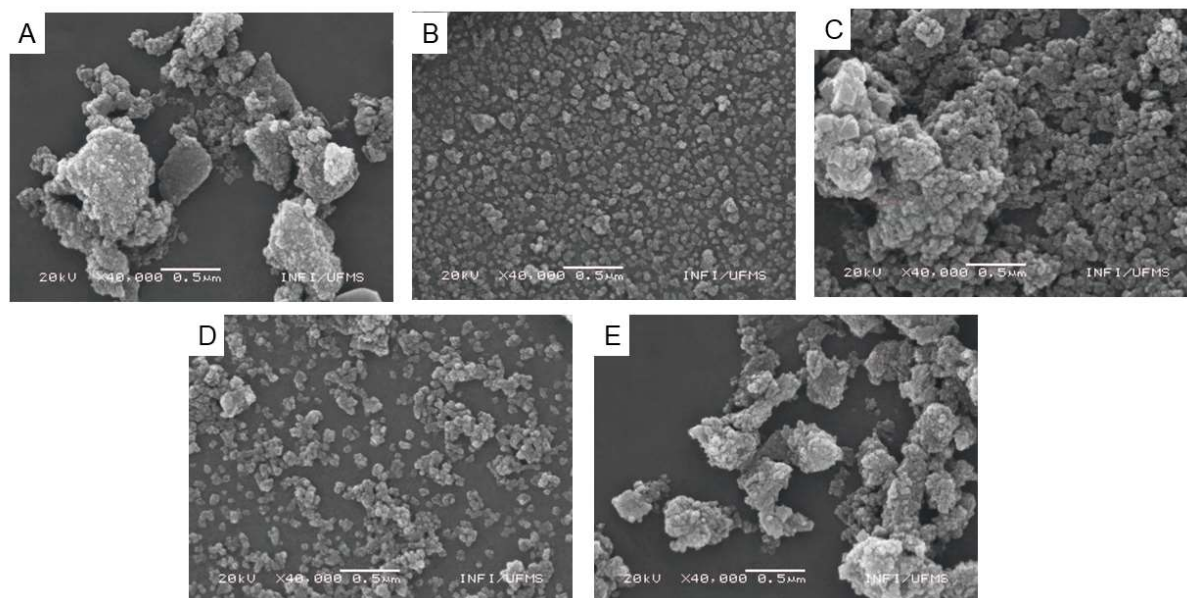
4.1.1 Análise morfológica, estrutural e de propriedades ópticas do UiO-66, TiO_2 e compósitos

A morfologia dos materiais foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com as micrografias apresentadas na Figura 12. Na micrografia da Figura 12a observa-se que o TiO_2 apresentou estruturas como clusters de partículas irregulares. Sondezi et al., 2024 sintetizaram nanopartículas de TiO_2 por uma rota semelhante e observaram o mesmo efeito. Os autores atribuíram a formação dos aglomerados ao processo de calcinação, durante o qual, devido à alta energia superficial, área superficial e tensão superficial do material, ocorre uma atração entre as nanopartículas (Sondezi et al., 2024; Tractz; Boschen; Rodrigues, 2021).

As partículas do UiO-66, Figura 12b, apresentaram aglomerados menores do que os observados para o TiO_2 , com uma distribuição mais homogênea. Os compósitos representados nas Figuras 12c-e apresentaram morfologia intermediária, refletindo características mistas entre os materiais puros e com uma distribuição de

partículas que sugere integração entre as fases. Estudos anteriores descritos na literatura, revelaram que partículas de TiO_2 se depositaram uniformemente sobre a superfície do UiO-66 sem que houvesse comprometimento com a estrutura cristalina, originando uma morfologia híbrida com superfície bem definida (Yang et al., 2023).

Figura 12. Micrografias de MEV das partículas sintetizadas. A) TiO_2 , B) UiO-66, C) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), D) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%), e E) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20%).

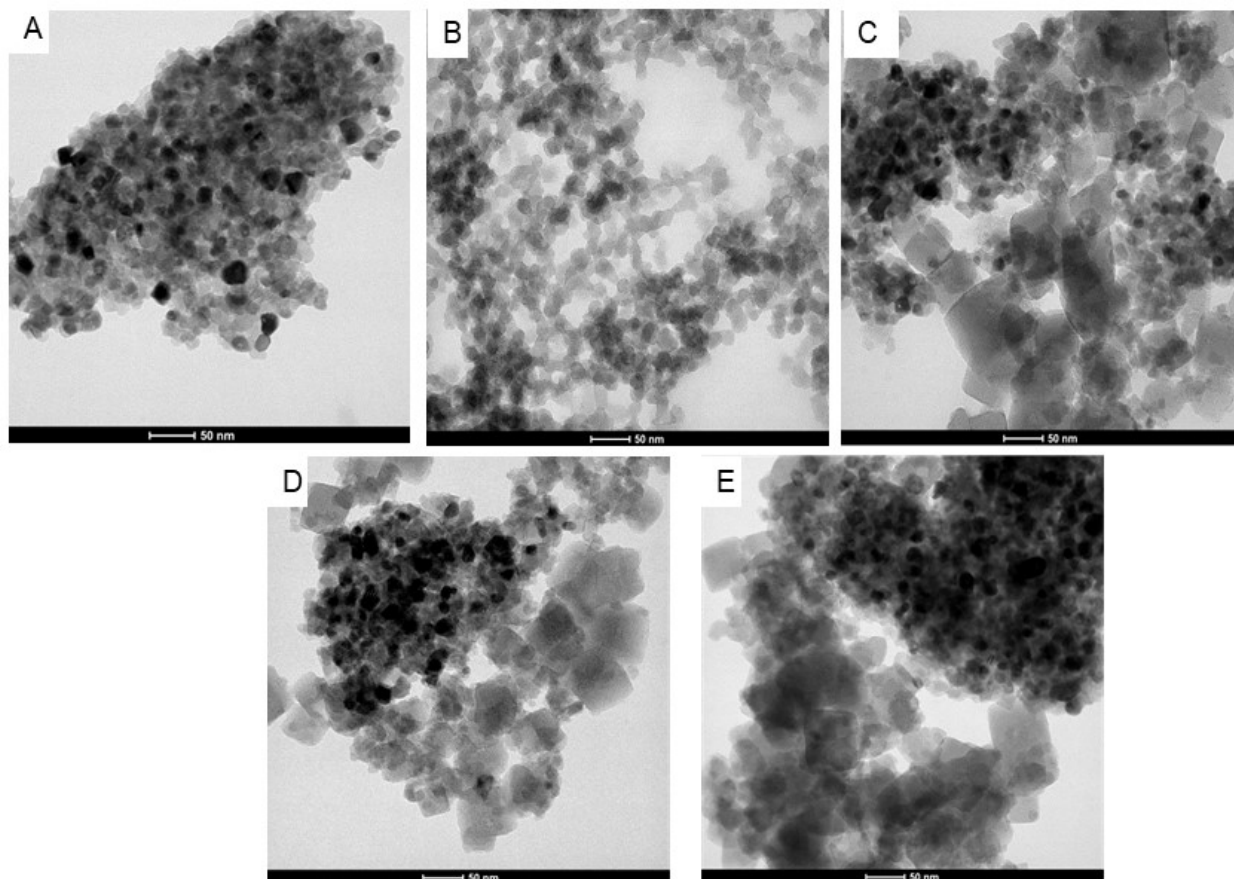


Fonte: a autora.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) também foi empregada para a análise morfológica dos materiais, possibilitando a observação de detalhes estruturais em escala nanométrica. As micrografias obtidas, Figura 13, revelam aspectos importantes relacionados à forma, ao tamanho e à distribuição das partículas.

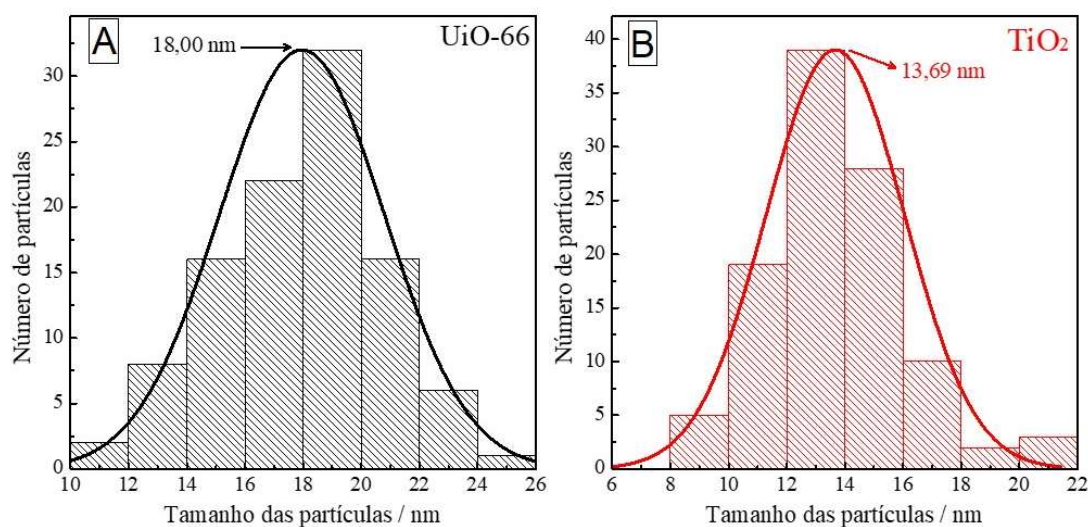
Observa-se a formação de partículas pseudoesféricas do TiO_2 , cuja distinção não foi possível pelo MEV. A formação de nanopartículas esféricas já havia sido relatada por Peng Lian et. Al 2020, que observaram diferentes tipos de estruturas esféricas do TiO_2 , conforme as demonstradas na Figura 13a neste estudo (Peng Lian, 2020). Foram observadas partículas cúbicas do UiO-66, como apresentada na Figura 13 B, semelhantes às observadas e estudadas por Ayalew H Assen et al., 2022 (Ayalew H. Assen et al., 2022). Já para os compósitos, na Figura 13 C, D e E, é possível observar os dois materiais presentes e bem distribuídos nas formações, assim como as partículas pseudoesféricas e as partículas cúbicas, resultantes de suas respectivas formações.

Figura 13. Micrografias das partículas sintetizadas A) TiO_2 , B) UiO-66, C) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), D) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%), e E) $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20%).



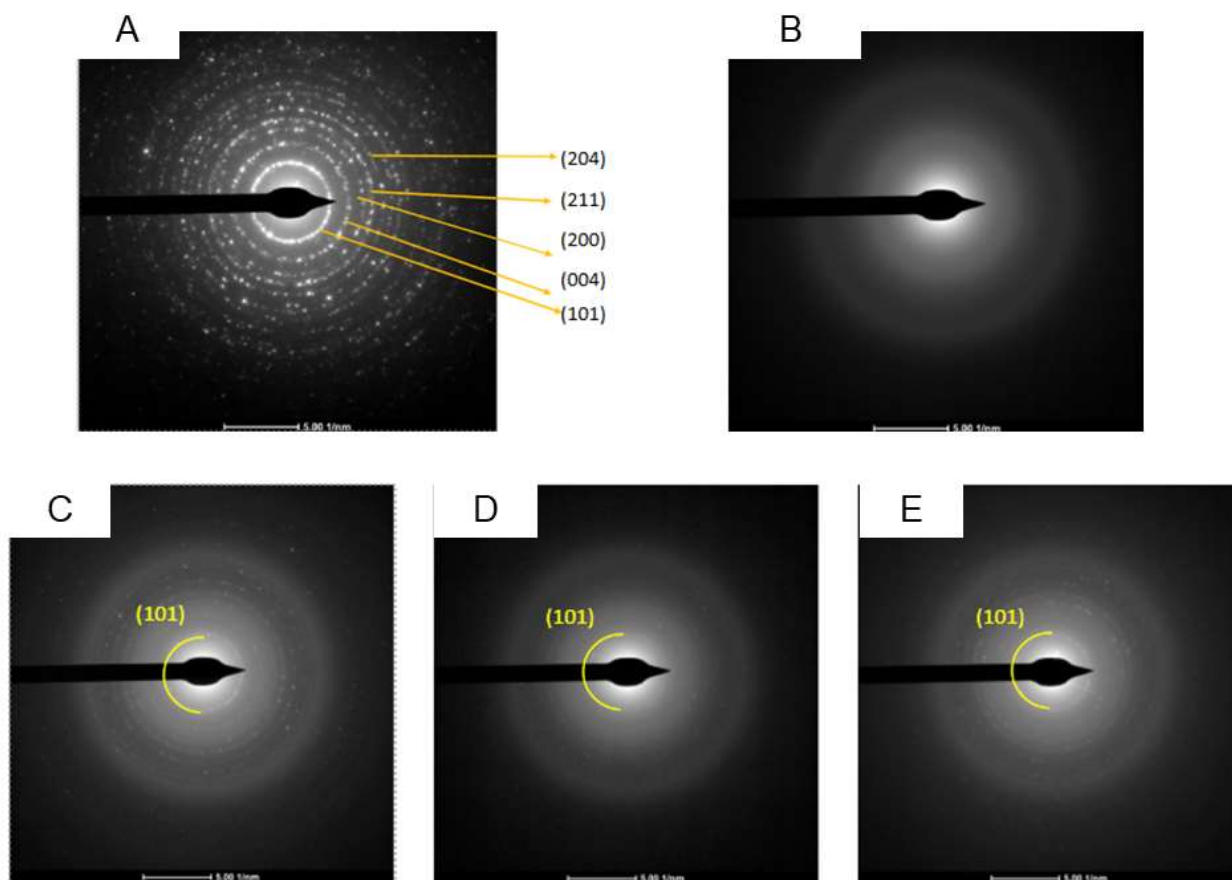
Fonte: a autora.

Com base nas micrografias obtidas, foi construído um histograma do tamanho das partículas por meio da medição dos diâmetros individuais com o auxílio do software Image J, conforme apresentado na Figura 14. Na Figura 14a observa-se a distribuição de tamanhos das partículas de UiO-66, com média aproximada de 18 nm. Valor semelhante foi observado por Decker et al. 2019, que ao sintetizar nanopartículas de UiO-66 por meio de modulação com água e ligante, obteve-se partículas entre 20 a 120nm, mantendo sua cristalinidade e propondo uma correção na medição de partículas defeituosas (Decker et al., 2019). Já a Figura 14b apresenta a distribuição de tamanhos das partículas de TiO_2 , com média de aproximadamente 13,69 nm, confirmando suas características nanométricas. Resultados semelhantes foi observado por Verma et al. 2023, que encontraram aglomerados de partículas de TiO_2 com tamanho entre 10 a 20 nm (Verma et al., 2023).

Figura 14. Histograma tamanho das partículas

Fonte: a autora.

Nos difratogramas, das partículas sintetizadas, na Figura 15 A é possível observar que o TiO₂ apresenta alta cristalinidade, cuja formação de nanopartículas com suas faces bem definidas (Xiaolan Kang, 2021). Seus planos cristalinos indicados na Figura 15, representam a composição da estrutura na fase anatase (He et al., 2019). Na Figura 15 B, correspondente ao UiO-66, os anéis formados indicam as difrações dos planos cristalinos característicos de suas nanopartículas, confirmando sua pureza e cristalinidade da amostra. Resultado semelhante foi observado por Abbas et al., 2025 que destacou o estudo desses materiais e suas variações (Abbas et al., 2025). Ao comparar os demais compósitos a cristalinidade foi mais visível em TiO₂@UiO-66 (7,68%), representado na Figura 15 C e TiO₂@UiO-66 (20%) figura 15 E. Porém, todos possuem as características da junção dos materiais de início.

Figura 15. Difratograma das partículas sintetizadas.

Fonte: a autora.

A Tabela 5 apresenta as porcentagens dos elementos identificados em cada compósito sintetizado, com base nos resultados obtidos por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Essa técnica permitiu a identificação e quantificação da composição elementar dos materiais. No Apêndice B apresenta os espectros obtidos. Observa-se que, com o aumento da incorporação do UiO-66, há um acréscimo nas concentrações de titânio (Ti) e zircônio (Zr), acompanhado por uma redução nos teores de carbono (C) e oxigênio (O). Essa variação proporcional sugere uma substituição parcial da matriz original pelos constituintes do MOF, refletindo a efetiva modificação composicional dos compósitos.

Tabela 5. Porcentagem de elementos presentes.

Elemento presente	Material sintetizado	Porcentagem (%)
C	UiO-66	82,14
O		16,47

Zr		1,38
O		78,16
Ti	TiO ₂	21,83
C		72,77
O		23,16
Ti		3,45
Zr	TiO ₂ @UiO-66 (7,68%)	0,6
C		75,09
O		20,62
Ti		3,67
Zr	TiO ₂ @UiO-66 (12.32%)	0,61
C		65,72
O		28,74
Ti		4,53
Zr	TiO ₂ @UiO-66 (20%)	0,99

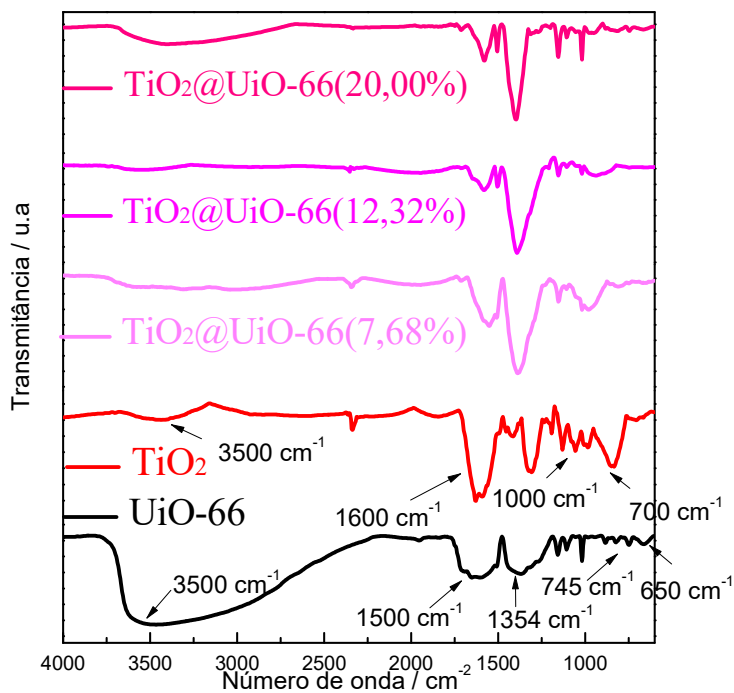
Fonte: própria autora

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a determinação dos grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. Os espectros presentes na Figura 16 abrangem a região de 3900 a 500 cm^{-1} para os compósitos, UiO-66 puro e TiO₂ puro. No UiO-66 é possível observar em torno de 3500 cm^{-1} a banda atribuída ao estiramento O-H. As bandas em 1500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} correspondem ao alongamento dos grupos funcionais derivados da estrutura do ácido tereftálico, enquanto a banda em torno de 700 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação Zr-O. Para o TiO₂ é possível observar em torno de 300 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} o estiramento O-H, enquanto em 1000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Ti-O. A presença da fase anatase do titânio é indicada pela banda característica em aproximadamente 700 cm^{-1} (Praveen et al., 2014).

No espectro obtido, na Figura 16 observa-se em 650 cm^{-1} a banda referente à ligação Zr-O no metal orgânico; em 1510 cm^{-1} , a banda associada à dupla ligação C=C do anel benzênico, em 1759 cm^{-1} a absorção correspondente a ligação carboxila e o anel benzênico do UiO-66; e, em aproximadamente 747 cm^{-1} e 822 cm^{-1} , as bandas atribuídas às ligações covalentes do ácido tereftálico (Pedro et al., 2022).

Nota-se que a intensidade dessas últimas diminui com o aumento da concentração do TiO_2 adicionado.

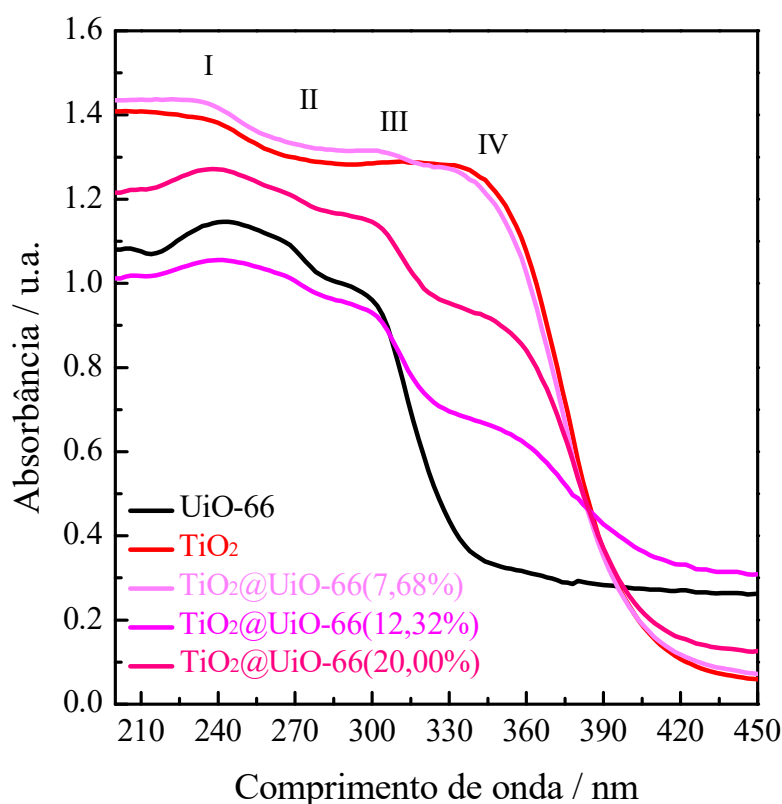
Figura 16. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.



Fonte: a autora.

Análises de espectroscopia de refletância difusa foram realizadas a fim de determinar a energia de band gap (E_{bg}). A Figura 17 apresenta os espectros de absorbância obtidos.

Figura 17. Espectros de absorbância para os materiais sintetizados.



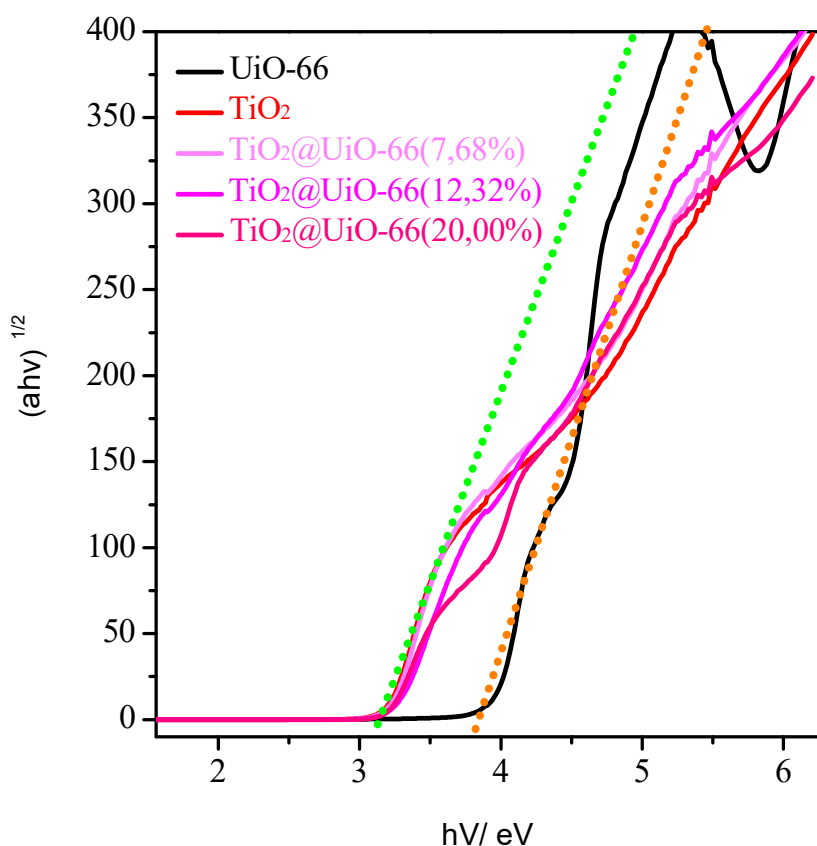
Fonte: a autora.

Nos espectros de absorbância é possível observar que o UiO-66 apresenta faixas de absorção significativas na região do ultravioleta, devido a transição eletrônica dos ligantes (ácido tereftálico), que tipicamente ocorrem em comprimentos de onda abaixo de 300 nm. As regiões I (240 nm) e II (272 nm) estão associadas à transferência de elétrons entre os centros de O e Zr no aglomerado metálico [Zr₆O₄(OH)₄] presente nos MOFs (Wang et al., 2021). Já na região III (304 nm) é atribuída a transferência de carga entre o ligante e o metal. Para o TiO₂, a mesma região III está relacionada à ligação O-Ti (Gu et al., 2016; Wang et al., 2022).

A partir dos espectros obtidos por Espectroscopia de absorbância apresentados na Figura 17, aplicou-se a equação de Tauc para construir os gráficos de Tauc (Figura 18) obtidos para os materiais. O valor de E_{bg} encontrado para o TiO₂ foi de 3,09 eV, próximo ao intervalo característico da fase anatase (3,0–3,2 eV), conforme previamente reportado por Navarro et al. (2023). Para o UiO-66, foi encontrado o valor de E_{bg} de 3,59 eV está em concordância ao valor encontrado por Zhou et al. 2024. Já para os compósitos obtidos, os valores encontrados foram

respectivamente 3,12 eV, 3,46 eV, 3,51 eV para $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%), $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20%). Desta forma, pode-se associar a diminuição da E_{bg} dos compósitos em relação ao UiO-66, à sinergia que ocorre com o TiO_2 .

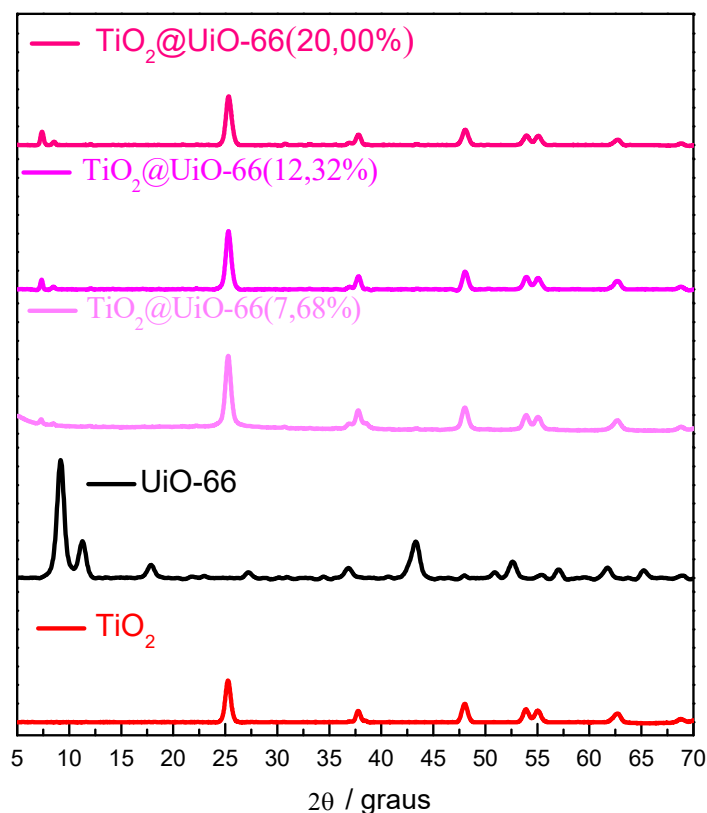
Figura 18. Gráfico de Tauc utilizado para a determinação da E_{bg} .



Fonte: a autora.

Os resultados obtidos por DRX (Figura 19) mostram para o UiO-66, picos de difração característicos em $2\theta = 7,5^\circ$, $9,0^\circ$ e $25,6^\circ$ confirmando sua estrutura cristalina, também presentes nos compósitos sintetizados. Para o TiO_2 os padrões em $2\theta = 25,3^\circ$, $37,7^\circ$, $48,3^\circ$, 54° e 55° apresentam valores correspondentes à fase anatase, sendo igualmente observados nos compósitos, em concordância com o reportado por Man et al. (2022).

Figura 19. Difratogramas dos materiais sintetizados.



Fonte: a autora

4.2 APLICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PARA A FOTOCATÁLISE DO CETOPROFENO

4.2.1 Testes preliminares com o Cetoprofeno

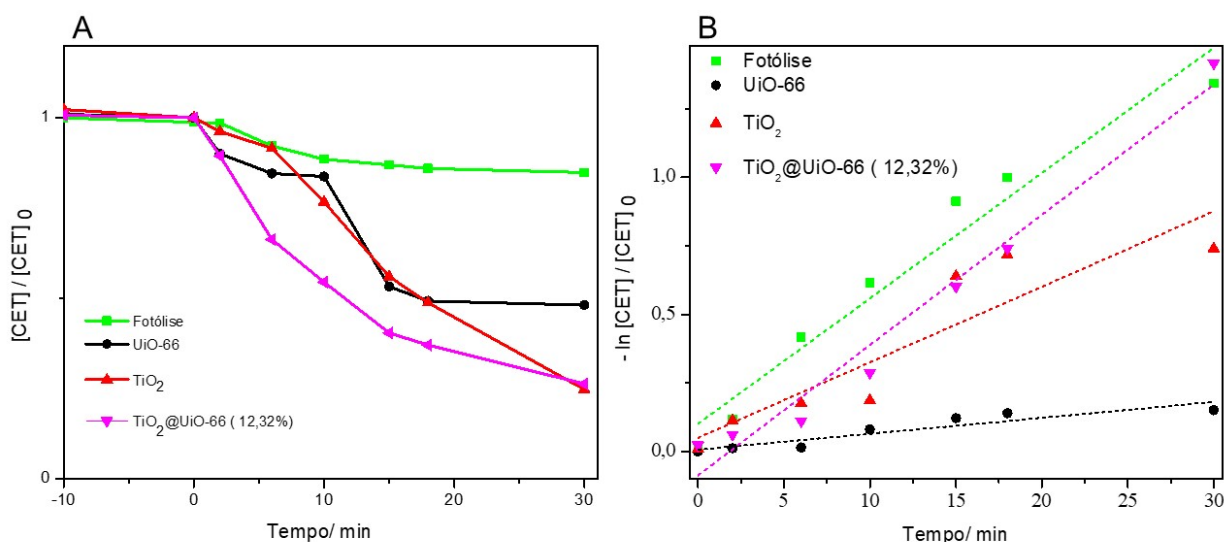
A Figura 20A, apresenta os resultados preliminares da degradação e a Figura 20B demonstram os dados cinéticos obtidos, ambos em pH 6. Observa-se que, para a fotólise, a degradação do CET atingiu 16% até o tempo de 30 min. Comparando com os materiais sintetizados, o composto $\text{TiO}_2@\text{UiO}-66$ (12,0%) apresentou uma taxa de remoção de 74%, valor próximo ao obtido para o TiO_2 puro (76%). Porém, mesmo apresentados resultados similares no final do tempo reacional, pode-se observar que o composto promoveu uma degradação mais rápida que o TiO_2 puro. Para que o resultado fosse mais facilmente observado, calculou-se a constante de pseudo-primeira ordem na Figura 19 B. Neste cenário é possível observar que o

compósito aumenta a degradação, devido ao seu efeito de absorção provocado pela inserção do UiO-66.

A eficiência de degradação obtida para o UiO-66 foi de 52%, indicando que este material pode ser usado como fotocatalisador e participar das reações fotocatalíticas.

Ao comparar apenas o TiO_2 ao UiO-66, observa-se que a combinação dos dois materiais melhorou a velocidade da de degradação do cetoprofeno. Este resultado foi semelhante ao observado por Man et al., 2022 que estudou os efeitos do $\text{TiO}_2@\text{UiO}-66$ para a degradação de sulfeto de dimetila (Man et al., 2022). Pode-se observar que ao acionar a luz após os 15 min iniciais de experimento no escuro (tempo referente a adsorção do material), obteve-se uma queda pronunciada para a concentração do CET no experimento empregando o o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO}-66$ (12,0%) em relação aos demais materiais. Esse comportamento pode ser atribuído a junção do TiO_2 e UiO-66, que incrementa a capacidade de adsorção do CET e acelera o processo fotocatalítico.

Figura 20. A) Curvas referentes a degradação do Cetoprofeno. B) Cinética da degradação do fármaco



Fonte: a autora

Através dos resultados obtidos, foi possível determinar a constante da cinética da reação de pseudo -primeira ordem (k). Os resultados dessa constante foram calculados para todos os materiais, cujo valor de k foram obtidos a partir da regressão linear da curva do gráfico $-\ln([AM]/[AM]_0)$ vs tempo de reação. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6. Para a fotólise o valor da constante de

cinética obtido foi de $0,017 \text{ min}^{-1}$, indicando que a energia que é irradiada não é suficiente para a efetiva degradação da molécula de CET. Em contrapartida, aplicando os materiais TiO_2 e UiO-66 como fotocatalisadores, os valores de k obtidos foram expressamente maiores. Entretanto, utilizando o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,0%), o valor de k foi ainda maior que os demais materiais, demonstrando a efetividade desse compósito como emprego em FC.

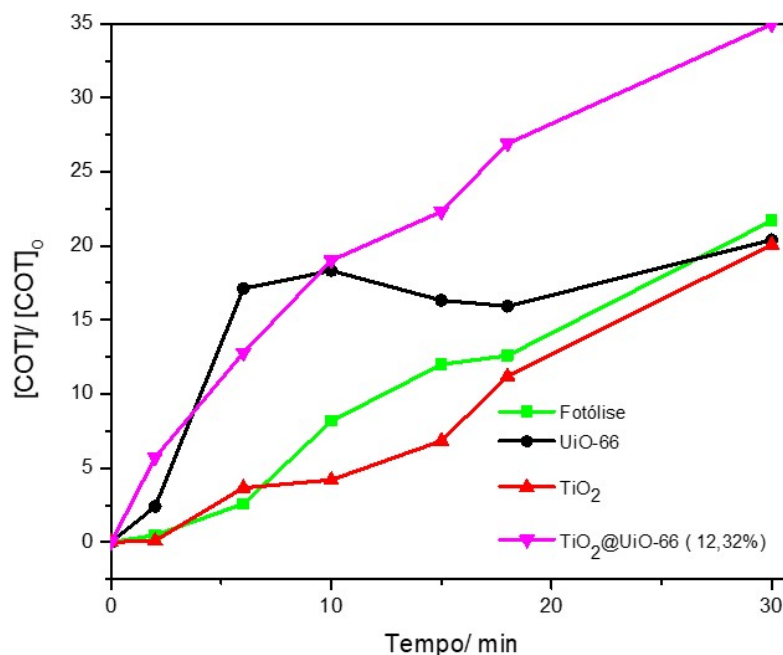
Tabela 6. Parâmetros da cinética de degradação do Cetoprofeno

Experimento	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
Fotólise	0,017	0,894
TiO_2 puro	0,131	0,838
UiO-66	0,099	0,922
$\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,0%)	0,169	0,970

Fonte: a autora.

Os resultados da mineralização apresentados na Figura 21, mostram os valores de COT em função do tempo de experimento até 30 min. Observa-se que para o TiO_2 mineralizou 35% do CET, enquanto o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,0%) apresentou desempenho superior, atingindo 62% de mineralização. Já para o UiO-66 e para a fotólise, ambos tiveram desempenho similar de cerca de 79% e 78% respectivamente. Como já foi observado por Wang et al.2017, o efeito da mineralização para o UiO-66 pode ser atribuído a maior área superficial para a adsorção do fármaco, o que diminui a adsorção que ocorre para o TiO_2 .

Figura 21. Curvas de mineralização (COT) para a degradação fotocatalítica, em pH6 no tempo de 30 min, para os ensaios preliminares.



Fonte: a autora.

O aumento da eficiência da fotocatalise heterogênea pode ser influenciado diretamente pelas variáveis como pH, concentração e tempo de irradiação. Essas variáveis combinadas ou separadas tendem a aumentar a taxa de degradação de diversos fármacos e em tempos menores, possibilitando sua degradação em intervalos de tempo reduzidos.

A partir dos ensaios preliminares, observou-se que o compósito apresentou resultados promissores na fotocatalise heterogênea. Diante disso, foram testadas outras proporções de UiO-66, para investigar a influência da sua concentração na atividade fotocatalítica. Assim, optou-se pela utilização do planejamento experimental do tipo Box-Behnken, que permite avaliar e otimizar as interações entre TiO₂ e UiO-66, as quais afetam o desenvolvimento fotocatalítico.

4.2.2 Otimização do processo de fotocatalise pelo planejamento Box-Behnken

O planejamento experimental Box-Behnken foi empregado para determinar a relação entre as três variáveis independentes: a concentração de UiO-66 no TiO₂ que forma os compósitos, tempo de reação (t) em min e o pH da solução durante os experimentos de fotocatalise heterogênea do CET. A Tabela 7 apresenta a sequência

de experimentos gerados pelo software Statistica com suas respectivas porcentagens de degradação e mineralização obtidos.

Tabela 7. Porcentagem de degradação e mineralização obtidos.

Experimento	pH	Concentração de UiO-66 / % m/m	Tempo / min	Degradação do CET / %	Mineralização do CET / %
1	3,00	12,32	6	89,08	13,60
2	9,00	12,32	6	55,02	24,36
3	3,00	12,32	30	97,56	22,20
4	9,00	12,32	30	98,26	26,07
5	3,00	7,68	18	86,56	12,56
6	9,00	7,68	18	75,20	21,52
7	3,00	20	18	81,17	15,60
8	9,00	20	18	65,80	21,33
9	6,00	7,68	6	86,56	12,73
10	6,00	7,68	30	96,78	9,74
11	6,00	20	6	61,67	10,81
12	6,00	20	30	90,56	10,30
13 (C)*	6,00	12,32	18	77,20	12,59
14 (C)	6,00	12,32	18	87,07	12,61
15 (C)	6,00	12,32	18	82,15	12,82

* (C) indica o ponto central.

Fonte: a autora.

A partir da Tabela 6, observa-se que, em pH 3, os experimentos 1 e 3, realizados com o catalisador $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%), apresentaram 89,08% e 97,56% de degradação do CET, respectivamente. Considerando que o experimento 1 foi conduzido por 6 min e o experimento 3 por 30 min, pode-se haver a formação de intermediários mais resistentes à degradação ao longo do processo. Já para a mineralização o tempo foi mais significativo, alcançando 13,60% em 6 min e 22,20% em 30 min.

No entanto, o catalisador contendo apenas 7,68% de UiO-66, o $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), (experimento 5) também demonstrou desempenho expressivo em pH 3, atingindo 86,56% de degradação em 18 minutos. Esse resultado é especialmente relevante, pois indica que o uso de uma menor proporção de MOF pode ser suficiente para promover a degradação eficiente do contaminante em meio ácido, o que representa uma alternativa mais econômica e potencialmente mais sustentável.

Em pH 9, observou-se um comportamento particular: apesar da menor taxa de degradação inicial (55,02% em 6 minutos no experimento 2), o sistema foi capaz de atingir a maior mineralização entre todas as condições testadas (26,07% em 30 minutos no experimento 4). Esse resultado pode estar relacionado ao estado de ionização do cetoprofeno, um ácido fraco com pK_a em torno de 4,5 (Elezović et al., 2020). Em meio alcalino, o fármaco encontra-se predominantemente na forma aniônica ($-\text{COO}^-$), o que, embora possa reduzir a adsorção inicial ao catalisador devido a repulsões eletrostáticas, pode também favorecer sua oxidação em etapas posteriores do processo. Além disso, é possível que intermediários de degradação formados ao longo da reação sejam mais suscetíveis à mineralização em pH alcalino (Chiang et al., 2004). Ainda que o pH 9 tenha demonstrado essa vantagem, o pH 3 permanece mais eficiente em promover a degradação rápida do contaminante.

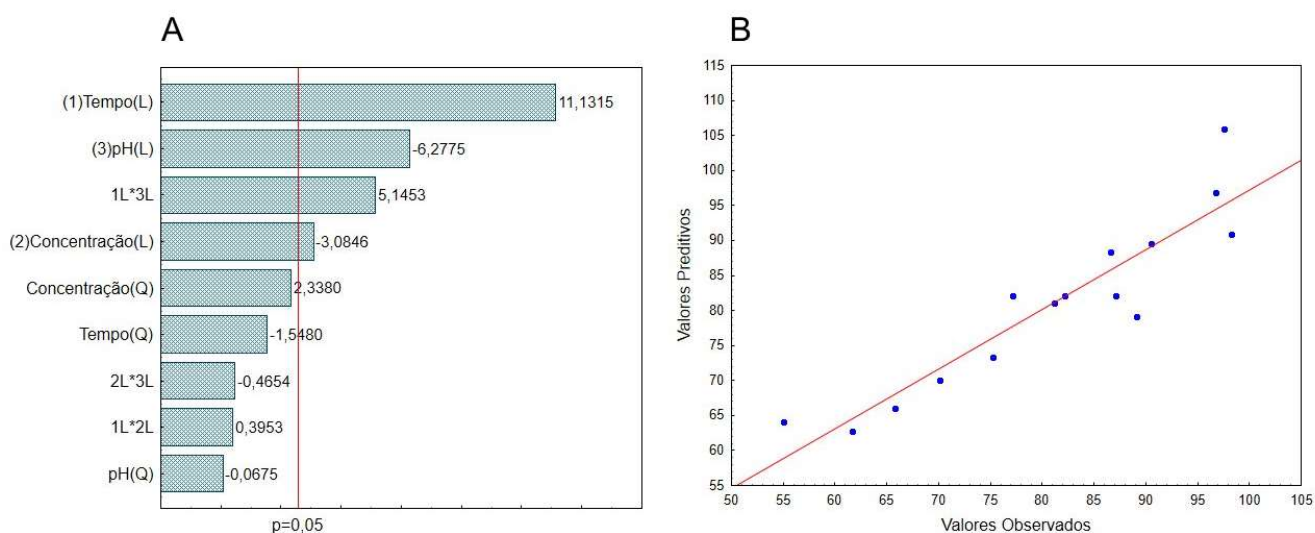
A partir da Tabela 6 foi gerado o gráfico de Pareto para a degradação e mineralização. É possível observar na Figura 22a o efeito causado pelas variáveis e o quanto eles influenciam nos valores e sinais dos coeficientes de regressão. Os valores positivos indicam efeito sinérgico, tanto na degradação quanto na mineralização, na qual a variável aumenta conforme a sua respectiva variável aumenta. Já para os valores negativos representam efeito antagônico, na qual a interação com suas respectivas variáveis é inversamente proporcional (Wang et al., 2017). Quando os valores ultrapassam a linha vermelha, os valores observados são considerados significativos.

Conforme apresentado na Figura 22a, as variáveis tempo e pH mostraram-se estatisticamente significativas para a degradação do CET, com efeitos expressivos. A variável concentração de UiO-66, embora apresente menor influência individual, também foi considerada significativa, contribuindo de forma relevante para o modelo. Observa-se ainda a presença de interações significativas entre as variáveis, como o termo cruzado $1\text{L} \times 3\text{L}$ (tempo $\times$ pH), indicando efeitos combinados sobre a resposta. Essa interação apresentou efeito significativo e positivo, indicando sinergia entre

essas variáveis na degradação do CET. Isso sugere que o aumento simultâneo desses dois parâmetros potencializa a eficiência do processo, mais do que se fossem ajustados isoladamente.

No gráfico de valores preditos versus valores observados, Figura 22b, os resultados experimentais apresentaram boa concordância com os valores estimados pelo modelo matemático, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,977$, o que indica um excelente ajuste. Dessa forma, conclui-se que o modelo proposto é estatisticamente satisfatório para descrever o comportamento do sistema (Da Silva et al., 2016).

Figura 22. A- Gráficos de Pareto obtidos a partir do planejamento experimental Degradação. B-Gráficos de valores observados e preditivos

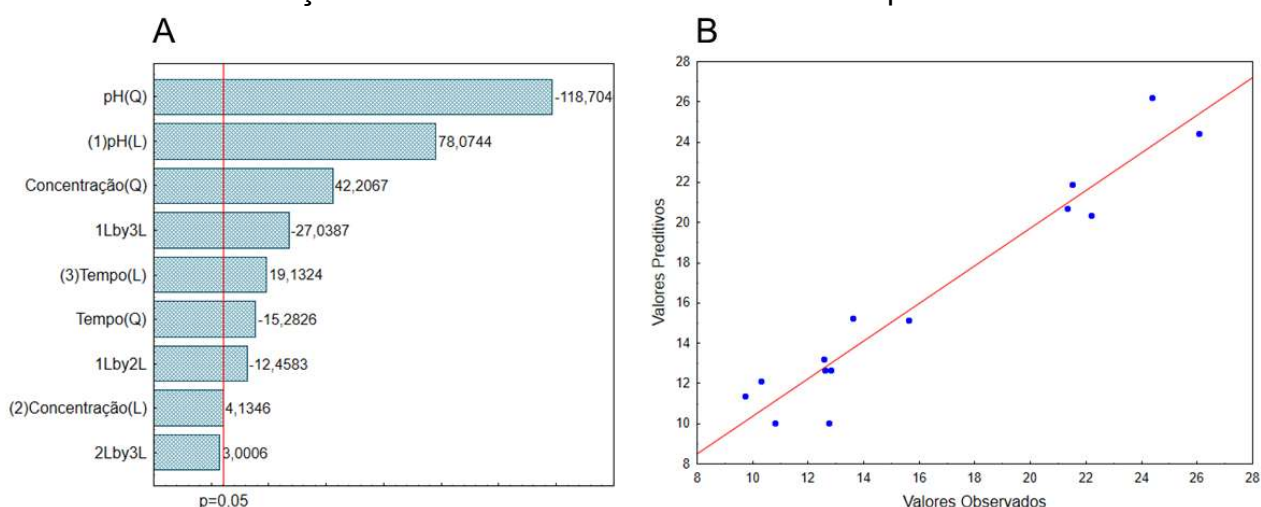


Fonte: a autora.

A Figura 23a apresenta o gráfico de Pareto referente à mineralização do CET, no qual se observa que as variáveis pH (efeito quadrático e linear), o tempo e a concentração influenciaram significativamente a resposta, com destaque para o efeito quadrático do pH, que foi o mais expressivo. Interações entre pH e tempo (1L*3L) também foram relevantes, indicando que a combinação dessas variáveis afeta diretamente a mineralização, porém com efeito antagônico. A Figura 23b, que mostra o gráfico de valores preditos versus valores observados, apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9357$, indicando que o modelo estatístico proposto descreve bem os dados experimentais.

Comparando os modelos obtidos para degradação e mineralização, observa-se que o ajuste da curva foi mais preciso para a degradação ($R^2 = 0,977$). Isso sugere que, embora os mecanismos de degradação sejam bem representados pelas variáveis do modelo, a mineralização envolve etapas adicionais, como a quebra e oxidação completa de intermediários, o que pode gerar maior variabilidade em relação aos fatores independentes escolhidos (Lila Djouadi et al., 2018).

Figura 23. A- Gráficos de Pareto obtidos a partir do planejamento experimental Mineralização. B-Gráficos de valores observados e preditivos



Fonte: a autora.

Como houve interação significativa entre as variáveis, pode-se calcular a equação que descreve a interação. A degradação do CET segue a Equação 14.

$$Z = 93,76 - 6,46 \times x + 0,013 \times x^2 - 1,13 \times y + 0,018 \times y^2 - 0,042 \times 7,68 \times x + 0,241 \times x \times y + 0,088 \times 7,68 \times y + 14,07 \quad (14)$$

Já a mineralização do CET, segue a Equação 15.

$$Z = 14,50 - 7,86x + 8,74 x^2 + 0,71 \times y + 0,07 \times y^2 - 0,42 \times 12,32 \times y + 18,00 \quad (15)$$

Na Figura 24A e 24B apresentam-se as superfícies de resposta tridimensional obtido através das variáveis pH vs. Tempo para a degradação e mineralização, respectivamente. Na figura 24B observa-se um incremento da taxa de mineralização em pH e tempos mais altos, já na Figura 24A, a melhora na degradação ocorre em pH

mais baixo e tempo de 30 min. A partir dos resultados do planejamento experimental, os experimentos ótimos serão realizados em pH 3, no tempo de 30 min, com base nos resultados de degradação que apresentaram maiores taxas.

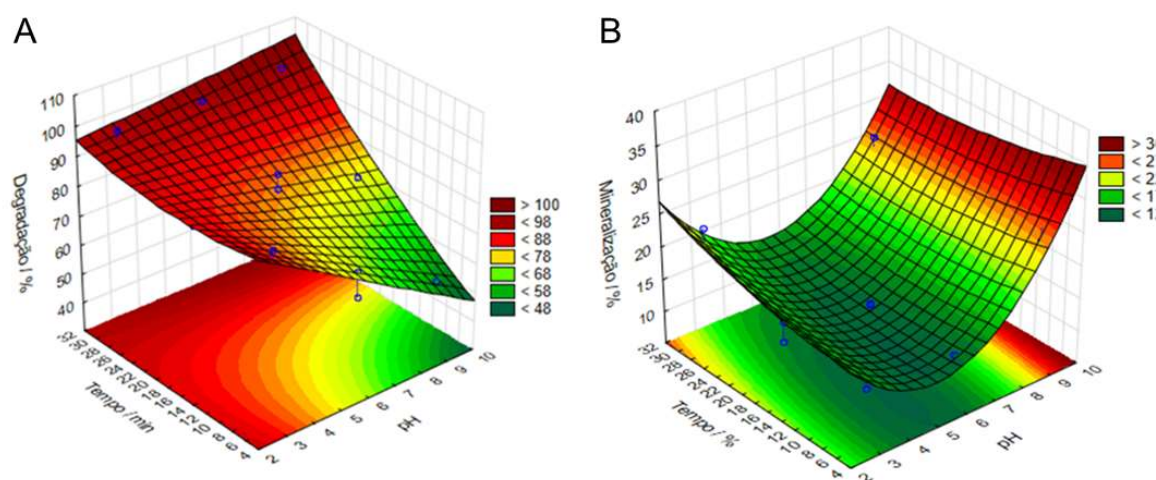
A Figura 24B apresenta o gráfico de superfície que representa a influência simultânea do pH e do tempo de irradiação sobre a mineralização do CET. Observa-se um comportamento de superfície em forma de "bacia", caracterizado por um efeito quadrático significativo do pH, como também indicado na análise de Pareto. A mineralização foi menor em valores intermediários de pH (próximos de 5 a 6) e um aumento tanto em pH ácido (2 - 3) quanto em pH alcalino (9 -10). Em relação ao tempo, nota-se que a mineralização cresce progressivamente com o aumento do tempo de irradiação, sendo o efeito mais evidente em pH extremos. Esse comportamento indica que tanto pH ácido quanto alcalino, favorecem a quebra de intermediários e a conversão de compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , quando o sistema é mantido sob irradiação por tempos mais longos.

Já na Figura 24A, a degradação do CET aumenta com a diminuição do pH e com o aumento do tempo de irradiação. O gráfico de superfície gerado pelo modelo mostra que os maiores valores de degradação são obtidos sob condições de pH ácido (próximo de 3) e tempos mais longos (acima de 25 minutos), com a zona em vermelho escuro representando o desempenho ótimo do processo.

O efeito do tempo é positivo e linear, o que é consistente com o fato de que maior tempo de exposição à radiação favorece a geração e a ação dos radicais oxidantes. Já o pH mostra um comportamento inversamente proporcional à eficiência de degradação, com eficiência significativamente menor em pH alcalino (pH 9 - 10), sugerindo que ambientes básicos desfavorecem a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) ou a reatividade com o contaminante.

Esse comportamento pode ser associado à maior disponibilidade de espécies reativas em meio ácido e à possível protonação do CET, tornando-o mais suscetível à oxidação. Em contrapartida, em pH alcalino, a recombinação de radicais ou a formação de espécies menos reativas pode inibir a degradação.

Figura 24. A-Gráfico de superfície para a degradação do cetoprofeno e em B-Gráfico de superfície para a mineralização.



Fonte: a autora.

Embora a Tabela 6 indique que o catalisador $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) pH 3 e 30 minutos tenha promovido a maior taxa de degradação do CET, a análise da superfície de resposta (Figura 24B) evidencia que, sob as mesmas condições de pH e tempo, o compósito contendo 7,68% de UiO-66 também apresentou elevada eficiência, com degradação superior a 86%. Considerando uma quantidade menor de material catalítico empregado, essa condição pode ser considerada mais vantajosa, uma vez que promove elevada eficiência com menor consumo de reagente.

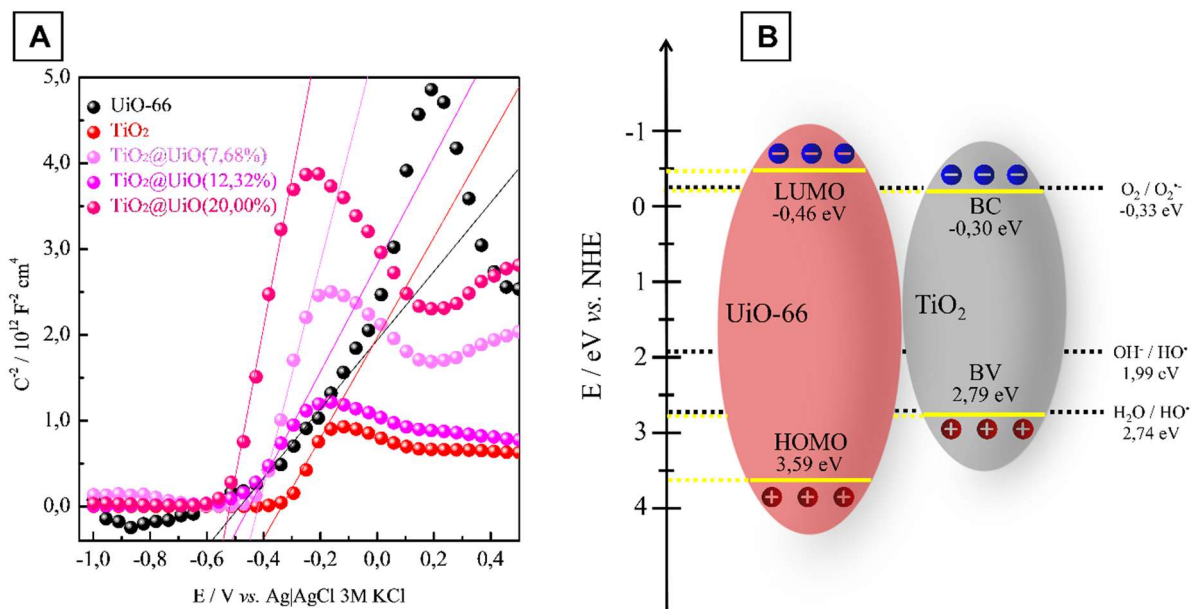
O experimento com 7,68% de UiO-66 em pH 3 representa um ponto de equilíbrio entre desempenho catalítico e racionalização de insumos, portanto, a condição mais promissora no contexto da otimização do processo.

4.2.3 Mecanismo fotocatalítico e propriedades eletroquímicas

Os diagramas de Mott-Schottky foram utilizados com o objetivo de obter informações sobre o tipo de portador majoritário (p ou n) e o potencial de banda plana (E_{fb}) dos catalisadores sintetizados. Os experimentos foram feitos em K_2SO_4 por se tratar de um eletrólito neutro e o pH foi corrigido para 3 para observar o efeito desse pH nos catalisadores. O E_{fb} é o valor do potencial elétrico a qual a banda de condução (ou de valência) do semicondutor se torna plana na interface com o eletrólito, ou seja, onde não há curvatura de bandas nem campo elétrico interno na região de

depleção (Sixto Giménez, 2016). Como mostrado na Figura 25 A, os materiais TiO_2 , UiO-66 e os compósitos exibem inclinações positivas na região linear das curvas do inverso do quadrado da capacitância da camada de depleção (C^{-2}) em função do potencial aplicado, o que é indicativo do comportamento típico de semicondutores do tipo n (Guo *et al.*, 2022). Os valores de E_{fb} determinados foram -0,41 V, -0,60 V, -0,44 V, -0,50 V e -0,54 V vs. Ag|AgCl (pH 3,0) para TiO_2 , UiO-66, $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) e $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20,00%), respectivamente. Os potenciais obtidos versus Ag|AgCl (3 mol L^{-1} de KCl) foram convertidos para a escala do eletrodo normal de hidrogênio (NHE), resultando em E_{fb} iguais a -0,20 V, -0,39 V, -0,23 V, -0,29 V, -0,33 V para TiO_2 , UiO-66, $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) e $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20,00%), respectivamente. Sabe-se que, em semicondutores do tipo n , a banda de condução (E_{CB}) está aproximadamente 0,10 V mais negativa do que E_{fb} .

Figura 25. A) Diagramas de Mott-Schottky para os materiais sintetizados. B) Diagrama de energia da posição das bandas de condução e de valência para os compósitos contendo TiO_2 e UiO-66.



Fonte: a autora.

Assim, a posição estimada de E_{CB} dos catalisadores foram estimados em A - 0,30 V, -0,49 V, -0,33 V, -0,39 V, -0,43 V para TiO_2 , UiO-66, $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) e $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20,00%), respectivamente. Considerando a relação $E_{VB} = E_{CB} + E_{bg}$ (Da Silva *et al.*, 2024), em que E_{VB} é o potencial da banda de

valência, e utilizando os valores E_{bg} obtidos por DRS 3,09 eV, 3,59 eV, 3,12 eV, 3,46 eV e 3,51 eV para TiO_2 , UiO-66, $TiO_2@UiO-66$ (7,68%), $TiO_2@UiO-66$ (12,32%) e $TiO_2@UiO-66$ (20,00%), respectivamente. A posição de E_{VB} foi calculado sendo 2,79 V, 3,10 V, 2,79 V, 3,07 V, 3,08 V vs NHE. A tabela 8 apresenta os potenciais encontrados para os catalisadores.

Tabela 8. Potenciais das bandas de condução (E_{CB}) e valência (E_{VB}) determinados a partir dos potenciais de banda plana (E_{fb}) obtidos por diagramas de Mott-Schottky e das larguras de banda proibida (E_{bg}) determinadas por espectroscopia UV-Vis. Todos os potenciais

Catalisador	E_{fb} / V vs. Ag AgCl	E_{fb} / V vs. NHE	E_{CB} / V vs. NHE	E_{bg} / eV	E_{VB} / V vs. NHE
TiO_2	-0,41 V	-0,20 V	-0,30	3,09 eV	2,79
UiO-66	-0,60 V	-0,39 V	-0,49	3,59 eV	3,10
$TiO_2@UiO-66$ (7,68%)	-0,44 V	-0,23 V	-0,33	3,12 eV	2,79
$TiO_2@UiO-66$ (12,32%)	-0,50 V	-0,29 V	-0,39	3,46 eV	3,07
$TiO_2@UiO-66$ (20,00%)	-0,54 V	-0,33 V	-0,43	3,51 eV	3,08

Fonte: a autora.

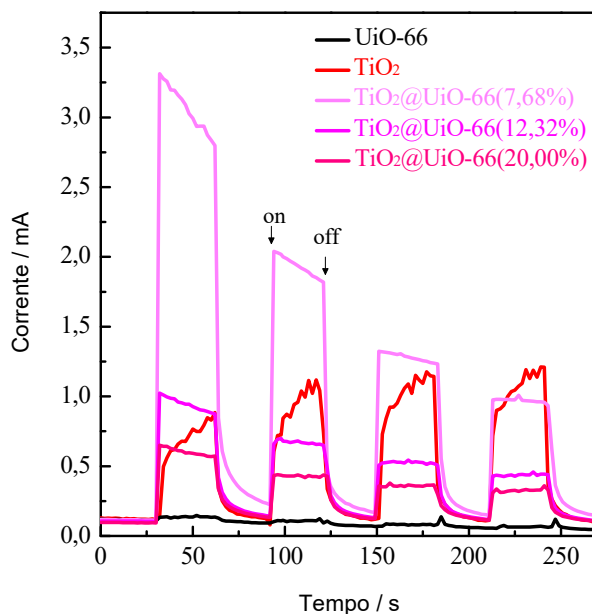
Sendo assim, foi possível construir o diagrama de bandas para os materiais sintetizados (Figura 25 B). Como os níveis de HOMO e LUMO do UiO-66 são mais positivos e mais negativos, respectivamente, que os potenciais da banda de valência e banda de condução do TiO_2 , os elétrons foto excitados tendem a migrar para a banda de condução do TiO_2 , enquanto as lacunas permanecem enriquecidas na banda de valência do UiO-66 (Svane et al., 2018; Zanca et al., 2021). Essa separação espacial das cargas promove a formação de um caminho de migração eficiente, reduzindo a taxa de recombinação entre elétrons e lacunas na superfície do material,

o que pode ter favorecido o processo de velocidade de degradação dos compósitos (Liang et al., 2018).

Além disso, a banda de valência do TiO_2 (2,79 eV em relação ao NHE) encontra-se em potencial superior ao da oxidação da água para formar radicais hidroxila ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$, 2,74 eV vs. NHE), possibilitando a geração de $\text{HO}^\bullet$ na sua superfície. Da mesma forma, a banda de condução do TiO_2 está localizada em potencial mais negativo que o potencial de redução do oxigênio ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$, -0,30 eV vs. NHE), a formação de radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) também é favorecida (Zhou et al., 2014) (Man et al., 2022). Sob ataque dessas espécies reativas de oxigênio, o CET foi eficientemente degradado por oxidação.

A resposta de fotocorrente transitória foi medida para TiO_2 , UiO-66, $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) e $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (20,00%) sob lâmpada UV-A em ciclos de liga-desliga, Figura 26. Dentre os catalisadores analisados, o $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%) apresentou a maior intensidade de fotocorrente, sugerindo menor taxa de recombinação dos portadores de carga fotogerados. Além disso, observou-se que todos os compósitos contendo UiO-66 apresentaram um leve grau de lixiviação, possivelmente devido ao desprendimento do material sob o eletrodo de carbono vítreo. Hua et al. 2025 também relataram em seu trabalho a síntese de um compósito contendo apenas 20% de TiO_2 , o qual não exibiu desempenho superior ao TiO_2 puro em termos de separação de portadores de carga, mesmo quando irradiado com lâmpada de xenônio (Hua et al., 2025).

Figura 26. Resposta de fotocorrente transitória para os compósitos.



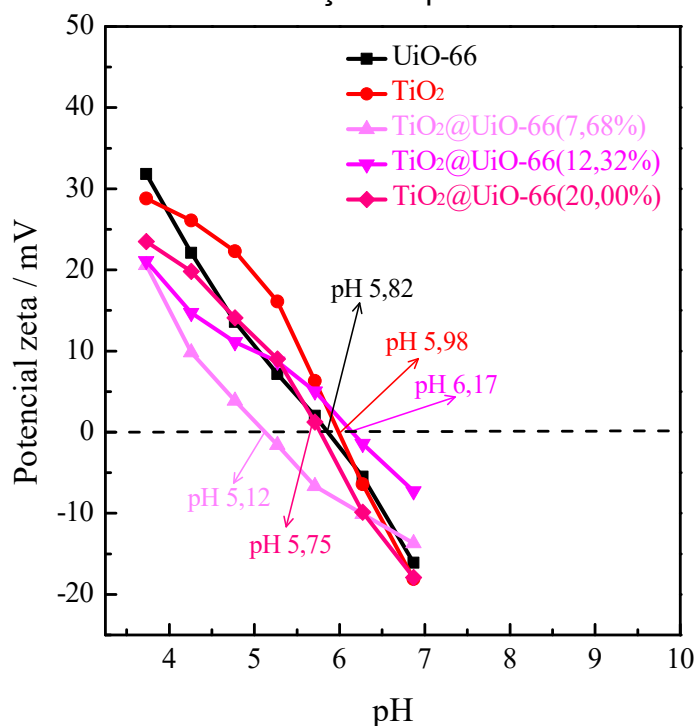
Fonte: a autora

A partir das medidas de potencial zeta foi possível determinar os pontos isoelétricos dos materiais sintetizados, conforme apresentado na Figura 27. O ponto isoelétrico corresponde ao pH no qual a superfície do catalisador apresenta carga líquida nula. Observou-se que os compósitos exibiram valores inferiores em comparação ao material puro, indicando que a modificação estrutural influenciou a carga superficial. Dessa forma, em meios mais ácidos, as partículas tendem a se tornar positivamente carregadas, enquanto em pH acima do ponto isoelétrico predominam cargas negativas.

A análise do potencial zeta indica que o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%) apresentou um ponto de carga zero deslocado para pH 5,12, valor inferior aos observados para os demais materiais analisados. Esse deslocamento indica uma superfície mais carregada negativamente em pH ácido, o que favorece a repulsão de espécies aniônicas e, ao mesmo tempo, facilita a separação das cargas fotoinduzidas. Essa característica pode contribuir para a menor recombinação elétron-lacuna, promovendo uma maior eficiência na geração de espécies oxidantes, como observado no experimento de fotocorrente, no qual o compósito de 7,68% apresentou desempenho superior (Khyave et al., 2025). A superfície mais estável e eletricamente

favorável nesse pH também pode ter favorecido uma melhor dispersão do material e maior exposição dos sítios catalíticos, resultando em uma resposta fotoeletroquímica aprimorada. Já para o TiO_2 o ponto isoelétrico corresponde a fase anatase (Matioli et al 2012).

Figura 27. Potencial zeta em função do pH das amostras sintetizadas



Fonte: a autora.

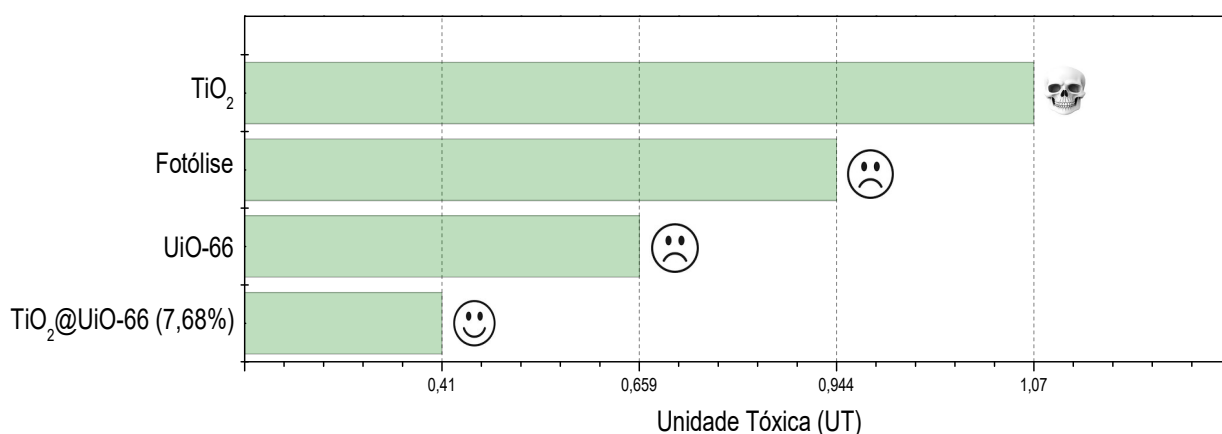
4.3 ANÁLISE DE ECOTOXICIDADE AGUDA

Com a finalidade de avaliar os efeitos da toxicidade do fármaco, após a degradação com o uso de cada compósito, foi realizado o ensaio de toxicidade aguda com *Artemia salina*. As amostras utilizadas nesse teste foram as obtidas em pH 3 com o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%). O experimento consistiu na exposição das larvas por 48 horas. Ao final desse período, o número de indivíduos vivos foi contabilizado e os dados foram analisados estatisticamente para determinação da Concentração Letal Média (LC_{50}), estabelecendo-se a relação dose-resposta (Alves Lustosa et al., 2023).

Após a realização dos experimentos, foi possível observar que poucas larvas morreram. A principal diferença entre elas foi no comportamento, como nados letárgicos ou errático, ou seja, alterações como lentidão ou dificuldade em manter uma direção ao nadar. A Figura 28 apresenta os valores obtidos a partir do experimento

realizado. No ensaio de ecotoxicidade, a amostra tratada com TiO_2 apresentou comportamento de toxicidade aguda. Esse efeito pode estar relacionado à formação de subprodutos intermediários da degradação do cetoprofeno, que, em alguns casos, apresentam toxicidade superior à da molécula original (Haynes et al., 2017; Hykrdová et al, 2018). Além disso, a presença residual de nanopartículas de TiO_2 em suspensão não pode ser descartada como possível fator adicional de toxicidade, que também pode-se observar a partir dos resultados obtidos que a fotólise e o UiO-66 apresentam toxicidade aguda leve. Já para o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%) não apresentou toxicidade, por promove a separação de cargas, dessa forma a formação de radicais oxidantes, torna o material menos tóxico (Zhang et al., 2021).

Figura 28. UT e classificação da toxicidade da solução após degradação, frente ao bioindicador *Artemia sp.*



Fonte: autora

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores, caracterizados e avaliados sua eficiência para aplicação em fotocatalise heterogênea. Foram obtidos TiO_2 , via síntese sol-gel e UiO-66, via síntese hidrotermal. Em seguida, foram sintetizados compósitos baseados em MOFs do tipo $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ em três concentrações distintas. Esses materiais foram avaliados na degradação do fármaco Cetoprofeno, utilizando-se uma lâmpada UV-A como fonte de radiação.

O compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), em pH 3, atingiu uma taxa de degradação de 86,56% em apenas 18 minutos de experimento. Esse resultado pode ser relacionado a proporção de TiO_2 e UiO-66, na qual o equilíbrio entre a capacidade de absorção que ocorre fornecida pelo MOF e a atividade fotocatalítica que é proveniente do semiconductor. A concentração de 7,68% de UiO-66 pode estar relacionada a uma melhor dispersão das partículas, com uma interface eficiente para a promover a separação de cargas, maximizando o processo fotocatalítico e uma maior área superficial. Por outro lado, a fotólise apresentou uma taxa de degradação de apenas 16% no tempo de 30 minutos, evidenciando a superioridade do compósito frente a fotólise. Esses resultados indicam que o material se torne uma alternativa ambientalmente viável e econômica promissora.

Além disso, o sistema de fotocatalise ocorreu em temperatura ambiente, e o pH da solução permaneceu praticamente intacto até a finalização dos experimentos, o que revela a estabilidade do meio reacional durante o processo.

Diversas técnicas foram empregadas para avaliar as propriedades dos materiais, incluindo o ensaio de ecotoxicidade usando *Artemia salina*. O compósito contendo 7,68% de UiO-66 não apresentou efeitos tóxicos após o período de 48 horas de exposição, indicando sua segurança ambiental. Além disso, essa proporção favoreceu uma boa dispersão do MOF e eficaz na separação de cargas fotogeradas, podendo assim ter contribuído para um notável desempenho fotocatalítico.

O estudo apresentou resultados promissores para a degradação do Cetoprofeno em meio aquoso, utilizando exclusivamente luz UV-A. Uma abordagem que representa uma alternativa ecologicamente sustentável e economicamente viável, contribuindo para a remoção do contaminante e impedindo a geração subprodutos tóxicos para as plantas ou seres humanos.

Dessa forma, os resultados obtidos reforçam o potencial dos compósitos baseados em $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ para aplicação em tratamento de águas contaminadas pelo fármaco Cetoprofeno.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Batol; RAVINDRA, A. V. Nano UiO-66 and UiO-66-NH₂ MOFs as Bifunctional Electrocatalysts for Water-Splitting: A Comparative Study. **Molecular Catalysis**, v. 578, p. 115025, 1 maio 2025.

ABEBE, Habtamu *et al.* Effect of zirconium dioxide reinforcement on the properties of Al₅₀₅₂/Alumina metal matrix composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 56, p. 3186–3189, 2022.

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, mar. 2002.

ALVES LUSTOSA, Eliane *et al.* Toxicidade de inseticida agrícola em bioensaio com *Artemia salina*. **Scientia Plena**, v. 18, n. 5, 15 jun. 2023.

ANVISA. **Farmacopeia Brasileira. Volume II – Monografias.**

AYALEW H. ASSEN A B, Karim Adil c, Kyle E. Cordova d e, Youssef Belmabkhout a f. The chemistry of metal–organic frameworks with face-centered cubic topology. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 468, 2022.

AZAM, Mohd Asyadi; MUPIT, Muazzin. Carbon nanomaterial-based sensor: Synthesis and characterization. In: **Carbon Nanomaterials-Based Sensors**. [S.l.]: Elsevier, 2022. p. 15–28.

AZZOUZ, Abdelmonaim; BALLESTEROS, Evaristo. Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge. **Science of The Total Environment**, v. 419, p. 208–215, mar. 2012.

BAUDISCH, Steffany Katherine *et al.* Emergent contaminants in spring rivers and their relation to the benthic macroinvertebrates. **RBRH**, v. 27, 2022.

BERENICE ANINA; DEDAVID CARMEM ISSE GOMES; GIOVANNA MACHADO. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. Disponível em: <https://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/22337/2/Microscopia_Eletcnica_de_Varradura_Aplicaes_e_preparao_de_amstras.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2025.

BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, ago. 2016.

BISOGNIN, Ramiro *et al.* Degradation of pharmaceuticals in sanitary effluent by the combination of oxidation and photo-oxidation processes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 28, 2023.

BRILLAS, Enric. A review on the application of single and combined Fenton, photo-Fenton, and electrochemical advanced oxidation processes to remove diclofenac from aqueous media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115443, abr. 2025.

CAMINADA, Suzete Maria Lenzi *et al.* Avaliação da presença de fármacos em lodo de estação de tratamento de esgotos, antes e após processo de biorremediação por compostagem. **Saúde e Sociedade**, v. 32, n. 2, 2023a.

CAMINADA, Suzete Maria Lenzi *et al.* Avaliação da presença de fármacos em lodo de estação de tratamento de esgotos, antes e após processo de biorremediação por compostagem. **Saúde e Sociedade**, v. 32, n. 2, 2023b.

CAVALHERI, Priscila Sabioni *et al.* Enhanced degradation and toxicity reduction of diclofenac and ketoprofen using UASB reactor and O₃/H₂O₂ at neutral pH. **Journal of Water Process Engineering**, v. 72, p. 107644, abr. 2025a.

CAVALHERI, Priscila Sabioni *et al.* Enhanced degradation and toxicity reduction of diclofenac and ketoprofen using UASB reactor and O₃/H₂O₂ at neutral pH. **Journal of Water Process Engineering**, v. 72, p. 107644, abr. 2025b.

CAVKA, Jasmina Hafizovic *et al.* A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 22 out. 2008.

CERRÓN-CALLE, Gabriel Antonio *et al.* Electrochemical persulfate activation for degradation of BPA using a novel self-standing CuOx/CoOx cathode. **Chemical Engineering Journal**, v. 519, p. 164960, set. 2025.

CHEMSPIDER. **CHEMSPIDER. Ketoprofen.**

CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 1 jul. 2007.

CHIANG, Ken *et al.* Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 261, n. 2, p. 225–237, abr. 2004.

CUNHA, Rebeca Fabbro *et al.* Development of TiO₂-based photocatalysts with high photocatalytic activity under simulated solar light: Metoprolol degradation and optimization via Box-Behnken. **Catalysis Today**, v. 432, p. 114607, abr. 2024a.

CUNHA, Rebeca Fabbro *et al.* Development of TiO₂-based photocatalysts with high photocatalytic activity under simulated solar light: Metoprolol degradation and optimization via Box-Behnken. **Catalysis Today**, v. 432, p. 114607, abr. 2024b.

DA SILVA, Thalita Ferreira *et al.* Development of a TiO₂ nanotube photoanode decorated with MIL-53(Fe) for the photoelectrochemical degradation of 2,4-dimethylaniline. **Catalysis Today**, v. 431, p. 114579, abr. 2024a.

DA SILVA, Thalita Ferreira *et al.* Development of a TiO₂ nanotube photoanode decorated with MIL-53(Fe) for the photoelectrochemical degradation of 2,4-dimethylaniline. **Catalysis Today**, v. 431, p. 114579, abr. 2024b.

DANTAS, Ádila de Oliveira Sampaio *et al.* A review of approaches to atrazine treatment employing advanced oxidation processes technologies. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 29, 2024.

DA SILVA, Lucas M. *et al.* Assessment of 4-Aminoantipyrine Degradation and Mineralization by Photoelectro-Fenton with a Boron-Doped Diamond Anode: Optimization, Treatment in Municipal Secondary Effluent, and Toxicity. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 3, p. 865–875, 7 fev. 2019.

DE ARAÚJO, Karla Santos *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.

DE MELO DA SILVA, Lucas *et al.* Tolfenamic acid degradation by direct photolysis and the UV-ABC/H₂O₂ process: factorial design, kinetics, identification of intermediates, and toxicity evaluation. **Science of The Total Environment**, v. 573, p. 518–531, dez. 2016.

DE OLIVEIRA, Milina *et al.* Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 705, p. 135568, fev. 2020.

DE SOUZA, Allisson Barros *et al.* Occurrence and elimination of pharmaceutical residues in municipal wastewater effluent by electrochemical anodic oxidation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 66, p. 105899, 1 set. 2024.

DE SOUZA CORDEIRO, Angela Cristina; MARCONDES SILVA, Dalton. Remoção de matéria orgânica natural em água para consumo humano por processo de Fenton Homogêneo. **Sistemas & Gestão**, v. 13, n. 3, p. 311–320, 3 set. 2018.

DECKER, Gerald E. *et al.* Controlling Size, Defectiveness, and Fluorescence in Nanoparticle UiO-66 through Water and Ligand Modulation. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 13, p. 4831–4839, 9 jul. 2019.

DUARTE, Geane Karla Gonçalves Ferreira *et al.* TOXICITY OF *Esenbeckia pumila* Pohl (Rutaceae) ON *Artemia salina* AND *Atta sexdens rubropilosa*. **Revista Caatinga**, v. 32, n. 1, p. 101–112, mar. 2019.

ELEZOVIĆ, Alisa *et al.* In vitro pH dependent passive transport of ketoprofen and metformin. **ADMET and DMPK**, v. 9, n. 1, p. 57–68, 8 dez. 2020.

F. VITORETI, Ana Beatriz *et al.* Titanium dioxide application in solar cells. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 4, p. 1481–1510, 2017.

FARTO, Cindy *et al.* Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 1, p. 6–0, 19 maio 2021.

FENG, Ling *et al.* Degradation of anti-inflammatory drug ketoprofen by electro-oxidation: comparison of electro-Fenton and anodic oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8406–8416, 23 jul. 2014.

FENT, K.; WESTON, A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122–159, 10 fev. 2006.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179–186, ago. 2007.

FORTES, Ana Carolina Chaves; BARROCAS, Paulo Rubens Guimarães; KLIGERMAN, Débora Cynamon. A vigilância da qualidade da água e o papel da informação na garantia do acesso. **Saúde em Debate**, v. 43, n. spe3, p. 20–34, dez. 2019.

GABRIELA SARTI. AINEs: Anti-inflamatórios não esteroides. **22 de abril de 2021**, 2021.

GARCIA-SEGURA, Sergi; BRILLAS, Enric. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1–35, jun. 2017.

GE, Jinlong *et al.* FACILE SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED UiO-66-TYPE MOFs FOR CO₂ ADSORPTION. **Química Nova**, 2025.

GOLDSTEIN, Joseph I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018.

GU, Zhizhi *et al.* Synthesis of Au@UiO-66(NH₂) structures by small molecule-assisted nucleation for plasmon-enhanced photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 52, n. 1, p. 116–119, 2016.

GUO, Guang-Chen *et al.* Building Co₁₆-N₃-Based UiO-MOF to Expand Design Parameters for MOF Photosensitization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 63, n. 27, 29 jul. 2024.

GUO, Xu *et al.* Heterojunction Design between WSe₂ Nanosheets and TiO₂ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. **Catalysts**, v. 12, n. 12, p. 1668, 19 dez. 2022.

HAK-SANG LIM, Sun-Woo Kim, Madhan Kuppusamy, Senthilkumar Muthu, Wha-Jung Kim. Influence of Synthesis and Optimization Parameters on NO_x Degradation Performance of TiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, p. 113005, 10 jul. 2025.

HAYNES, Vena N. *et al.* Photocatalytic effects of titanium dioxide nanoparticles on aquatic organisms—Current knowledge and suggestions for future research. **Aquatic Toxicology**, v. 185, p. 138–148, abr. 2017.

HE, Jing *et al.* Facile Formation of Anatase/Rutile TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. **Molecules**, v. 24, n. 16, p. 2996, 19 ago. 2019.

HEJNA, Monika; KAPUŚCIŃSKA, Dominika; AKSMANN, Anna. Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review on Eco-Toxicology and the Remediation Potential of Algae. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 13, p. 7717, 23 jun. 2022.

HIJOS-MALLADA, Gonzalo; SOSTRES, Carlos; GOMOLLÓN, Fernando. NSAIDs, gastrointestinal toxicity and inflammatory bowel disease. **Gastroenterología y Hepatología (English Edition)**, v. 45, n. 3, p. 215–222, mar. 2022.

HU, Qingsong *et al.* Construction of NH₂-UiO-66/BiOBr composites with boosted photocatalytic activity for the removal of contaminants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 579, p. 123625, out. 2019.

HUA, Mengyao *et al.* The application of TiO₂@UiO-66-(OH)₂ composites for the photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde under visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 464, p. 116328, jul. 2025.

HUSSAIN, Tanveer; WAHAB, Abdul. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806–819, out. 2018.

HYKRDOVÁ, Lenka; BAJT, Oliver; JIRKOVSKÝ, Jaromír. Mechanism and kinetics of photochemical transformation of ketoprofen and its degradation intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 70–79, jul. 2018.

JOSEPH, Jessy *et al.* Iron-based metal-organic framework: Synthesis, structure and current technologies for water reclamation with deep insight into framework integrity. **Chemosphere**, v. 284, p. 131171, dez. 2021.

KENYON EVANS-NGUYEN, Katherine Hutches. **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. [S.l.: S.n.].

KEPEKÇI, Remziye Aysun; YENER İLÇE, Burcu; DEMİR KANMAZALP, Sibel. Plant-derived biomaterials for wound healing. *In: [S.l.: S.n.]*. p. 227–264.

KHYAVE, Amirali Emadi *et al.* Photocatalytic degradation of azithromycin and ceftriaxone using synthesized Ag/g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposites in aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 18726, 28 maio 2025.

LASIA, Andrzej. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014.

LEI Nº 9.433 DE 08 DE JANEIRO DE 1997. **ministerio do meio ambiente**.

LIANG, Qian *et al.* Fabrication of BiOI@UIO-66(NH₂)@g-C₃N₄ ternary Z-scheme heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 456, p. 899–907, out. 2018.

LILA DJOUADI A, Hussein Khalaf e ., Horiya Boukhatem a b ., Hocine Boutoumi a ., Amina Kezzime c ., J. Arturo Santaballa d ., Moisés Canle. Degradação de cetoprofeno aquoso por fotocatalise heterogênea usando nanocompósitos de Bi₂S₃/TiO₂ – Montmorilonita sob irradiação solar simulada. 2018.

LOPES, Janile Quaresma *et al.* Aplicação do dióxido de titânio como fotocatalisador na degradação do diuron: avaliação das variáveis operacionais e estudo mecanístico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 1, p. 61–68, fev. 2021.

LOPES MENEZES SILVÉRIO, Hemily *et al.* Insegurança alimentar e acesso irregular à água potável: um panorama da realidade brasileira. **Revista Brasileira de Estudos de População**, v. 41, p. 1–23, 27 set. 2024.

MAN, Zun *et al.* Assembling UiO-66@TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133952, mar. 2022a.

MAN, Zun *et al.* Assembling UiO-66@TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133952, mar. 2022b.

MARIE, Ernstsson; TORBJÖRN, Wårnheim. Surface Analytical Techniques Applied to Cleaning Processes. *In: Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces. [S.l.]*: Elsevier, 2007. p. 747–789.

MATIOLI, A.; MIAGAVA, J.; GOUVÊA, D. Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO₂ nanométrico pelo excesso de superfície de SnO₂. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 53–57, mar. 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação nº 1, de 28 de Setembro de 2017.**

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021.**

MOROZZI, Pietro *et al.* Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. **Atmospheric Environment**, v. 252, p. 118297, maio 2021.

MUNZHELELE, Elisa Pandelani *et al.* Pharmaceutical Contaminants in Wastewater and Receiving Water Bodies of South Africa: A Review of Sources, Pathways, Occurrence, Effects, and Geographical Distribution. **Water**, v. 16, n. 6, p. 796, 7 mar. 2024.

PATE, K.; SAFIER, P. Chemical metrology methods for CMP quality. *In: Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP). [S.l.]*: Elsevier, 2016. p. 299–325.

PAULA, Julia Helena de; MARGARIDO, Victória de Oliveira; SOUZA, Adriano Lopes de. Eletroatividade para peróxido de hidrogênio de um filme de sílica aminofuncionalizada contendo nanoclusters de silicotungstato. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 1, 2022.

PEDRO H. M. ET AL. Iodine Uptake by Zr-/Hf-Based UiO-66 Materials: The Influence of Metal Substitution on Iodine Evolution. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 26, 2022.

PENG LIAN, Aimiao Qin, Lei Liao, Kaiyou Zhang. Progresso nos fotocatalisadores esféricos de TiO₂ em nanoescala : mecanismos, síntese e aplicações de degradação. **10 de dezembro de 2020**, 2020.

PERSOONE, Guido *et al.* A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. **Environmental Toxicology**, v. 18, n. 6, p. 395–402, 4 dez. 2003.

PRAVEEN, P. *et al.* Sol–gel synthesis and characterization of pure and manganese doped TiO₂ nanoparticles – A new NLO active material. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p. 548–557, fev. 2014.

QU, Maozhen *et al.* Ce–UiO-66-F4-based composites decorated with green carbon dots for universal adsorption of organic pollutants containing hydrogen bond donors and its application exploration. **Chemical Engineering Journal**, v. 486, p. 150266, abr. 2024.

RANGASAMY, Basuvannan *et al.* Developmental toxicity and biological responses of zebrafish (*Danio rerio*) exposed to anti-inflammatory drug ketoprofen. **Chemosphere**, v. 213, p. 423–433, dez. 2018.

RASTIN, Hadi *et al.* Green and sustainable metal-organic frameworks (MOFs) in wastewater treatment: A review. **Environmental Research**, v. 282, p. 122087, out. 2025.

RENATA ET A. **TRIAGEM DE FÁRMACOS EM EFLUENTE HOSPITALAR MEDIANTE O USO DE UHPLC-QTOF MS**.

SILVA, Vanessa Wayne Palhares da *et al.* Descarte de medicamentos e os impactos ambientais: uma revisão integrativa da literatura. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 28, n. 4, p. 1113–1123, abr. 2023.

SIXTO GIMÉNEZ, Juan Bisquert. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production**. [S.l.: S.n.].

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. [S.l.: S.n.].

Sol-Gel Science. [S.l.]: Elsevier, 1990.

SONDEZI, Njabulo *et al.* Sol–Gel-Derived TiO₂ and TiO₂/Cu Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Efficacy. **ACS Omega**, v. 9, n. 14, p. 15959–15970, 9 abr. 2024.

SOUZA, Isis P. A. F. *et al.* Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO₂ using RSM and its influence on photodegradation of tartrazine yellow dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 104753, abr. 2021.

SPENCER, J. A.; KONETCHY, D.; AHMADZADEH, A. Review: Influences of non-steroidal anti-inflammatory drugs on dairy cattle reproductive performance. **Applied Animal Science**, v. 36, n. 3, p. 397–406, jun. 2020.

STACHOWIAK, Gwidon W.; BATCHELOR, Andrew W.; STACHOWIAK, Grazyna B. Surface Micrography and Analysis. In: [S.l.: S.n.]. p. 165–220.

SU, Rongkui *et al.* Metal-organic frameworks for removing emerging organic pollutants: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 70, p. 107096, fev. 2025.

SVANE, Katrine L. *et al.* Vacancy defect configurations in the metal–organic framework UiO-66: energetics and electronic structure. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 18, p. 8507–8513, 2018.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 30 jan. 1966.

TIEMPOS-FLORES, Norma *et al.* Estudio computacional de la adsorción de metanol en estructuras zeolíticas de imidazol ZIF-71 y ZIF-71(CIBr): Mecanismo de adsorción. **Química Hoy**, v. 11, n. 04, p. 1–5, 13 fev. 2023.

TIXIER, Céline *et al.* Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 6, p. 1061–1068, 1 mar. 2003.

TRACTZ, G. T.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P. Síntese e aplicação de TiO₂ em células solares: uma análise da proporção de isopropóxido de titânio. **Cerâmica**, v. 67, n. 381, p. 83–89, mar. 2021.

TRUONG, Hai Bang *et al.* Recent advancements in modifications of metal–organic frameworks-based materials for enhanced water purification and contaminant detection. **Chemosphere**, v. 356, p. 141972, maio 2024.

UFAM. **Grau Farmacêutico**.

VALENZANO, Loredana *et al.* Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 7, p. 1700–1718, 12 abr. 2011.

VARGAS, Vanessa *et al.* A POLIANILINA NO CENÁRIO AMBIENTAL: UMA ABORGAGEM SOBRE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. **Química Nova**, 2017.

VERMA, Nirdosh *et al.* Broad perspective of environmental remediation technology and their recent advances through size-and shape-dependent properties of metal oxides. *In: Novel Materials for Environmental Remediation Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2023. p. 1–34.

VIDO, Marcos *et al.* Avançando a manufatura sustentável em engenharia de produção: estudo de caso sobre Indústria 4.0 e economia circular no setor industrial. **Exacta**, p. e27304, 10 out. 2024.

WANG, Jun *et al.* Targeted eco-pharmacovigilance for ketoprofen in the environment: Need, strategy and challenge. **Chemosphere**, v. 194, p. 450–462, mar. 2018.

WANG, Shangshang *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 41, 10 jun. 2021.

WANG, Xingyue *et al.* Cl-based functional group modification MIL-53(Fe) as efficient photocatalysts for degradation of tetracycline hydrochloride. **Journal of Hazardous Materials**, v. 434, p. 128864, jul. 2022.

WANG, Yang *et al.* A dual-functional UiO-66/TiO₂ composite for water treatment and CO₂ capture. **RSC Advances**, v. 7, n. 26, p. 16232–16237, 2017.

WOLFF, G. d. S. ., Berger, C. ., Elias, M. A. ., Kurek, A. P. ., & Suave, J. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS PROMISSORES DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO. 2022.

XIAOLAN KANG, Chrysanthi Berberidou, Augustinas Galeckas, Calliope Bazioti, Einar Sagstuen, Truls Norby, Ioannis Poullos and Athanasios Chatzitakis,. Visible Light Driven Photocatalytic Decolorization and Disinfection of Water Employing Reduced TiO₂ Nanopowders. www.mdpi.com/journal/catalysts, 2021.

XU, Weiwei *et al.* A Facile Method for Preparing UiO-66 Encapsulated Ru Catalyst and its Application in Plasma-Assisted CO₂ Methanation. **Nanomaterials**, v. 9, n. 10, p. 1432, 10 out. 2019.

YANG, Jingyi *et al.* High performance photocatalyst TiO₂@UiO-66 applied to degradation of methyl orange. **Discover Nano**, v. 18, n. 1, p. 112, 11 set. 2023.

ZANCA, Federica *et al.* Computational techniques for characterisation of electrically conductive MOFs: quantum calculations and machine learning approaches. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 39, p. 13584–13599, 2021.

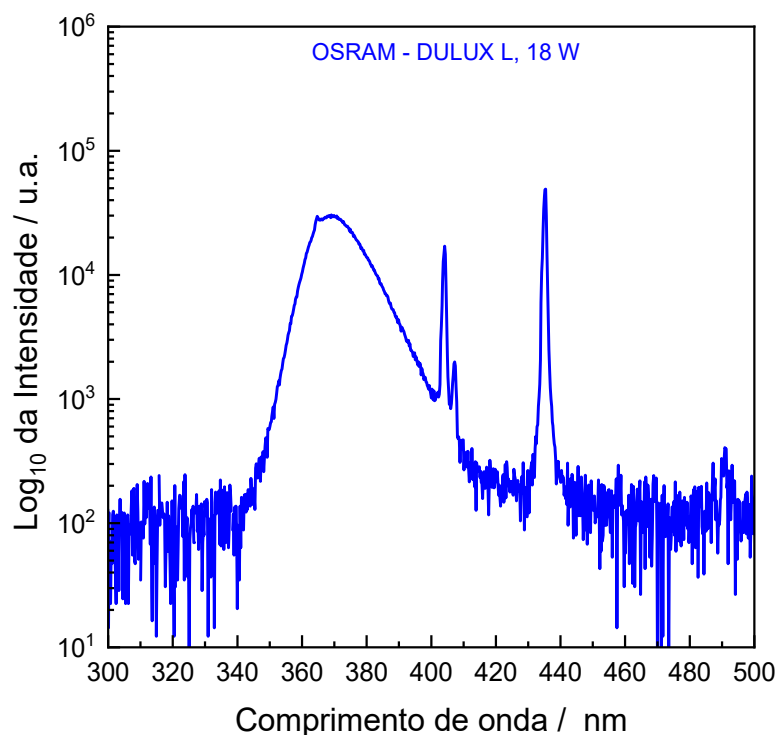
ZHANG, Jinhui *et al.* TiO₂@UiO-66 Composites with Efficient Adsorption and Photocatalytic Oxidation of VOCs: Investigation of Synergistic Effects and Reaction Mechanism. **ChemCatChem**, v. 13, n. 2, p. 581–591, 20 jan. 2021.

ZHOU, Peng; YU, Jiaguo; JARONIEC, Mietek. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. **Advanced Materials**, v. 26, n. 29, p. 4920–4935, 30 ago. 2014.

APÊNDICE A – Espectro da lâmpada UV-A

O espectro da lâmpada UV-A utilizada, Figura 29, foi obtido a partir de um espectrômetro de fibra óptica (Ocean Optics, USB4000), localizado no Instituto de Física (INFI) da UFMS sob responsabilidade do Professor Doutor Samuel Leite de Oliveira.

Figura 29. Espectro de irradiação da lâmpada de UV-A utilizada.

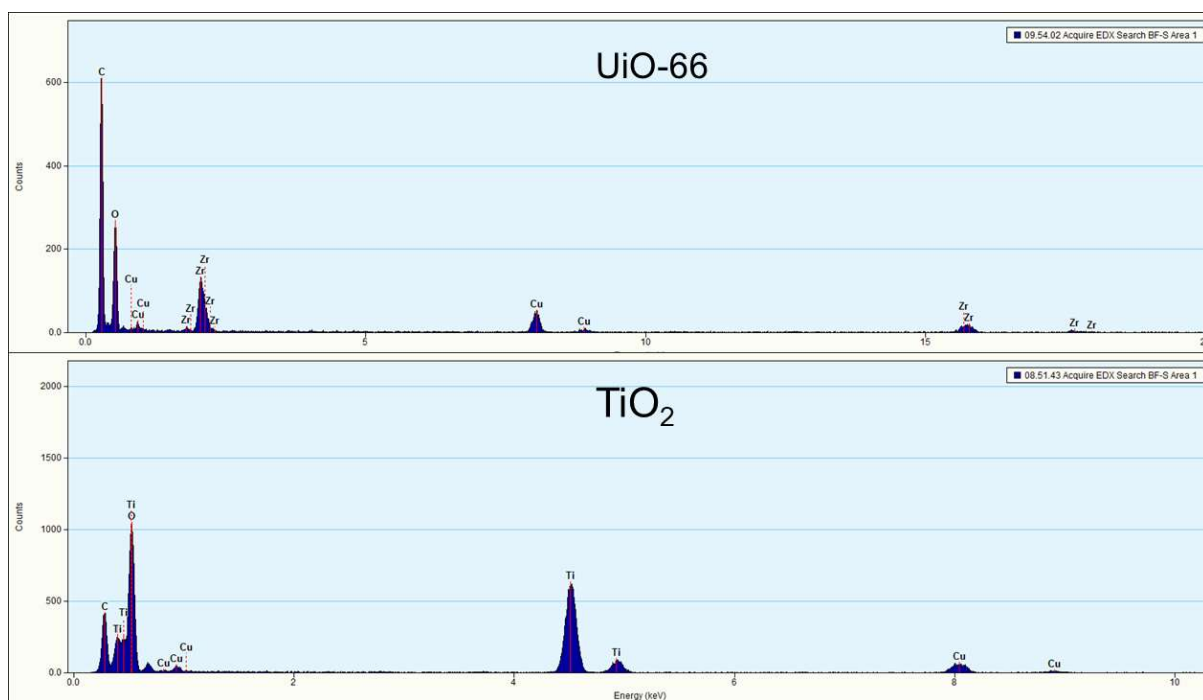


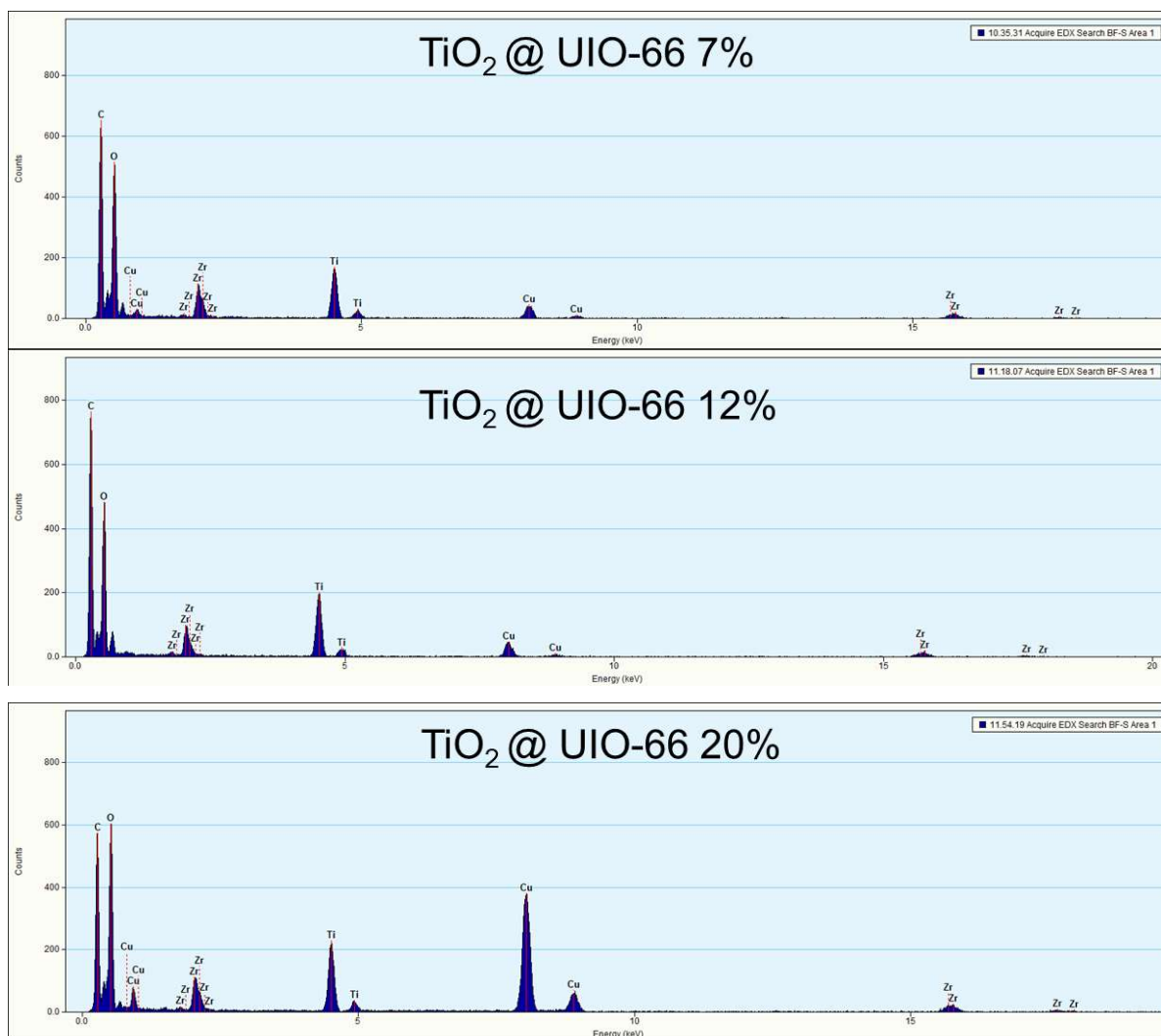
Fonte: a autora.

APÊNDICE B – Espectros obtidos por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDX)

Na Figura 30, é apresentada a análise de EDX (sigla em inglês para *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) dos compósitos, evidenciando a distribuição dos elementos em função da composição de cada amostra. Observa-se um aumento na intensidade do sinal correspondente ao titânio conforme a elevação de sua porcentagem na formulação. Além disso, nota-se a diminuição das intensidades relativas ao carbono e o aumento das intensidades associadas ao oxigênio, coerente com a maior incorporação de TiO_2 .

Figura 30. EDX das partículas sintetizadas.





Fonte: a autora.