

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

Rafael de Oliveira

Espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície na detecção de poluentes orgânicos persistentes e no monitoramento da degradação fotocatalítica em nanotubos de titanato modificados com AgNP e Cu_xO

Juiz de Fora

2026

Rafael de Oliveira

Espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície na detecção de poluentes orgânicos persistentes e no monitoramento da degradação fotocatalítica em nanotubos de titanato modificados com AgNP e Cu_xO

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

Orientador: Antonio Carlos Sant'Ana

Juiz de Fora

2026

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

Oliveira, Rafael de.

Espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície na detecção de poluentes orgânicos persistentes e no monitoramento da degradação fotocatalítica em nanotubos de titanato modificados com AgNP e Cu_xO / Rafael de Oliveira. -- 2026. 196 f. : il.

Orientador: Antonio Carlos Sant'Ana

Tese (doutorado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.

1. Poluentes orgânicos persistentes. 2. Química ambiental. 3. Espectroscopia SERS. 4. Fotocatálise plasmônica. 5. Mecanismos de degradação. I. Sant'Ana, Antonio Carlos, orient. II. Título.

Rafael de Oliveira

Espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície na detecção de poluentes orgânicos persistentes e no monitoramento da degradação fotocatalítica em nanotubos de titanato modificados com AgNP e CuxO

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

Aprovada em 20 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Douglas Faza Franco

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Prof. Dr. Jean Cláudio Santos Costa

Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Alexandre Cuin

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 18/03/2026.



Documento assinado eletronicamente por **DOUGLAS FAZA FRANCO, Usuário Externo**, em 20/03/2026, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 20/03/2026, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Sant Ana, Professor(a)**, em 20/03/2026, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antonio Sodre Costa, Professor(a)**, em 20/03/2026, às 18:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **JEAN CLAUDIO SANTOS COSTA, Usuário Externo**, em 20/03/2026, às 18:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone



Conferência de Documentos, informando o código verificador **2911312** e o código CRC **3A491D1A**.

AGRADECIMENTOS

Como sempre, meus primeiros agradecimentos são à minha família, por todo suporte, mesmo que a distância, nos momentos de mais dificuldades vividas. Agradecimento especial a minha mãe, Zilda, fonte de toda minha força, luta e motivação.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que fizeram parte dessa caminhada, que tornaram o caminho, que naturalmente é árduo, tortuoso e principalmente estressante, muito mais leve e alegre. Aos muitos amigos do Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), que conviveram comigo ao longo dos sete ótimos anos ao qual fiz parte deste grupo: Álvaro, Bismarck, Cassiane, Daphne, Elysander, Flávia, Gabi, Heitor, Hudson, Hugo, Laís, Linus, Marcus, Millena, Paola, Paulo, Thayla, Victória, Vitória e William. Aos amigos de Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM): Camille, Gabriel, Gustavo, Julliana, Lenize, Mariana, Patrick, Thaís (e obviamente, Mari). Aos amigos do Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO): Anne, Camila, Giovanni, Iuri, Marina e Nayton. Estendo ainda meus agradecimentos aos demais amigos que fizeram parte de minha trajetória acadêmica.

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

Meus agradecimentos aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq, e à empresa PETROBRÁS, que tornaram minha vida acadêmica possível financeiramente, seja com o financiamento de minhas pesquisas ou com meu próprio sustento, com o pagamento de bolsas.

À UFJF, que não seja um adeus, e sim um até logo!

RESUMO

A presente tese de doutorado teve como objetivo abordar a urgência por novas tecnologias de tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes (POP), como corantes, fármacos e pesticidas, que resistem aos métodos convencionais de purificação devido à sua alta estabilidade química, além de sua toxicidade intrínseca. A relevância do trabalho reside no desenvolvimento de catalisadores híbridos plasmônicos para fotocatalise e na aplicação central da espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) como uma ferramenta analítica de alto desempenho. A metodologia envolveu a síntese hidrotérmica de nanotubos de titanato (TiNT) e sua posterior modificação com nanopartículas de prata (AgNP) e óxidos de cobre (Cu_xONP), resultando em catalisadores híbridos que envolvem heterojunções do tipo semicondutor-semicondutor e semicondutor-metal. A etapa de síntese envolveu a fabricação inicial de TiO_2 anatase com cerca de 98% de pureza por hidrólise de isopropóxido de titânio e calcinação a $640\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, este precursor de TiNT, obtidos via método hidrotérmico em meio fortemente alcalino. Caracterização espectroscópica confirmou tanto o sucesso na formação de TiNT como de suas modificações isolada ou simultaneamente com AgNP e Cu_xONP , constituindo então heterojunções binárias e ternárias. As espectroscopias de reflectância difusa e fotoluminescência demonstraram a redução do *gap* de energia de $3,01\text{ eV}$ ($\lambda \approx 412\text{ nm}$) para TiNT, até $2,57\text{ eV}$ ($\lambda \approx 482\text{ nm}$) em modificação simultânea com ambos nanomateriais, resultado importantíssimo visando sua aplicação em fotocatalise ativada por luz visível. O uso da espectroscopia SERS, seu poder dual e superior às técnicas convencionais, por meio da (i) detecção sensível de moléculas puras em nível submilimolar, superando o poder da espectroscopia UV-VIS, e no (ii) monitoramento minucioso das reações de degradação, permitiu a caracterização estrutural de subprodutos e a elucidação de mecanismos de reação. Para o corante cristal violeta, o monitoramento por SERRS revelou processos de N-desmetilação e a quebra do sistema cromóforo. No caso do fármaco penicilina G, a técnica possibilitou identificar a abertura do ciclo β -lactâmico e a hidrólise das amidas, mesmo quando a espectroscopia UV-VIS se mostrou inconclusiva devido à sobreposição de bandas dos metabólitos. Para os pesticidas tebuthiuron e imidacloprid, a técnica permitiu inferir geometrias de adsorção na superfície metálica e identificar estágios iniciais de oxidação nos grupos substituintes. Em suma, o trabalho estabelece a espectroscopia SERS como uma metodologia indispensável para a química ambiental moderna, unindo

detecção sensível, caracterização de misturas complexas, e investigação mecanística refinada de Processos Oxidativos Avançados.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos persistentes. Química Ambiental. Espectroscopia SERS. Fotocatálise plasmônica. Mecanismos de degradação.

ABSTRACT

This PhD thesis aimed to address the urgency for new technologies for treating effluents containing persistent organic pollutants (POP), such as dyes, pharmaceuticals, and pesticides, which resist conventional purification methods due to their high chemical stability besides its intrinsic toxicity. The relevance of this work lies in the development of plasmonic hybrid catalysts for photocatalysis and the central application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy as a high-performance analytical tool. The methodology involved the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes (TiNT) and their subsequent modification with silver nanoparticles (AgNP) and copper oxides (Cu_xONP) nanoparticles, resulting in hybrid catalysts involving semiconductor-semiconductor and semiconductor-metal heterojunctions. The synthesis stage involved the initial fabrication of anatase TiO_2 with approximately 98% purity by titanium isopropoxide hydrolysis and calcination at 640 °C for 1 h, this precursor of TiNT being obtained via the hydrothermal method in a strongly alkaline medium. Spectroscopic characterization confirmed both the successful formation of TiNT and its modifications, either isolated or simultaneously with AgNP and Cu_xONP , thus constituting binary and ternary heterojunctions. Diffuse reflectance and photoluminescence spectroscopies demonstrated a reduction in the energy gap from 3.01 eV ($\lambda \approx 412$ nm) for TiNT to 2.57 eV ($\lambda \approx 482$ nm) upon simultaneous modification with both nanomaterials, a crucial outcome for its application in visible-light-driven photocatalysis. The use of SERS spectroscopy demonstrated its dual power, superior to conventional techniques, through (i) the sensitive detection of pure molecules at submillimolar levels, surpassing the capability of UV-VIS spectroscopy, and (ii) the detailed monitoring of degradation reactions, allowing for the structural characterization of by-products and the elucidation of reaction mechanisms. For the crystal violet dye, SERRS monitoring revealed N-demethylation processes and the cleavage of the chromophore system. In the case of the pharmaceutical penicillin G, the technique enabled the identification of the β -lactam ring opening and the hydrolysis of amides, even when UV-VIS spectroscopy proved inconclusive due to the overlapping of metabolite bands. For the pesticides tebuthiuron and imidacloprid, the technique allowed for the inference of adsorption geometries on the metallic surface and the identification of initial oxidation stages in the substituent groups. In summary, this work establishes SERS spectroscopy as an indispensable methodology for modern environmental chemistry, uniting sensitive detection, the characterization of complex mixtures, and refined mechanistic investigation of Advanced Oxidative Processes.

Keywords: Persistent organic pollutants. Environmental chemistry. SERS spectroscopy. Plasmonic photocatalysis. Degradation mechanisms.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diferentes tipos de heterojunções formadas após interação entre semicondutores: (A) tipo I, (B) tipo II, (C) tipo III, e (D) tipo p-n	25
Figura 2 – Mecanismos de intensificação fotocatalítica de SC por NP: (A) espalhamento de fótons, (B) transferência de energia induzida por plásmon e (C) de elétrons de alta energia ..	28
Figura 3 – Representação esquemática dos diagramas de Jablonski para o (A) espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), e os espalhamentos Raman (B) Stokes e (C) anti-Stokes..	30
Figura 4 – Estruturas químicas dos POP empregados no trabalho (A) cristal violeta, (B) penicilina G, (C) tebuthiuron e (D) imidacloprid.....	37
Figura 5 – (A) Representação esquemática do reator utilizado nos procedimentos de fodegradação, e os respectivos (B) espectros de emissão das lâmpadas empregadas.....	44
Figura 6 – Representação esquemática da síntese por hidrólise com controle térmico de óxido de titânio (IV) nanoestruturado	45
Figura 7 – Representação esquemática da síntese hidrotérmica dos nanotubos de titanato.....	46
Figura 8 – Espectros Raman do TiO ₂ sintetizado anterior à etapa de calcinação, e de TiO ₂ anatase; $\lambda_0 = 632,8$ nm. Encarte: destaque da região de menor intensidade	53
Figura 9 – Espectros Raman de TiO ₂ em função da temperatura de calcinação do material. Linha laser: $\lambda_0 = 632,8$ nm. A região abaixo de 200 cm^{-1} foi desconsiderada para uma melhor visualização de bandas de menor intensidade	54
Figura 10 – Difratoogramas de raios X experimentais de TiO ₂ em função da temperatura de calcinação do material, e teóricos três diferentes estruturas cristalinas de TiO ₂ observadas ...	55
Figura 11 – Espectros (A) Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e (B) absorção no infravermelho médio de TiNT, e do TiO ₂ precursor utilizado na síntese hidrotérmica.....	56
Figura 12 – Espectros (A) Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e (B) absorção no infravermelho médio de TiNT e suas modificações	59
Figura 13 – Difratoogramas de raios X experimentais de TiNT e suas modificações, teóricos dos materiais modificadores possivelmente presentes na matriz de TiNT	60
Figura 14 – (A) Espectros de reflectância difusa de TiNT e suas modificações, e a (B) subtração de espectros de materiais modificados com relação à TiNT puro. (C) Análise de Kubelka-Munk para TiNT e suas modificações, e estimativa de E_{gap}	62
Figura 15 – Espectros de fotoluminescência de TiNT e suas modificações; $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm	64

Figura 16 – (A) Espectro de absorção UV-VIS de solução aquosa de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e (B) espectros Raman de CV em fase sólida e SERRS em coloide de AgNP a concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	68
Figura 17 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da adsorção e degradação de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise visível, e por fotocatalise visível (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT	69
Figura 18 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação fotocatalítica visível de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ considerando apenas materiais modificados: (A) ATiNT, (B) CTiNT, (C) ACTiNT, e (D) CATiNT. Ampliação dos espectros referentes a Figura 17C–F.....	70
Figura 19 – Espectros eletrônicos simulados de (A) CV e suas formas mono- (CVH) e diprotonadas (CVH ₂), e de seus subprodutos após (B) N-desmetilação e (C) quebra parcial do sistema cromóforo	72
Figura 20 – Espectros SERRS de CV puro à $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	73
Figura 21 – Monitoramento por espectroscopia SERRS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema CATiNT/VIS. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	74
Figura 22 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da adsorção e degradação de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise UV+VIS, e por fotocatalise UV+VIS empregando-se (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT	78
Figura 23 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação fotocatalítica visível de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ considerando apenas materiais modificados: (A) ATiNT, (B) CTiNT, (C) ACTiNT, e (D) CATiNT. Ampliação dos espectros referentes as Figura 22C–F	79
Figura 24 – Espectros SERRS de CV puro à $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz UV+VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	80
Figura 25 – Monitoramento por espectroscopia SERRS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema ACTiNT/UV+VIS. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	82
Figura 26 – Proposta de mecanismo para a degradação de CV: (A) N-desmetilação e (B) quebra parcial do sistema cromofórico	84
Figura 27 – (A) Espectro de absorção UV-VIS de solução aquosa de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e espectros (B) Raman de PG em fase sólida e (C) SERS em coloide de AgNP a concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	85
Figura 28 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise UV+VIS, e por fotocatalise UV+VIS empregando-se (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT	87

Figura 29 – Espectros SERS de PG puro à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz UV+VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	89
Figura 30 – Monitoramento por espectroscopia SERS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema ATiNT/UV+VIS; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. Encarte: ampliação da região de $1050 \text{ a } 970 \text{ cm}^{-1}$	91
Figura 31 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise VIS, e por fotocatalise VIS empregando-se (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT	97
Figura 32 – Espectros eletrônicos simulados de PG e de seus principais subprodutos de degradação, e suas respectivas estruturas	98
Figura 33 – Espectros SERS de PG puro à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	99
Figura 34 – Monitoramento por espectroscopia SERS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema ACTiNT/VIS; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	100
Figura 35 – Proposta de mecanismo para a degradação de PG: (A) abertura por hidrólise do ciclo β -lactâmico e (B) hidrólise oxidativa da amida alifática	101
Figura 36 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da cinética de adsorção de TBH na superfície das AgNP. A concentração final de TBH foi $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	102
Figura 37 – Espectros Raman de TBH em (A) fase sólida e em (B) solução aquosa a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (C) Espectro SERS de TBH em suspensão aquosa de AgNP; concentração final a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	103
Figura 38 – (A) Deconvolução da região de $750 \text{ a } 575 \text{ cm}^{-1}$ do espectro SERS de TBH em suspensão aquosa de AgNP apresentado na Figura 37. (B) Região de baixa frequência do espectro SERS de TBH apresentado na Figura 37. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	108
Figura 39 – Geometrias propostas para a adsorção de TBH na superfície de prata com orientação (A) perpendicular e (B) paralela favorecidas; visões frontais e laterais com relação ao anel tiadiazol	109
Figura 40 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de TBH a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por fotocatalise VIS empregando CATiNT	111
Figura 41 – Espectros SERS comparativos de TBH em suspensão a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e seco em folha de alumínio a $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e de alíquota de sua degradação de solução de TBH $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema CATiNT/VIS; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	112
Figura 42 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da cinética de adsorção de IMD na superfície das AgNP. A concentração final de IMD foi $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	114

Figura 43 – Espectros (A) Raman de IMD em fase sólida e (B) SERS de IMD em suspensão aquosa de AgNP; concentração final à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$	115
Figura 44 – (A) Região de baixa frequência do espectro SERS de IMD; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. (B) Geometria proposta para a adsorção de IMD na superfície de prata, visão fronta e lateral com relação ao anel piridínico.....	119
Figura 45 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de IMD a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por fotocatalise VIS empregando CATiNT, e (B) análise SERS em AgNP do final de reação.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa de concentração de cada componente dentro dos catalisadores híbridos	48
Tabela 2 – Tentativa de atribuição das bandas SERRS de CV puro e ao espectro SERS referente à fotodegradação pelo sistema CATiNT/VIS após 240 minutos.....	75
Tabela 3 – Tentativa de atribuição das bandas SERS de PG puro e ao espectro SERS referente à fotodegradação pelo sistema ATiNT/UV+VIS após 240 minutos	91
Tabela 4 – Tentativa de atribuição para as bandas Raman e SERS discutidas. Todos os valores de número de onda são dados em cm^{-1}	104
Tabela 5 – Tentativa de atribuição para as bandas Raman e SERS de IMD discutidas. Todos os valores de número de onda são dados em cm^{-1}	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

6AP	Ácido 6-aminopenicilânico
ACTiNT	Nanotubos de titanato modificados primeiramente com nanopartículas de prata e em seguida com partículas de óxido de cobre
ATiNT	Nanotubos de titanato modificados com nanopartículas de prata
AgNP	Nanopartículas de prata
AP	Ácido penicilânico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CATiNT	Nanotubos de titanato modificados primeiramente com partículas de óxido de cobre e em seguida com nanopartículas de prata
CM	Cetona de Michler
CuNP	Nanopartículas de cobre
Cu _x ONP	Nanopartículas de óxido de cobre (I ou II)
CTiNT	Nanotubos de titanato modificados com partículas de óxido de cobre
CV	Corante cristal violeta
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DRX	Difração de raios X
E _{gap}	Energia de <i>gap</i> de banda
EEA	Elétron auto-aprisionado por acoplamento elétron-fônon
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
FAA	Ácido fenilacético
FAM	Fenilacetamida
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
IEFPCM	Formalismo Integral das Equações do Modelo do Contínuo Polarizável
IMD	Pesticida Imidacloprid

LED	Diodo emissor de luz
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
NP	Nanopartícula
PCA	Ácido penicilóico
PG	Fármaco penicilina G
PLA	Ácido penilóico
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluente orgânico persistente
PR	Pararosanilina
SB	Sulbactam
SC	Semicondutor
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície
SERRS	Espalhamento Raman ressonante intensificado por superfície
TiNT	Nanotubos de titanato
TBH	Pesticida Tebuthiuron
TiO ₂	Óxido de titânio (IV)
UV-VIS	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível
UV+VIS	Fonte de radiação ultravioleta-A mais visível
VIS	Fonte de radiação visível
VM6	Violeta de metila 6B

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-_{BC}	Elétrons da banda de condução
h^+_{BV}	Buraco (ou vacância, lacuna) da banda de valência
V_O	Vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina
ν	Vibração do tipo estiramento
ν_s	Vibração do tipo estiramento simétrico
ν_{as}	Vibração do tipo estiramento antissimétrico
δ	Vibração do tipo deformação angular no plano
γ	Vibração do tipo deformação angular fora do plano
σ	Vibração do tipo deformação angular do tipo tesoura (<i>scissor</i>)
τ	Vibração do tipo deformação angular do tipo torção (<i>twisting</i>)
ω	Vibração do tipo deformação angular do tipo abano (<i>wagging</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	TRATAMENTO DE EFLUENTES E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	21
1.1.1	Interação entre semicondutores em fotocatalise heterogênea	24
1.1.2	Interação entre semicondutor e nanomateriais plasmônicos em fotocatalise	27
1.2	ESPECTROSCOPIAS VIBRACIONAIS	29
1.2.1	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	29
1.2.2	Espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície	32
2	OBJETIVOS	38
2.1	OBJETIVO GERAL	38
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
3	METODOLOGIA.....	40
3.1	REAGENTES	40
3.2	INSTRUMENTAÇÃO	40
3.2.1	Espectroscopia eletrônica de absorção/extinção e reflectância na região do ultravioleta–visível–infravermelho próximo	41
3.2.2	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	41
3.2.3	Difração de raios X por policristais	42
3.2.4	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio	43
3.2.5	Análise de espalhamento dinâmico de luz	43
3.2.6	Espectroscopia eletrônica de emissão de fotoluminescência.....	43
3.2.7	Reator fotoquímico	43
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
3.3.1	Síntese do óxido de titânio (IV) (TiO₂).....	44
3.3.2	Síntese dos nanotubos de titanato (TiNT)	45
3.3.3	Síntese das nanopartículas de prata (AgNP).....	46

3.3.4	Síntese dos catalisadores híbridos	47
3.3.5	Procedimentos de fotodegradação dos POP	48
3.3.6	Análises SERS dos POP puros e seus subprodutos de reação	49
3.4	METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HÍBRIDOS.....	52
4.1.1	Precursor óxido de titânio (IV).....	52
4.1.2	Nanotubos de titanato e suas modificações	56
4.2	EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO DOS POP	65
4.2.1	Análise crítica de metodologias de monitoramento de reações de degradação	65
4.2.2	Corante cristal violeta (CV)	67
4.2.3	Fármaco penicilina G (PG)	84
4.2.4	Pesticida tebuthiuron (TBH)	101
4.2.5	Pesticida imidacloprid (IMD)	114
5	CONCLUSÕES	121

REFERÊNCIAS

APÊNDICE A – TABELAS DE COORDENADAS CARTESIANAS PARA AS ESTRUTURAS OTIMIZADAS POR CÁLCULOS DFT

APÊNDICE B – TABELAS DE ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL COMPLETAS

APÊNDICE C – DADOS ADICIONAIS

APÊNDICE D – MATERIAS PUBLICADOS NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO

1 INTRODUÇÃO

Em consequência às atividades humanas como a intensa atividade industrial e agrícola, crescimento de centros urbanos e populacional, diversas espécies químicas nocivas são continuamente descarregadas no ambiente, seja por origens domésticas, industriais ou agrícolas (Picinini-Zambelli; Garcia; Da Silva, 2025). Como maiores exemplos temos substâncias como fármacos, corantes, pesticidas, surfactantes, drogas ilícitas, desreguladores endócrinos e produtos de higiene pessoal (Tong et al., 2022). Tais compostos têm sido denominados como poluentes orgânicos persistentes (POP) ou poluentes emergentes, onde “emergente” diz respeito as novas espécies detectadas no ambiente, ou um melhor entendimento dos efeitos causados por substâncias já conhecidas (Kumar et al., 2022; Morin-Crini et al., 2022). Sem a devida atenção, a liberação destas espécies no ambiente tem crescido de forma mais alarmante que outras preocupações ambientais, como perda de biodiversidade de flora e fauna, emissão de CO₂ para a atmosfera, crescimento populacional, etc. (Shattuck, 2021), sendo mais agravante ainda se pensarmos que em muitos casos o real impacto destas substâncias à saúde e equilíbrio ambiental é completamente desconhecido ou ignorado (Morin-Crini et al., 2022).

Contaminações por POP, substâncias geralmente com propriedades físico-químicas específicas que as tornam persistentes, podem ter sua origem pontual, quando os contaminantes se originam de uma única fonte, ou difusa, quando a contaminação detectada pode ter diversas fontes simultaneamente, muitas das vezes indeterminadas ou de difícil identificação e monitoramento (Morin-Crini et al., 2022). Adicionalmente, estes compostos são encontrados no ambiente em conjunto a diversas outras substâncias na forma matrizes complexas, ocasionando alta dificuldade no tratamento do meio aquoso visto que outras espécies podem agir como interferentes na remoção de um POP específico (Picinini-Zambelli; Garcia; Da Silva, 2025; Ye et al., 2017). O efeito sinérgico negativo causado pela mistura de POP, denominado efeito coquetel, pode causar malefícios ainda mais graves que as espécies isoladas, principalmente considerando que todos os POP são biologicamente ativos e passíveis de bioacumulação (Alehashem et al., 2024; Kumar et al., 2022). Tal cenário se torna ainda mais preocupante, seja para seres vivos ou o ambiente, com a alarmante estimativa de crescimento populacional, que se aproximará de 9,7 bilhões de indivíduos até o ano de 2050, em sua grande maioria vivendo em centros urbanos (Ponce-Vejar et al., 2022).

A emissão de POP, como corantes, fármacos e pesticidas, por exemplo, possui origens majoritariamente antropogênicas e pode ter também sua origem como pontual e difusa, alcançando concentrações em corpos hídricos na faixa de ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$, em média (Rimoldi et al., 2017; Wydro et al., 2024). No caso dos fármacos e seus metabólitos, a principal origem pontual é o efluente de estações de tratamento de esgoto, visto que o consumo humano e veterinário de medicamentos é contínuo e a maioria dos sistemas de tratamento convencionais não foi projetada para removê-los completamente, adicionalmente ao manejo e descarte impróprio por indústrias, hospitais, e domicílios (Ollier et al., 2020; Sha; Yan, 2023). No caso dos corantes, a principal fonte pontual é o despejo industrial, especialmente das indústrias têxtil, de papel, couro e alimentícia, que utilizam grandes volumes de corantes orgânicos sintéticos em seus processos, resultando em efluentes de alta carga e cor intensa (Al-Tohamy et al., 2022; de Oliveira; Sant’Ana, 2024). Em contraste, as fontes difusas são amplas e geograficamente dispersas devido a seu uso mais amplo frente a outros POP, dificultando a rastreabilidade. A principal fonte de pesticidas é difusa, proveniente do escoamento superficial agrícola após a aplicação em excesso em lavouras, onde as chuvas transportam os resíduos e seus subprodutos para corpos d’água superficiais e subterrâneos (Syafrudin et al., 2021). Além disso, a disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos, a lixiviação de aterros sanitários e o uso doméstico e paisagístico de pesticidas e fármacos vencidos contribuem para a contaminação difusa (Acharya et al., 2025; Arisekar et al., 2019). Essa complexidade de origens, que frequentemente sobrepõe fontes pontuais e difusas, resulta na formação de matrizes complexas de contaminantes nos ecossistemas aquáticos (Picinini-Zambelli; Garcia; Da Silva, 2025; Rimoldi et al., 2017).

Os POP representam uma ameaça ambiental e humana crescente devido à sua persistência e ampla distribuição nos mais diversos ambientes aquáticos, atuando de forma sinérgica e cumulativa, com graves impactos (Picinini-Zambelli; Garcia; Da Silva, 2025). No meio ambiente, os corantes prejudicam a fotossíntese ao bloquear a luz solar e a diminuir a concentração de oxigênio em corpos hídricos (Al-Tohamy et al., 2022; de Oliveira; Sant’Ana, 2024), enquanto os pesticidas causam toxicidade aguda e crônica em organismos não-alvo, desregulando cadeias alimentares e diminuindo a biodiversidade (Caldas, 2019; Syafrudin et al., 2021). Os fármacos e seus metabólitos, mesmo que em baixas concentrações, podem induzir o desenvolvimento de resistência bacteriana e causar a feminização de peixes ou desregulação endócrina em diversas espécies (Wydro et al., 2024). Para os humanos, a exposição a esses compostos, principalmente via água potável ou alimentos contaminados, está associada a diversos riscos à saúde; pesticidas e alguns corantes são neurotóxicos ou

carcinogênicos (Carena et al., 2022; Ollier et al., 2020; Shi et al., 2022), e resíduos de fármacos podem afetar o sistema endócrino e aumentar o risco de alergias, contribuindo para uma deterioração silenciosa da saúde pública e ecológica que exige monitoramento e regulação mais rigorosos.

1.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Considerando as contaminações ambientais apresentadas, seja o caso de amostras de solo e ou de água, diferentes formas de remediação podem ser utilizadas, visto que grande parte dos POP apresentam alta estabilidade nas mais variadas matrizes e não são suscetíveis à degradação por fatores ambientais (Akerdi; Bahrami, 2019; Zhang, D. et al., 2019). Os métodos tradicionais utilizados em processos de remediação, como os empregados em estações de tratamento de água e de esgoto, são predominantemente classificados como métodos físico-químicos, bioquímicos e/ou biológicos. São aplicados tanto *in situ* como *ex situ* e geralmente seguem três abordagens principais: transformação/mineralização, sequestro/imobilização e extração (de Oliveira; Martini; Sant’Ana, 2022; Pang et al., 2020; Zhang, Q. et al., 2019).

Os processos convencionais apresentam limitações, como baixa eficiência em larga escala, alto consumo de energia e materiais, instrumentação onerosa, e ineficiência na remoção de compostos complexos ou de alta massa molecular; ademais, a presença de POP em baixas concentrações e a formação de subprodutos mais tóxicos são problemas comuns (Akerdi; Bahrami, 2019; Bhaskar Reddy et al., 2017; Crini; Lichtfouse, 2019). O simples fato de que estações de tratamento não são primariamente projetadas para tal finalidade também é um importante impedimento a ser considerado na remoção de POP de matrizes aquosas, geralmente mais eficientes na eliminação de poluentes presentes em concentrações mais elevadas, como é o caso de minerais, sólidos suspensos e microrganismos (Dias et al., 2021). Adicionalmente, muitos compostos são hidrofóbicos, tornando métodos que dependem de lavagem ou extração aquosa ineficazes (Zhang, T. et al., 2019). Desta forma, contaminantes orgânicos como os pesticidas passam pelos sistemas de tratamento e retornam para o meio ambiente praticamente inalterados. Dada a ineficiência de certos métodos, além do saneamento precário em países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, faz-se relevante novas pesquisas e desenvolvimento de métodos de remoção de pesticidas e outros POP, seja como método complementar aos sistemas convencionais ou de aplicação isolada.

O conjunto de processos químicos e físico-químicos denominado de Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma excelente alternativa na remoção de POP. Dentre os mais diversos POA, tem-se os que fazem uso de oxidação direta por oxidantes fortes, sistemas fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos; podem ser divididos ainda em processos catalíticos ou não, em sistemas homogêneos ou heterogêneos, adicionalmente às mais variadas combinações possíveis (Miklos et al., 2018; Xie et al., 2022). Em comum a todos os POA, tem-se a geração de espécies altamente reativas (geralmente oxidantes), como os radicais hidroxila (HO^\bullet), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), hidroperoxila (HO_2^\bullet), O_2 singlete, dentre outros, formadas comumente a partir de espécies presentes no meio aquoso, como no meio a partir de espécies como O_2 dissolvido e HO^- , ou a partir das próprias moléculas de água usadas como solvente (Wu et al., 2024). Dos supracitados, HO^\bullet é o maior agente na degradação de POP através de POA, principalmente devido a sua baixa seletividade e rápida reação com os alvos moleculares, além de seu alto potencial redox ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet} \approx 2,8 \text{ V vs EPH}$) (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022). Com isso, os POA se apresentam vantajosos e mais versáteis quando comparados a outros tratamentos, possibilitando aplicação à temperatura e pressão ambientes, baixo consumo de reagentes e por serem ambientalmente amigáveis (Gautam; Kumar; Lokhandwala, 2019).

A chamada fotocatalise heterogênea tem grande destaque dentre os diversos POA existentes, tendo expansão expressiva em pesquisas relacionadas a geração de energia e no contexto ambiental (Ibhadon; Fitzpatrick, 2013). Tal atenção voltada aos semicondutores (SC) se deu, principalmente, a partir de experimentos de Akira Fujishima e Kenichi Honda na década de 1970, com a geração de gás hidrogênio a partir da decomposição fotoeletroquímica de moléculas de água em eletrodos de TiO_2 (Fujishima; Honda, 1972), e da primeira publicação envolvendo fotocatalise heterogênea e a degradação de POP por Carey, Lawrence e Tosine (Carey; Lawrence; Tosine, 1976). Desde então, SC como TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , dentre outros materiais não-óxidos (calcogenetos, nitretos, fosfetos, haletos, hipohalitos, etc) destacam-se primariamente no tratamento de águas residuais e purificação de água potável, mas ainda na redução de contaminantes inorgânicos, fabricação de sistemas fotovoltaicos, despoluição de ar contendo poluentes voláteis e material particulado, e na produção de hidrogênio (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022; Friedmann et al., 2016; Granone et al., 2018).

Os processos fotocatalíticos heterogêneos podem ocorrer em diferentes meios, como em fase gasosa ou fase líquida orgânica ou aquosa, e seguindo, primariamente, quatro passos primordiais: (i) transferência de massa do reagente para a interface gás/líquido-sólido; (ii) sua difusão para o interior ou sobre a superfície do catalisador; (iii) adsorção dos reagentes na

superfície fotocatalítica e reação em sítios ativos; e (iv) dessorção dos produtos da superfície e difusão para a fase gasosa/líquida (Herrmann, 1999; Low et al., 2017). O catalisador é excitado por uma fonte de energia externa energeticamente igual ou superior ao *gap* de energia do material (E_{gap}), e seus elétrons da banda de valência (BV) são excitados para a banda de condução (BC), formando conseqüentemente regiões carregadas negativamente (elétrons; e^-_{BC}) e positivamente (buracos; h^+_{BV}) no interior do material (constituindo um par $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$, também denominado de éxciton) (Ani et al., 2018; Khan; Pathak, 2020; Yang, 2021). Após esta etapa, as cargas fotogeradas, que possuem tempos de vida da ordem de 10^{-9} s, podem se recombinar ou migrar para a superfície, onde vão reagir com espécies quimissorvidas, desde que estas possuam potencial de oxidação ou redução favorável para tal (Spadaro; Arena; Palella, 2018). No entanto, a rota principal para a degradação de POP é a geração das espécies de alta reatividade citadas anteriormente, que são formadas na superfície do SC mas que podem ser transportadas pelo meio reacional até moléculas de POP relativamente distantes da superfície do catalisador (Granone et al., 2018; Khan; Pathak, 2020).

O uso de SC em fotocatalise, apesar de promissor em muitas aplicações e muito explorado desde os anos 1970, apresenta diversas limitações importantes. Tais materiais comumente apresentam altos valores de E_{gap} ($> 3,0$ eV) e baixa eficiência na região do visível (3–5% para TiO_2) (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022), inviabilizando seu uso em processos ativados por fontes menos energéticas, como o uso de luz solar, uma importante fonte de energia limpa e de alta incidência sobre a superfície terrestre (Connelly; Idriss, 2012). Com a sua excitação, rápida recombinação das cargas fotogeradas e liberação de calor para o sistema são frequentemente observados, além da possibilidade de fotoinstabilidade e/ou fotocorrosão em meios fortemente ácidos ou básicos (Abebe; Murthy; Amare, 2020; Ani et al., 2018). Essas observações indicam fortes limitações na aplicação desses materiais em processos fotoativados, como fotocatalise e células solares.

Diante das limitações atuais, é crucial desenvolver novos materiais ou modificar os existentes para aumentar sua estabilidade e eficiência catalítica, principalmente expandindo a sua faixa de absorção para o visível. Estudos recentes sugerem que a sinergia entre semicondutores ou sua modificação com nanoestruturas metálicas plasmônicas pode oferecer essas vantagens (Mota; Martini; Pellosi, 2023; Oliveira; Sant'Ana, 2023), conforme discutido nas próximas seções.

1.1.1 Interação entre semicondutores em fotocatalise heterogênea

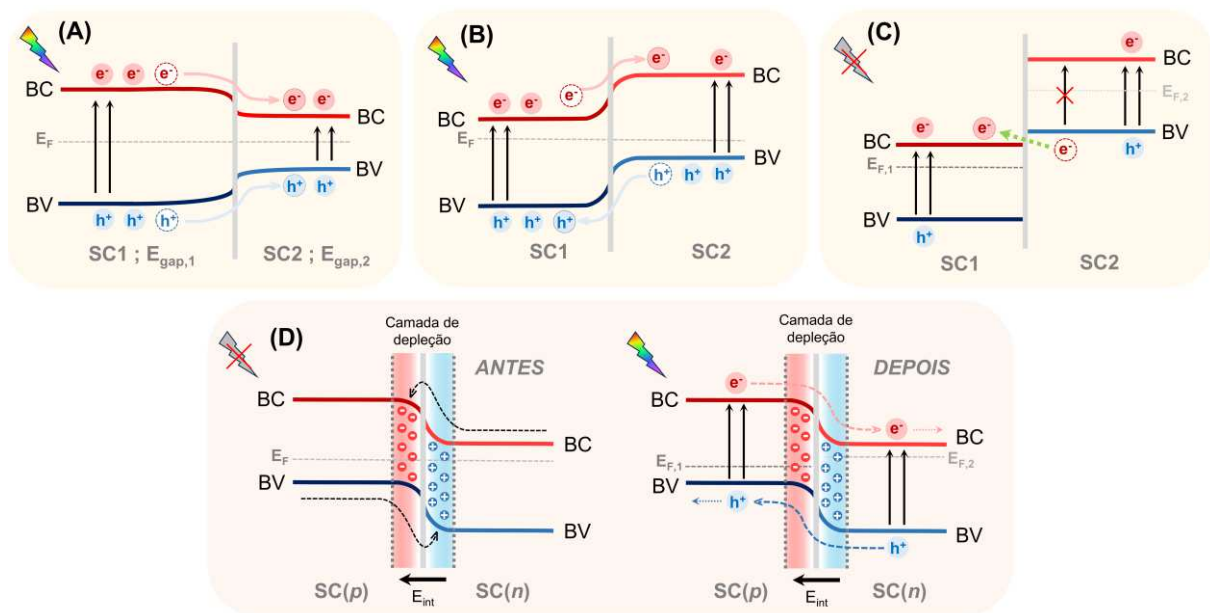
A interação estratégica entre diferentes SC é um princípio central que impulsiona a eficiência na fotocatalise heterogênea. Essa interação é buscada para superar as principais limitações dos SC isolados, a recombinação rápida dos pares e^-_{BC}/h^+_{BV} e a baixa absorção de fótons na região do espectro visível (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022). Contudo, sem intervenção, esses pares se recombinam rapidamente, liberando a energia absorvida como calor ou luz, anulando sua eficiência. As chamadas heterojunções, que podem ser SC-SC, mas também SC-metal ou metal-metal, representam interfaces formadas pela união íntima de dois ou mais materiais com o objetivo de manipular e otimizar o fluxo de e^- e h^+ no sistema. A fabricação destas heterojunções pode equilibrar a qualidade (como potenciais redox e mobilidade) com a quantidade (população) dos portadores de carga, visto que otimizar um fator frequentemente compromete o outro (Ani et al., 2018; Sudrajat; Nobatova, 2025). A distinção fundamental entre os tipos de heterojunção reside majoritariamente no alinhamento de suas BC e BV, o que, por sua vez, determina as propriedades elétricas e ópticas, e sua adequação para aplicações específicas (Fan et al., 2016).

Quando dois SC entram em contato, três configurações principais de interação são possíveis (Balapure; Ray Dutta; Ganesan, 2024; Low et al., 2017; Yang, 2021), como esquematizado na Figura 1. Na primeira configuração, o tipo I, o *band gap* do SC com menor energia ($E_{gap,2}$) está inteiramente contido dentro do *band gap* do SC de maior energia ($E_{gap,1}$). Quando irradiados e excitados, ocorre a chamada transferência e confinamento dos portadores de carga (tanto e^-_{BC} como h^+_{BV}) de SC1 para o volume de SC2. Na heteroestrutura do tipo II, por sua vez, há apenas uma sobreposição parcial dos *gaps*. Neste caso os e^-_{BC} foto gerados em SC1 migram para a BC_{SC2} , enquanto os h^+_{BV} formados em SC2 migram para a BV_{SC1} , causando uma separação espacial de cargas mais eficiente comparado ao tipo I. Por fim, na heterojunção tipo III, não há sobreposição dos *gaps* dos materiais e a transferência de cargas não é fotoassistida (ainda que a fotoexcitação seja possível). Nesta condição, o topo da BC_{SC1} tem energia menor, ainda que próxima, que a energia mínima da BV_{SC2} , o que força a formação de uma diferença de potencial efetiva negativa entre esses dois níveis após a interação, que pode ser entendido como a formação de um *gap* único (sem energias proibidas entre $BV_{SC2,MIN}$ e $BC_{SC1,MAX}$). Com isso, mesmo com a excitação dos materiais, não há nenhuma transferência de carga, que ocorre nestes casos por meio de tunelamento espontâneo de elétrons $BV_{SC2} \rightarrow BC_{SC1}$, favorecido pelo potencial negativo, gerando o par $e^-_{BC,SC1}/h^+_{BV,SC2}$. Dentre os mecanismos

apresentados, o tipo I é ideal para a fabricação de materiais emissores como LEDs e lasers, tipo II voltado para processos de conversão de energia luminosa como são os processos fotocatalíticos e fotovoltaicos, enquanto o tipo III é útil na fabricação de dispositivos eletrônicos avançados (Ani et al., 2018; Bueno et al., 2019).

Figura 1 – Diferentes tipos de heterojunções formadas após interação entre semicondutores:

(A) tipo I, (B) tipo II, (C) tipo III, e (D) tipo p-n



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Além dos três arranjos citados, um caso particular da configuração tipo II deve ser mencionado. O tipo de SC utilizado também pode afetar sua interação com outro, sendo então classificados como SC de dopagem tipo p (rico em h^+) e tipo n (rico em e^-) (Arotiba; Orimolade; Koiki, 2020; Yang, 2021). Quando tipos diferentes entram em contato, como resumido na Figura 1D, os e^- de SC(n) tendem a migrar para a interface SC1|SC2 e se acumular na superfície de SC(p), enquanto os h^+ de SC(p) fazem o caminho inverso até a superfície de SC(n) (Low et al., 2017). Com essa movimentação espontânea dos portadores de carga, um forte campo elétrico interno e uma barreira de potencial são gerados na interface, dentro da chamada camada de depleção, um importante separador espacial de cargas do sistema (Li; Lou; Li, 2021; Sudrajat; Nobatova, 2025). Com a irradiação do sistema, os pares e^-_{BC}/h^+_{BV} fotogerados são imediatamente separados pelo campo, forçando o movimento dos elétrons para SC(n) e das lacunas para SC(p), isto é, gerando uma corrente (ou fotocorrente) elétrica no material (Rekeb

et al., 2019; Wu, 2018). Esta polarização externa, por sua vez, permite o controle desse fluxo de carga, processo fundamental para o funcionamento de fotocalisadores, mantendo os portadores de carga separados espacialmente e conseqüentemente mais disponíveis para reação (Bueno et al., 2019).

A eficiência dos processos fotocatalíticos é drasticamente melhorada pelo uso de heterojunções do tipo II e p-n, pois ambas as arquiteturas superam limitações fundamentais de SC com altos valores de E_{gap} , onde tal sinergismo reside principalmente na separação dos portadores de carga fotogerados, aumentando a eficiência quântica e a tempo de vida destes (Balapure; Ray Dutta; Ganesan, 2024; Fan et al., 2016). Além disso, o arranjo tipo II permite que e^- e h^+ migrem para o material onde os potenciais redox sejam favoráveis termodinamicamente e promove a expansão da resposta espectral combinando SC de *band gap* distintos, maximizando o poder catalítico (Sudrajat; Nobatova, 2025). Em suma, a junção tipo II/p-n é a estratégia ideal para tornar os SC eficientes e ativáveis pela luz solar.

Os SCs à base de titânio, principalmente TiO_2 , materiais de grande relevância no ramo da fotocatalise, são predominantemente do tipo n devido a defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio (V_{O}) rasas ou profundas e autodopagem com espécies Ti^{3+} (Fang; Xing; Zhang, 2017). Tais materiais são muito utilizados dadas vantagens com relação a estabilidade química e fotoquímica, toxicidade e custo, mas ainda carregam consigo diversas das limitações apresentados anteriormente (Buraso et al., 2018; Lima et al., 2021; Shoueir et al., 2019). Dados os pontos contra e a favor, SC baseados em Ti são frequentemente usados na fabricação de heterojunções do tipo II e/ou p-n (ex: $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$), otimizando a separação de cargas e a eficiência do processo catalítico.

Outro SC à base de Ti tem atraído grande interesse no ramo da fotocatalise nos recentes anos, os nanotubos de titanato (TiNT; de fórmula geral $\text{M}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ – M: Na^+ , K^+ , Li^+). Desde a descoberta deste SC multilamelar unidimensional tipo n, por Kasuga e colaboradores em 1998 (Kasuga et al., 1998), esse tem sido utilizado com sucesso em aplicações principalmente catalíticas devido a sua área superficial muito superior à TiO_2 , o que maximiza os sítios ativos disponíveis para a reação e adsorção (Li et al., 2025). Além disso, sua arquitetura 1D facilita o transporte e separação espacial de portadores de carga, fornecendo um caminho direto e rápido para a migração de e^- e h^+ , além de possuir E_{gap} geralmente um pouco menor que TiO_2 (em média, 3,0 e 3,3 eV, respectivamente), tornando-o mais favorável a excitação com radiação visível, mediante modificações (Fytory et al., 2024; Khalid et al., 2025; Liu et al., 2014). Quanto ao seu uso na construção de heterojunções, TiNT permite fácil modificação/incorporação,

possibilitando o ajuste de suas propriedades eletrônicas e ópticas, como nos sinergismos já reportados à SC como CoFe_3O_4 (Du et al., 2016; Zhang et al., 2025), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (Camposeco et al., 2021; Lima et al., 2021), BiFeO_3 (Li et al., 2025), Bi_2MoO_6 (Khalid et al., 2025), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Liu et al., 2025), Ag_2O (Kundu et al., 2019), ZnO (Wang et al., 2009), dentre outros, em sua maioria formando arranjos eficientes do tipo II e/ou p-n.

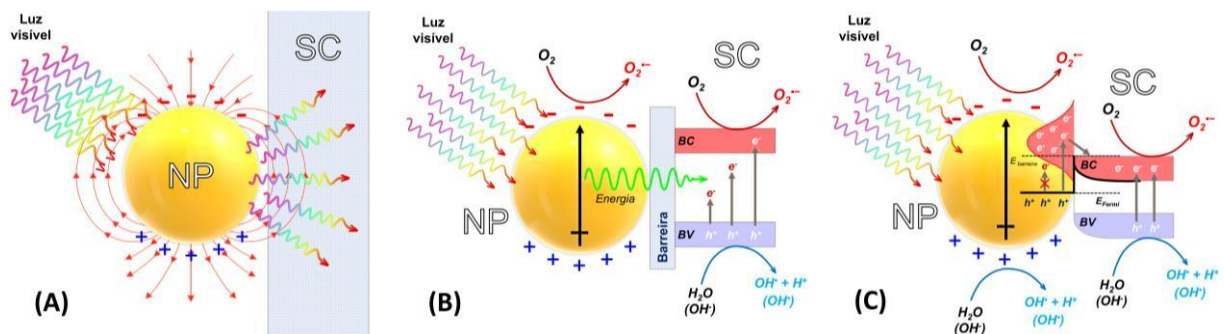
1.1.2 Interação entre semicondutor e nanomateriais plasmônicos em fotocatalise

A ampliação da faixa de absorção de fótons para o visível e aumento da eficiência de sua conversão em energia química por SC, além da luz UV, tem sido amplamente estudada nos últimos anos devido a preocupações econômicas e à necessidade de processos mais ambientalmente amigáveis. O uso de nanopartículas plasmônicas (NP) fabricadas a partir de metais como Ag, Au e Cu, em sinergia a SC, pode viabilizar essa aplicação, especialmente devido ao fenômeno de ressonância de plásmom de superfície localizado (LSPR) na região do visível característicos destes materiais (Caliskan et al., 2020; de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022). A ocorrência deste fenômeno na região do visível significa que estes materiais apresentam forte interação (seja absorção ou espalhamento) com fótons dessa região. Este fenômeno ocorre quando a radiação incidente entra em ressonância com a oscilação coletiva dos elétrons livres na interface entre a superfície metálica e o meio dielétrico (Esporrín-Ubieto et al., 2025). Conseqüentemente, com a inversão oscilante do campo elétrico da radiação incidente, um dipolo elétrico também oscilante em resposta ao campo é gerado na superfície das NP mediante deslocalização dos elétrons em relação ao núcleos positivos do metal (Fan et al., 2016; Pilot et al., 2019; Zhang et al., 2013).

A literatura relata três mecanismos principais para a atividade fotocatalítica de SC em sinergia à NP, quando estes, juntos, formam a chamada heterojunção Schottky (Clavero, 2014). O primeiro é o de espalhamento geométrico de luz pelas NP via absorção e decaimento radiativo (Figura 2A). Esse espalhamento, típico de NP grandes, atua direcionando fótons para a superfície do SC e, assim, aumentando a quantidade de fótons visíveis incidentes sobre o material (Moroz et al., 2017; Negrín-Montecelo et al., 2018). O segundo é a transferência de energia NP-SC induzida pelo fenômeno LSPR característicos das NP (Figura 2B), e a intensificação de campo elétrico na sua superfície (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022). Após sua excitação e confinamento/intensificação do campo elétrico em sua superfície, energia é transferida para o SC na sua vizinhança após decaimento do estado excitado, fenômeno este

mais eficiente ainda quando há, ainda que pequena, sobreposição das regiões onde ambos materiais absorvem radiação, mesmo em comprimentos de onda de baixa eficiência por parte do SC, como é o caso do visível (Caliskan et al., 2020; Li; Lou; Li, 2021). O último dos mecanismos, de transferência de elétrons de alta energia (ou injeção de *hot* elétrons; Figura 2C), ocorre quando elétrons de condução do metal são excitados a energias maiores que o nível de Fermi do material, sendo então transportados até a interface metal-SC. Se estes elétrons tiverem energia suficiente para transpor a barreira Schottky na interface entre os materiais, este é então transferido para a banda de condução do SC (Blandre et al., 2018; Negrín-Montecelo et al., 2018; Tan et al., 2017). O terceiro mecanismo apresentado pode ser dividido ainda em dois processos: o indireto, onde o par e^-/h^+ é fotogerado na NP e na sequência e^- é transferido para a BC do SC; ou direto, onde elétrons são excitados diretamente para BC do SC, consequentemente formando h^+_{BV} na NP (Ratchford, 2019).

Figura 2 – Mecanismos de intensificação fotocatalítica de SC por NP: (A) espalhamento de fótons, (B) transferência de energia induzida por plásmon e (C) de elétrons de alta energia



Fonte: Adaptado de Oliveira, Martini e Sant'Ana (2022).

O efeito sinérgico entre NP e SC pode proporcionar ainda outras vantagens, como a diminuição da taxa de recombinação de e^- e h^+ e minimizar defeitos superficiais do SC, conferir a intensificação de reações com aceptores de elétrons como O_2 dissolvido no meio reacional e gerar radicais redutores como radicais $O_2^{\cdot-}$ e HO_2^{\cdot} , além de conferir maior estabilidade às próprias NP, uma vez que SC (estruturas em muitos dos casos em escalas micrométricas) atuam como suporte para as NP, impedindo sua termodinamicamente favorável tendência em se agregar (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022; El-Naggar; Wassel; Shoueir, 2021; Kaushik; Moores, 2016; Mondal; Sharma, 2016; Parvathi et al., 2019). Em literatura recente é frequentemente reportada a modificação de TiNT com AgNP, AuNP ou NP híbridas Au-Ag

(Ali et al., 2022; Camposeco; Hinojosa-Reyes; Zanella, 2022; Fytory et al., 2024; Marques et al., 2019; Wang et al., 2013), sendo menos comum o uso de CuNP dada sua grande tendência à oxidação (Camposeco et al., 2021; Hamza Reguig et al., 2025). NP cuja LSPR não ocorrem na região visível do espectro também são empregadas, como as fabricadas a partir de manganês, níquel, e platina, por exemplo (Camposeco; Hinojosa-Reyes; Zanella, 2022; Chen et al., 2025), ainda assim demonstrando modificações consideráveis em suas propriedades ópticas e catalíticas, além de confirmar a facilidade do uso de TiNT na fabricação de junções Schottky de alta eficiência.

1.2 ESPECTROSCOPIAS VIBRACIONAIS

Nas subseções a seguir serão detalhados fundamentos básicos das espectroscopias vibracionais de espalhamento Raman e espalhamento Raman intensificado por superfície, destacando suas vantagens frente a outras técnicas, e exemplificando suas aplicações em Química Ambiental.

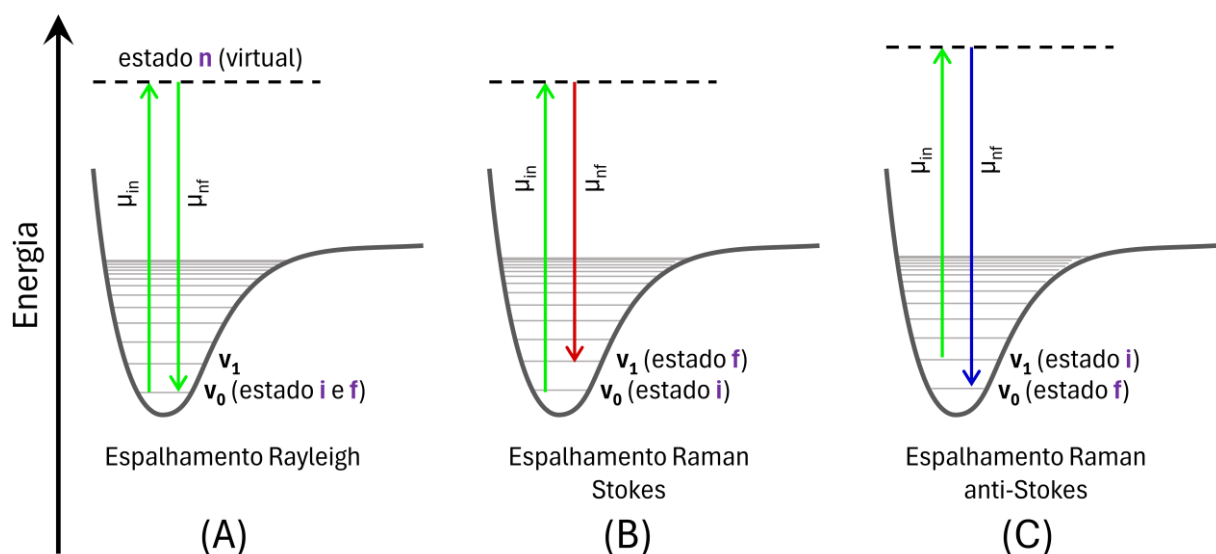
1.2.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional baseada no efeito Raman, que envolve o espalhamento inelástico de energia por um material, fenômeno este previsto teoricamente Adolph Smekal em 1923 e observado experimentalmente pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivasa Krishnan em 1928 (Hess, 2021; Singh, 2002). Sua descoberta, que teve reconhecimento imediato ao laurear os pesquisadores indianos com o prêmio Nobel em 1930, representou um marco na física do século XX, demonstrando pela primeira vez que a luz pode sofrer dispersão (ou espalhamento, como foi denominado) inelasticamente ao interagir com a matéria, revelando informações sobre os modos vibracionais intrínsecos do material sob análise (Das; Agrawal, 2011; Yi et al., 2025). Historicamente, o desenvolvimento da técnica foi fortemente limitado pela baixa frequência intrínseca (ou baixa probabilidade) (Min; Gao, 2024; Yi et al., 2025); no entanto, com o aumento da sensibilidade após a invenção do laser na década de 1960, a técnica tem se mostrado versátil e amplamente utilizada dado o grande ganho em sensibilidade proporcionado pela nova fonte de radiação monocromática e coerente (Hess, 2021; Zhang, D. et al., 2019). Tal

ferramenta é empregada em diversas condições experimentais e nas mais variadas áreas da ciência, comumente requerendo pouca quantidade de amostra, pouco ou nenhum preparo prévio, além de ser considerada não destrutiva ou invasiva, preservando as características da amostra (Jorio; Saito, 2021; Niklas; Wackerbarth; Ctistis, 2021).

Considerando-se um material qualquer, este pode ou não, após ser incidido por uma de radiação monocromática, ter sua polarizabilidade α modificada, ocasionando então o espalhamento elástico ou inelástico de energia, como exemplificado nas Figura 3. O espalhamento elástico, denominado espalhamento Rayleigh (Figura 3A), não causa alteração na polarizabilidade do sistema, isto é, não causa distorções na nuvem eletrônica do sistema em resposta ao campo elétrico aplicado, e a energia espalhada na forma da radiação é igual à energia incidente no sistema. Já no espalhamento inelástico, denominado de espalhamento Raman (Figura 3B e C), a polarizabilidade é modificada durante a aplicação do campo elétrico externo, e a energia da radiação espalhada é diferente da radiação incidente. O espalhamento Raman é considerado fenômeno de baixa ocorrência, sendo de 10^6 – 10^8 vezes menos frequente quando comparado à observação do espalhamento Rayleigh (Kuramochi; Tahara, 2021; Mosca et al., 2021). Entretanto, ainda que fraco, carrega consigo informações vibracionais que são únicas do sistema em análise, provendo informações tanto qualitativas como quantitativas fundamentais de extrema importância em análise química de forma geral (Fan; Andrade; Brolo, 2020).

Figura 3 – Representação esquemática dos diagramas de Jablonski para o (A) espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), e os espalhamentos Raman (B) Stokes e (C) anti-Stokes



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O embasamento teórico do efeito Raman pode ser abordado tanto sob uma perspectiva clássica quanto quântica, ambas sendo complementares. A descrição clássica trata a espécie química sob análise como um sistema oscilante cuja polarizabilidade α varia com o tempo sob a influência de um campo elétrico incidente oscilante, $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t)$. A polarizabilidade, que está fisicamente relacionado à capacidade do campo externo de perturbar a densidade eletrônica da amostra, deslocando-a de sua configuração de equilíbrio, não é constante, dependendo da coordenada normal q da vibração. Expandindo-a em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio, tem-se $\alpha(q) \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q_0} q + \dots$, onde α_0 é a polarizabilidade estática e $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q_0}$ é a derivada da polarizabilidade em relação à coordenada vibracional, avaliada na posição de equilíbrio, q_0 . Então, o momento de dipolo induzido $\mu(t)$ é dado pelo produto $\mu(t) = \alpha(t)E(t)$. Substituindo as expressões para $\alpha(t)$ e $E(t)$, e considerando que $q(t) = q_0 \cos(\omega_v t)$ para uma vibração harmônica simples de frequência ω_v , obtém-se a Equação 1 (Dietzek et al., 2010; Moon et al., 2023):

$$\mu(t) = E_0 \left\{ \underbrace{\alpha_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q_0} q_0 \cos[(\omega_0 + \omega_v)t] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q_0} q_0 \cos[(\omega_0 - \omega_v)t] \right\} \quad (1)$$

Raman anti-Stokes
Raman Stokes

Esta equação constitui o núcleo conceitual do espalhamento Raman descrito classicamente. O momento de dipolo induzido contém três termos de frequência: (i) o espalhamento elástico Rayleigh que ocorre na mesma frequência da radiação incidente; (ii) o espalhamento inelástico Stokes, carregando as principais informações vibracionais do sistema (termo $\omega_0 - \omega_v$); e (iii) espalhamento inelástico anti-Stokes (termo $\omega_0 + \omega_v$), de intensidade dependente da ocupação térmica dos estados excitados (Dietzek et al., 2010; Kneipp et al., 1999; Petry; Schmitt; Popp, 2003).

A descrição quântica fornece uma fundamentação mais completa e explica fenômenos que o modelo clássico não abrange, indo além da oscilação de dipolo induzido, como quantização destes níveis vibracionais e a razão de intensidades entre os espalhamentos Stokes e anti-Stokes, descrita pela distribuição de Boltzmann para a população destes estados (Kneipp

et al., 1999; Orlando et al., 2021; Pilot et al., 2019). No quadro quântico, o processo é tratado como uma transição de dois fótons envolvendo um estado virtual de curta duração. O espalhamento inelástico pode ser melhor entendido pela excitação para um estado virtual de maior energia, com a aniquilação do fóton incidente, e seu decaimento (ou espalhamento) deste estado na forma de um novo fóton, ocorrendo a transição na molécula para um estado vibracional diferente do inicial (Min; Gao, 2024). A forma como polarizabilidade do material é alterada pela radiação monocromática incidente durante esta transição, como mostrado nas Figura 3B e C, foi equacionado a partir da aplicação da teoria de perturbação de segunda ordem à equação de Schrödinger dependente do tempo, como expresso na autointitulada equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (Equação 2)

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq i,f} \left[\frac{\langle i | \mu_{\rho} | n \rangle \langle n | \mu_{\sigma} | f \rangle}{\omega + \omega_{nf} - \frac{1}{2}i\Gamma_n} - \frac{\langle i | \mu_{\rho} | n \rangle \langle n | \mu_{\sigma} | f \rangle}{\omega - \omega_{ni} - \frac{1}{2}i\Gamma_n} \right] \quad (2)$$

onde $\alpha_{\rho\sigma}$ é agora chamada de polarizabilidade de transição, \hbar é a constante de Planck reduzida, $|i\rangle$ e $|n\rangle$ são os estados inicial e final do sistema (sendo $i \neq n$), ω é a radiação incidente, ω_{ni} e ω_{nf} são as frequências das energias para as transições $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ e $|f\rangle \rightarrow |n\rangle$, Γ é o fator de amortecimento, μ_{ρ} e μ_{σ} são componentes ρ e σ do operador momento de dipolo de transição μ (Dietzek et al., 2010; Hess, 2021; Tannor; Heller, 1982). Por fim, quando $|f\rangle$ tem energia maior que $|i\rangle$ o espalhamento é denominado de Stokes, e para energia de $|f\rangle$ menor que $|i\rangle$ o espalhamento anti-Stokes (Itoh et al., 2023; Kołataj; Krajczewski; Kudelski, 2020). Nesta formulação, a transição depende da sobreposição das funções de onda entre os estados, incorporando elementos de matriz de momento de dipolo μ e um fator de amortecimento Γ que considera a vida útil dos estados envolvidos, trazendo mudanças fundamentais (como a ressonância) em relação à visão clássica, onde o espalhamento só ocorre se houver energia suficiente para promover transições entre níveis vibracionais específicos.

1.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície

A espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície – SERS (do inglês, *Surface-enhanced Raman Scattering*), uma poderosa variação da espectroscopia Raman,

tem ganhado espaço nas recentes décadas como uma técnica de destaque na caracterização e detecção de diversas espécies químicas, destacando-se fortemente em aplicações ambientais (Oliveira; Sant'Ana, 2023; Pilot et al., 2019). Tal espectroscopia teve início na década de 1970 com o trabalho de Fleischmann e colaboradores, que estudavam por espectroscopia Raman moléculas adsorvidas em eletrodos de prata (Fleischmann; Hendra; McQuillan, 1974). Os autores identificaram intensificação anômala do sinal Raman em seus experimentos, o qual atribuíram inicialmente a um aumento da área superficial do eletrodo após ciclos de oxirredução em eletrólito KCl. No entanto, esta intensificação não poderia ser explicada apenas pelo aumento de área, como posteriormente proposto pelos trabalhos de Jeanmaire e Van Duyne, e sua proposta de intensificação de campo elétrico na superfície metálica, e de Albrecht e Creighton, com a hipótese de complexação do analito na superfície, ambas estando corretas e se complementando com relação ao que anos depois foi denominado de efeito SERS (Albrecht; Creighton, 1977; Jeanmaire; Van Duyne, 1977).

A proposta de intensificação de Albrecht e Creighton ficou conhecida como mecanismo químico, sendo este menos relevante dentro do efeito SERS (intensificação da ordem de 10 a 10^3) quando comparado à intensificação de campo elétrico também proposta, discutido a seguir (Langer et al., 2020). O mecanismo químico pode ser compreendido como um conjunto de dois processos distintos: a mudança de polarizabilidade dos modos vibracionais do analito após a formação de um novo sistema (complexo de superfície), e transferência de carga ocorrida após ressonância da radiação incidente com os novos estados eletrônicos do complexo formado (Itoh et al., 2023; Kołataj; Krajczewski; Kudelski, 2020; Trivedi; Barrow; Schatz, 2020). Ainda sobre este mecanismo, quando o nível de Fermi do metal possui energia intermediária à energia do HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do analito, os estados do metal atuam como intermediário no processo de espalhamento de radiação, proporcionando então a possibilidade de transferência de carga de orbital doador do metal (abaixo de seu nível de Fermi) para o LUMO da molécula, ou de seu HOMO para estados receptores do metal (dos Santos; Grasseschi, 2020; Langer et al., 2020; Xia et al., 2014).

O mecanismo de intensificação do campo elétrico incidente por substratos metálicos nanoestruturados, é dito como o principal responsável pela intensificação do sinal Raman observada por Fleischmann e colaboradores. O denominado mecanismo eletromagnético é dependente da LSPR com a radiação incidente, formação do dipolo elétrico oscilante dos elétrons livres na banda de condução, e intensificação do campo elétrico local decorrente da

inversão de polaridade do dipolo elétrico formado no metal em resposta ao movimento ondulatório do campo incidente (Hong et al., 2025; Pilot et al., 2019). Isso cria campos elétricos intensos na superfície do metal, que amplificam tanto a radiação incidente quanto o campo elétrico do fóton espalhado pela molécula (Dietzek et al., 2010). Considerando-se uma NP metálica esférica, o campo elétrico local E_{local} (próximo à superfície) é uma soma do campo elétrico E_0 aplicado e o campo elétrico gerado a partir do fenômeno de LSPR, e seu decaimento na forma de espalhamento, mostrado na Equação 3:

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

onde α é a polarizabilidade do metal, r a distância radial, e x, y, z as coordenadas cartesianas ($\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ seus respectivos vetores unitários) (Kołątaj; Krajczewski; Kudelski, 2020). Diferente do mecanismo químico, considerado de curto alcance e dependente da afinidade química e da orientação molecular em relação aos sítios ativos do substrato, o mecanismo eletromagnético é de longo alcance e depende da morfologia da superfície (Wang, H. et al., 2020; Yi et al., 2025).

Como mencionado anteriormente, o metal utilizado na fabricação das nanopartículas é importante, mas também sua morfologia. A polarizabilidade do metal α_{NP} , fundamental para entender como a radiação incidente interage com a metal nanoestruturado, é descrito pela Equação 4:

$$\alpha_{\text{NP}} = V_{\text{NP}} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + \chi \varepsilon_0} \right] \quad (4)$$

onde V_{NP} é o volume da nanopartícula, $\varepsilon(\omega)$ é a função dielétrica complexa do metal, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, e χ um fator geométrico da partícula anisotrópica (não esférica) (Dietzek et al., 2010; Esporrín-Ubieto et al., 2025). A transição LSPR ocorrerá quando o denominador da equação se minimizar, provocando a oscilação coletiva dos elétrons citada anteriormente, enquanto a morfologia das partículas é incorporada em V_{NP} e χ . Por fim, mas não menos importante, a composição das NP, geralmente fabricadas em Ag, Au e Cu e que permitem ressonâncias mais intensas e na região do visível, é representada na relação matemática por $\varepsilon(\omega)$. Os metais mencionados, dentre os parâmetros citados e em diferentes morfologias, são ideais porque suas propriedades eletrônicas fornecem resposta ópticas intensas

na região do visível (em especial Ag), tornando-as muito atrativas pensando-se no uso de lasers nesta região em espectrômetros Raman (Yi et al., 2025).

Um fator importante na intensificação de campo elétrico citada é a agregação das NP e a formação dos chamados *hot spots*, regiões entre duas ou mais NP onde as maiores intensificações do E_{local} são observadas quando comparada à respectiva NP isolada (Ghosh; Pal, 2007; Hao; Schatz, 2004; Yi et al., 2025). Este efeito de intensificação é decorrente do chamado acoplamento plasmônico entre as diferentes partículas do sistema (regiões de alta intensificação), efeito de excitação mútua de uma partícula com suas vizinhas quando o campo E_0 é polarizado paralelamente ao eixo interpartícula, dependente este de parâmetros como o tamanho das partículas e a distância entre elas (geralmente distância menor que o raio da partícula) (Pilot et al., 2019; Wang, X. et al., 2020). O fator de intensificação – EF_{EM} (do inglês, *Enhancement Factor*) observada neste sistema, pensando-se apenas na influência do efeito eletromagnético, é proporcional à quarta potência do campo E_{local} (Equação 5), enquanto este último pode ser descrito como dependente do momento de dipolo gerado no metal nanoestruturado pela radiação incidente (Equação 6):

$$EF_{EM} \approx \left| \frac{E_{\text{local}}(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right|^2 \left| \frac{E_{\text{local}}(\omega_R)}{E_0(\omega_R)} \right|^2 \approx \left| \frac{E_{\text{local}}}{E_0} \right|^4 \quad (5)$$

$$\vec{E}_{\text{local}}(\mathbf{r}) = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (6)$$

onde ω_0/ω_R são as frequências da radiação incidida e espalhada, ϵ_m é a constante dielétrica do meio, \vec{n} é o vetor unitário normal à superfície, e \vec{p} é o vetor momento de dipolo. A Equação 3 demonstra a citada dependência crítica do sinal SERS com a morfologia, composição e arranjo espacial das nanoestruturas, que determinam a ressonância do LSPR, enquanto a Equação 4 mostra que o campo local intensificado, seja enquanto para monômeros ou agregados, é extremamente dependente da distância da superfície, decaindo com r^{-3} , geralmente distâncias da superfície de poucos nanômetros da superfície e não maior que o comprimento de onda da radiação excitante (Amendola et al., 2017; Wei; Hossein Abtahi; Vikesland, 2015; Yi et al., 2025).

A espectroscopia SERS, além das vantagens provindas da espectroscopia Raman, proporcionou ajuda considerável no que era visto como principal limitação da técnica, a baixa intensidade intrínseca de sinal (Jiang et al., 2015). O melhor entendimento do efeito SERS tem

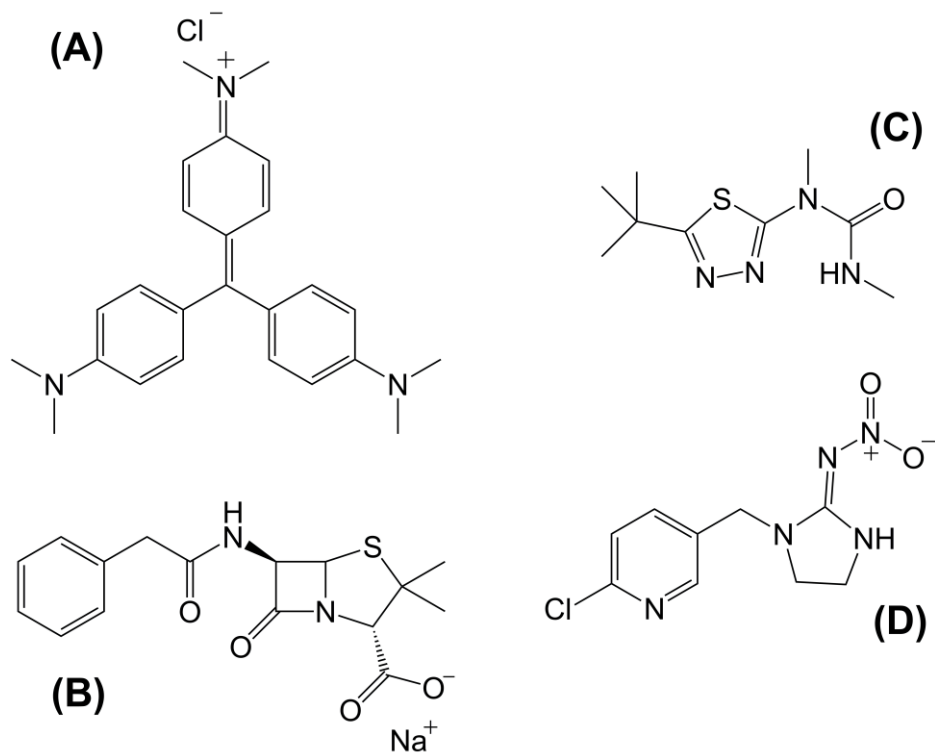
possibilitado uso na caracterização com alta especificidade molecular de diferentes amostras, além de uso analítico com baixos limites de detecção, poderosa ferramenta então para fins ambientais (Columbus et al., 2022; de Oliveira; Sant'Ana, 2024; Kołataj; Krajczewski; Kudelski, 2020). Tal aumento de sensibilidade analítica, que proporciona em condições específicas detecção de concentrações excedendo 10^{-10} mol L⁻¹ (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022; Kneipp et al., 1997), o que permite em alguns casos o monitoramento de produtos e intermediários de reação em nível traço (de Oliveira; Sant'Ana, 2024; Oliveira; Sant'Ana, 2023). A interpretação dos mecanismos é facilitada pela capacidade da técnica de distinguir mudanças sutis na estrutura química, como a quebra ou formação de ligações específicas, através da investigação criteriosa de deslocamento de bandas e mudanças em intensidade relativa, ou até o surgimento de novos modos vibracionais durante o curso da reação.

Pensando no monitoramento da degradação de POP, literatura reporta poucos trabalhos que exploram todo o potencial da técnica, sendo mais comum na caracterização de corantes, classe de moléculas com conhecida intensa atividade Raman e SERS. Alguns poucos artigos estudaram a decomposição parcial de POP, como mostrado a seguir: Muniz-Miranda apresenta a redução de p-nitrofenol, importante metabólito de paraoxon (Muniz-Miranda, 2014); a identificação de produtos após POA foto-Fenton de tiaclopride por Zhong e colaboradores (Zhong et al., 2020); redução foto- ou eletroquímica de Vermelho do Congo e Verde Janus B (Bonancê et al., 2006, 2008); monitoramento da desfosforilação de organofosforados por Fonsaca e colaboradores (Fonsaca et al., 2017); degradação abiótica e polimerização de atrazina e prometrina por Rubira e colaboradores (Rubira et al., 2020); reporte de Zanasi e colaboradores para dealquilação de atrazina por substâncias húmicas (Zanasi et al., 2021). Adicionalmente, nos recentes anos nosso grupo de pesquisa tem mostrado tal potencial da técnica SERS do monitoramento da degradação de POP com corantes e pesticidas (de Oliveira; Sant'Ana, 2024; Oliveira; Sant'Ana, 2023; Santos et al., 2019; Santos; Dos Santos; Andrade, 2021), reportando análises minuciosas e mais completas no que diz respeito à modificação estrutural do POP durante os POA, com a inferência de produtos e os mecanismos de reação envolvidos.

Dado todo o contexto e problemáticas ambientais apresentadas nesta introdução teórico, o presente trabalho propõe explorar a espectroscopia SERS como ferramenta analítica de detecção dos POP puros de diferentes classes – corante cristal violeta (CV), fármaco penicilina G (PG), e os pesticidas tebuthiuron (TBH) e imidacloprid (IMD) (estrutura químicas mostradas na Figura 4), bem como aplicá-la na detecção e caracterização de subprodutos de degradação destes mesmos compostos após submetidos a POA por fotocatalise heterogênea empregando

catalisador plasmônico híbrido construído a partir de nanotubos de titanato, nanopartículas de óxido de cobre, e nanopartículas de prata.

Figura 4 – Estruturas químicas dos POP empregados no trabalho (A) cristal violeta, (B) penicilina G, (C) tebuthiuron e (D) imidacloprid



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

2 OBJETIVOS

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

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi explorar e demonstrar a potencialidade da espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) como uma plataforma analítica avançada e sensível para a detecção de diferentes classes de poluentes orgânicos persistentes (POP) e para o monitoramento minucioso de seus mecanismos de degradação via fotocatalise utilizando nanoestruturas híbridas baseadas em nanotubos de titanato modificados com nanopartículas de prata e óxidos de cobre (TiNT/AgNP/Cu_xO) como catalisadores ativos sob radiação visível simulada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A seguir são evidenciados os objetivos específicos do presente trabalho, frente ao objetivo geral proposto na seção 2.1:

- a) Sintetizar as AgNP;
- b) Obter espectros Raman e SERS em nanopartículas de Ag dos POP puros;
- c) Realizar a atribuição vibracional dos POP com auxílio de cálculos DFT, quando ausente em literatura;
- d) Investigar as geometrias de adsorção dos POP nas superfícies de Ag;
- e) Sintetizar o semiconductor nanoestruturado TiO₂;
- f) Sintetizar o semiconductor titanato na forma de nanotubos;
- g) Sintetizar catalisador híbrido plasmônico Ag/Cu_xO/TiNT;

- h) Caracterizar os materiais pelas técnicas de absorção na região do infravermelho médio e UV–VIS, espalhamento Raman, difração de raios X, reflectância difusa e emissão de fotoluminescência;
- i) Realizar procedimentos de fotodegradação dos POP com luz visível e ultravioleta-visível simuladas;
- j) Monitorar as reações de degradação pelas espectroscopias UV–VIS e SERS;
- k) Avaliar os mecanismos de reação envolvidos na decomposição dos compostos.

3 METODOLOGIA

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

3.1 REAGENTES

Neste projeto foram empregados os seguintes reagentes: nitrato de prata 99,99 % (AgNO_3 ; Sigma-Aldrich), boroidreto de sódio ≥ 99 % (NaBH_4 ; Sigma-Aldrich), isopropóxido de titânio (IV) ≥ 97 % ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$; Sigma-Aldrich); nitrato de cobre (II) trihidratado 99 % ($\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich); cloridrato de hidroxilamina 99 % ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, Sigma-Aldrich); ácido clorídrico 36,5 % (HCl , Dinâmica); ácido nítrico 65 % (HNO_3 ; Synth e Sciavico); óxido de cálcio (II) > 95 % (CaO , Vetec); N-{1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-4,5-diidroimidazol-2-il}nitramida – imidacloprid ≥ 98 % (IMD, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, Sigma-Aldrich); 1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilureia – tebutiuron ≥ 98 % (TBH, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$, Sigma-Aldrich); cloreto de [4-[bis[4-(dimetilamino)phenil]metilideno]ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno]-dimetilazânio – cristal violeta $\geq 90\%$ (CV, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$, Sigma-Aldrich); (2S,5R,6R)-3,3-dimetil-7-oxo-6-[(2-fenilacetil)amino]-4-tia-1-azabicycloheptano-2-carboxilato de sódio ≥ 98 % (PG, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$, Sigma-Aldrich). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação anterior aos experimentos. A limpeza de vibrarias durante a execução do trabalho foi feita com uso de solução água régia (mistura de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1, ambos concentrados), adicionalmente ao uso de solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} em recipientes contaminados com óxidos metálicos.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

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

3.2.1 Espectroscopia eletrônica de absorção/extinção e reflectância na região do ultravioleta–visível–infravermelho próximo

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) foram coletados em espectrômetro Ocean Optics USB2000+XR1-ES com resolução de 1,0 nm, operando com fonte de radiação ultravioleta/visível/infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) Ocean Optics DH-2000-BAL, empregando-se cubetas de quartzo de 0,1 ou 0,5 cm de caminho óptico para as medidas de absorção ou extinção. Para as análises de reflectância difusa dos catalisadores, padrão de óxido de cálcio foi utilizado como branco de análise e coleção da luz difusamente refletida pela amostra sólida compactada à 45°. Os dados de reflectância foram utilizados no cálculo de E_{gap} , utilizando-se plot $(F(R) hv)^{1/n}$ ($n = 2$ para transição direta) como função da energia do fóton por meio de método de Kubelka-Munk (Equação 7):

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

onde $F(R)$ é a função de remissão, k e s são os coeficiente de absorção e de espalhamento, e R é a reflectância difusa ($0 < R < 1$) (Makuła; Pacia; Macyk, 2018; Mishra et al., 2018).

3.2.2 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

As análises Raman e SERS foram realizadas em espectrômetro dispersivo Bruker modelo SENTERRA equipado com detector de carga acoplada à refrigeração termoelétrica e acoplado à microscópio Olympus modelo BX51. Na aquisição dos espectros foram utilizadas linhas laser de excitação com comprimentos de onda de emissão de $\lambda_0 = 532$ de um laser em estado sólido de granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio – Nd:YAG (do inglês, *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*) de frequência dobrada por cristal de óptica não linear, e $\lambda_0 = 632,8$ nm de um laser em estado gasoso de He-Ne, ambos com potência nominal máxima de 20,0 mW. Empregou-se na coleta principalmente lente objetiva de 50× de magnificação e abertura numérica de 0,51; resolução espectral de 3–5 cm^{-1} , e abertura da fenda do espectrômetro com área de $(25 \times 1000) \mu\text{m}^2$ ou $(50 \times 1000) \mu\text{m}^2$.

Para a coleção de espectros Raman em fase sólida de alguns POP foi utilizado ainda espectrômetro Raman interferométrico Bruker modelo MultiRAM, equipado com detector de germânio resfriado em nitrogênio líquido, e operando com linha laser de excitação de comprimento de onda de 1064 nm proveniente também de laser Nd:YAG. Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 10 cm^{-1} , com resolução espectral de 4,0 cm^{-1} .

3.2.3 Difração de raios X por policristais

Os dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos em difratômetro Bruker modelo AXS D8 Da Vinci equipado com detector linear, operando com fonte de radiação da linha $K\alpha$ de tubo de Cu ($\lambda_0 = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de Ni, e sob tensão de 40,0 kV e corrente de 40,0 mA. Os dados foram coletados na faixa de 5 a 80° (2θ) com passo angular de 0,02° e tempo de contagem por passo angular de 1,0 e 3,0 s para TiO_2 e TiNT, respectivamente. Método de Spurr-Myers foi utilizado na estimativa da %m/m das fases anatase e rutilo na síntese de TiO_2 , de acordo com as Equações 8 e 9:

$$\frac{w_R}{w_A} = 1,22 \frac{I_R}{I_A} - 0,028 \quad (8)$$

$$(\%m/m)_R = \frac{w_R}{w_R + w_A} \times 100 \quad (9)$$

onde w_R e w_A são as massas de fase rutilo e anatase na mistura, I_R e I_A são as intensidades dos picos referente à difração do plano (1 1 0) da fase rutilo em $2\theta = 26,94^\circ$ e ao plano (1 0 1) da fase anatase em $2\theta = 24,80^\circ$ (Hanaor; Sorrell, 2011; Spurr; Myers, 1957).

Lei de Bragg foi utilizada no cálculo de espaçamento d entre os planos de átomos de TiNT, de acordo com a Equação 10:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (10)$$

onde n é um número inteiro positivo denominado ordem de difração (usado $n = 1$; primeira ordem), λ é o comprimento de onda da radiação ($\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), d é o espaçamento entre planos, e θ é o ângulo de difração do plano de difração em questão (Kitano et al., 2013).

3.2.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio

Os espectros de absorção infravermelho adquiridos em espectrômetro interferométrico com transformada de Fourier Bruker modelo Vertex 70 empregando-se acessório de reflectância total atenuada com cristal de diamante. Todos os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.5 Análise de espalhamento dinâmico de luz

Equipamento de espalhamento dinâmico de luz – DLS (do inglês, *Dynamic Light Scattering*) Malvern Zetasizer modelo Nano ZS90 foi empregado para medidas de diâmetro hidrodinâmico de partículas, operando com laser em estado gasoso de He-Ne de comprimento de onda 632,8 nm e detecção do espalhamento à 90° com relação a radiação incidente, utilizando-se cubetas de vidro de 1,0 nm de caminho óptico.

3.2.6 Espectroscopia eletrônica de emissão de fotoluminescência

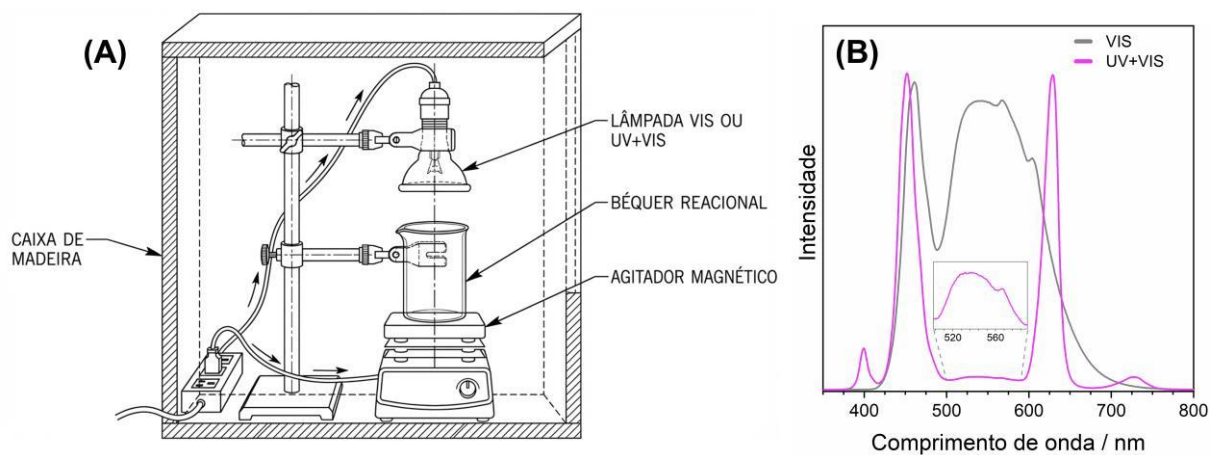
Os espectros de emissão de fotoluminescência foram coletados em espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo FluoroMax-4 Plus, operando em geometria Czerny-Turner de resolução espectral inferior a 0,5 nm, equipado com lâmpada de arco de xenônio livre de ozônio de 150 W, que emite radiação na faixa de 185 a 870 nm. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, com instrumento configurado para coleção de radiação à 90° em relação ao feixe de excitação, visando minimizar o espalhamento elástico da radiação excitante.

3.2.7 Reator fotoquímico

Os procedimentos de fotodegradação estudados foram realizados em reator fotoquímico construído em laboratório, como mostrado na Figura 5A a seguir. O reator é constituído de uma caixa fechada de madeira, com superfície interna em cor branca, contendo em seu interior um agitador magnético para a homogeneização da mistura reacional (catalisador suspenso na

solução do POP) e um sistema de iluminação utilizando ou lâmpada LED de luz visível (VIS) (Cristallux®, potência de 150 W, fluxo luminoso de 15000 lm) ou lâmpada LED luz UV-A e visível (UV+VIS) (Sunny Day®, potência de 80 W, fluxo luminoso de 13500 lm; constituída de 6 LEDs UV-A ($380 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), 24 azuis, 6 brancos, e 78 vermelhos). Os espectros de emissão das lâmpadas são mostrados na Figura 5B.

Figura 5 – (A) Representação esquemática do reator utilizado nos procedimentos de fotodegradação, e os respectivos (B) espectros de emissão das lâmpadas empregadas



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

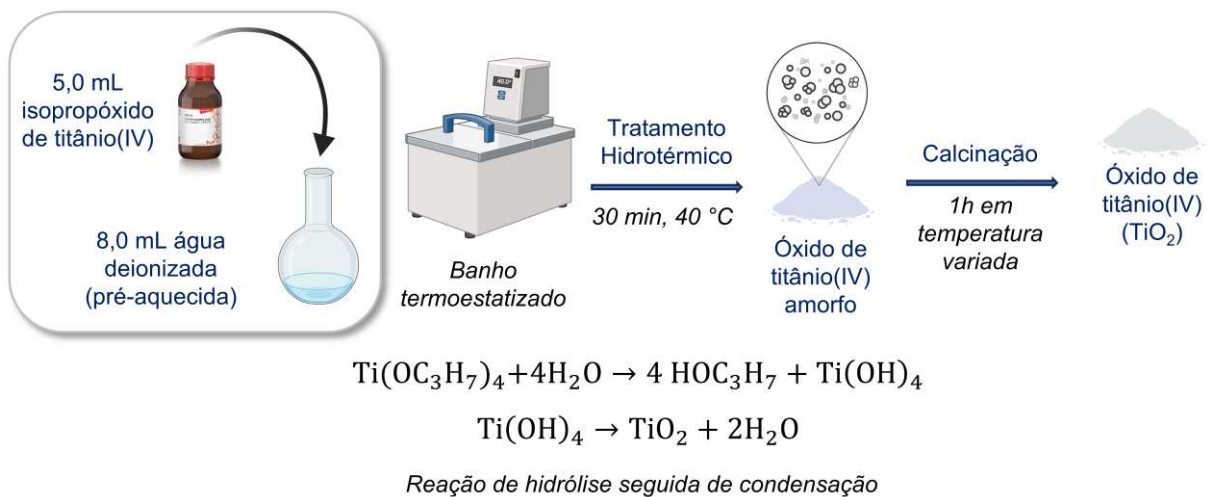
A descrição dos métodos sintéticos realizados, a caracterização dos nanomateriais e o processo de degradação dos pesticidas serão descritos nas seguintes sessões.

3.3.1 Síntese do óxido de titânio (IV) (TiO_2)

A síntese de nanopartículas de óxido de titânio(IV) (TiO_2) foram realizadas segundo método de Buraso e colaboradores (Buraso et al., 2018), como sumarizado na Figura 6. 5,0 mL de isopropóxido de titânio (IV) foi adicionada à 8,0 mL de água deionizada previamente aquecida à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, para a devida hidrólise do alcóxido. A mistura reacional foi mantida em banho à temperatura $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Após o tempo de reação e formação de sólido branco

amarelado, referente à TiO_2 , o recipiente reacional foi retirado do aquecimento. O precipitado formado foi então decantado e o líquido formado na reação retirado. O sólido resultante foi seco por 18 horas em estufa à vácuo também à $40\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, o material foi submetido a calcinação em forno mufla por 1 hora à uma dada temperatura (avaliada entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se rampa de aquecimento e de resfriamento de $1,0\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A temperatura máxima utilizada na calcinação também foi variada, almejando observar a influência deste parâmetro com relação à estrutura cristalina do produto final, sendo a estrutura anatase a almejada.

Figura 6 – Representação esquemática da síntese por hidrólise com controle térmico de óxido de titânio (IV) nanoestruturado



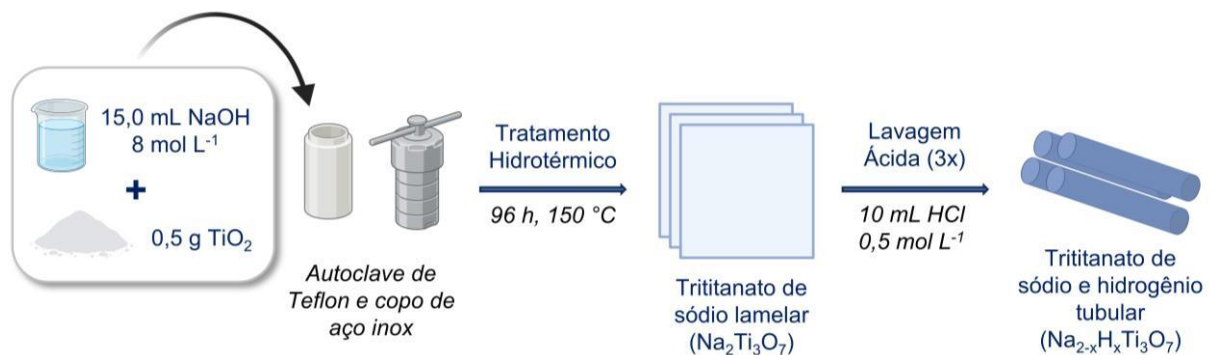
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.3.2 Síntese dos nanotubos de titanato (TiNT)

O método de síntese hidrotérmica dos TiNT, esquematizado na Figura 7, foi adaptado segundo sugerido por Morgan e colaboradores e Liu e colaboradores (Liu et al., 2014; Morgan et al., 2010). Uma mistura de $0,5\text{ g}$ de TiO_2 , sintetizado como descrito na seção 3.3.1 e calcinado a $640\text{ }^\circ\text{C}$, e $15,0\text{ mL}$ de NaOH $8,0\text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados em reator autoclave de teflon e levado à aquecimento em estufa. A mistura foi aquecida até $(150 \pm 1,5)\text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de aquecimento de cerca de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a qual foi mantida por 96 h . Após o tempo de tratamento hidrotérmico o sistema foi deixado resfriar em rampa de resfriamento a taxa de aproximadamente $0,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O sólido branco resultante foi coletado da mistura que ainda

continha NaOH em excesso, e então submetido a tripla lavagem com aproximadamente 10 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ em banho ultrassônico. Após lavagem, o material foi seco em estufa de vácuo por 18 horas à 60 °C. Após etapa de secagem, o material obtido foi macerado em almofariz de Ágata e armazenado em dessecador.

Figura 7 – Representação esquemática da síntese hidrotérmica dos nanotubos de titanato



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.3.3 Síntese das nanopartículas de prata (AgNP)

A síntese das NP de prata (AgNP), necessária para as análises SERS, foi realizada seguindo a metodologia apresentada por Creighton e colaboradores, onde os íons Ag⁺ são reduzidos por NaBH₄ (Creighton; Blatchford; Albrecht, 1979). Em um frasco foi adicionado 15,0 mL de solução de NaBH₄ 2,0 mmol L⁻¹ recém preparada, posicionando-o em uma cuba de gelo previamente montado sobre um agitador magnético. Após o resfriamento da solução de NaBH₄, sob agitação vigorosa, foi adicionada ao mesmo frasco 5,0 mL de uma solução de AgNO₃ 1,0 mmol L⁻¹, também recém preparada e previamente resfriada. Após a mistura dos reagentes e aparecimento de coloração amarelada características das NP formadas, a agitação magnética foi cessada e o coloide produzido foi ainda deixado em repouso no banho de gelo para sua estabilização. Após estabilização, o coloide foi armazenado sob refrigeração. O mesmo procedimento de síntese apresentado acima foi empregado tanto na obtenção das AgNP quanto na fabricação dos catalisadores híbridos contendo AgNP.

3.3.4 Síntese dos catalisadores híbridos

A síntese do catalisador híbrido Ag/Cu_xO/TiNT foi iniciada pela modificação de TiNT com as nanopartículas de óxido de cobre (Cu_xONP). Primeiramente 100 mg de TiNT foi suspenso em 10,0 mL de água deionizada e a suspensão levada a banho ultrassônico por 15 minutos, para maior dispersão do material. Em outro recipiente foram preparadas as Cu_xONP, adaptando-se método de síntese de nanopartícula de cobre metálico (CuNP) de Coyle, Chumanov e Jagodzinski (1998). Duas soluções foram preparadas, a uma contendo mistura de 1,5 mL de uma solução de CuNO₃ $6,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ e 20,0 mL de solução de NH₂OH•HCl $8,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, e outra solução de 10,0 mL contendo NaBH₄ $6,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ e NaOH $5,7 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. As soluções foram então posicionadas em cuba de gelo e, após seu resfriamento, misturadas sob agitação vigorosa. Após aparecimento de coloração marrom clara, característico de CuNP, a suspensão de TiNT foi adicionada ao coloide de CuNP, e a nova mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 20 horas. Durante este processo era esperada a adsorção das CuNP sobre TiNT e sua oxidação do Cu⁰ à Cu_xO. Após esse tempo de agitação, suspensão esverdeada foi formada (denominada de CTiNT). Para a modificação simultaneamente com AgNP, e formação do denominado ACTiNT, síntese similar à apresentada na seção 3.3.3 foi preparada, mas agora utilizando-se concentrações de AgNO₃ e NaBH₄ de $3,0 \times 10^{-3}$ e $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente. O coloide mais concentrado AgNP, recém preparado, foi imediatamente misturado à suspensão de CTiNT, e a nova mistura deixada agitando em banho de gelo por mais 4 horas. Após isso, a suspensão formada foi retirada do banho de gelo, e deixada agitando por mais 18 h. O material formado, ACTiNT, foi centrifugado e seco em estufa de vácuo por 12 horas à 45 °C.

Quando almejada a modificação com um dos dois nanomateriais, isto é, obtenção de ATiNT ou CTiNT, a etapa de modificação com o material ausente foi apenas desconsiderada, sem modificação no restante do procedimento descrito acima. A modificação inversa, ou seja, primeiramente com AgNP e depois com Cu_xONP, também foi avaliada. Este último catalisador foi denominado agora de CATiNT.

As concentrações teóricas de cada componente dentro dos catalisadores são mostradas na Tabela 1. Para cada cálculo foi considerada 100% de rendimento durante as sínteses, e no caso de materiais modificados com espécies de cobre foi considerada tanto formação de cobre metálico como conversão completa à óxido de cobre (II).

Tabela 1 – Estimativa de concentração de cada componente dentro dos catalisadores híbridos

Catalisador	%m/m do componente		
	TiNT	AgNP	CuNP (CuONP)
TiNT	100	–	–
ATiNT	98,41	1,59	–
CTiNT	94,59 (93,32)	–	5,41 (6,68)
ACTiNT e CATiNT	93,16 (92,03)	1,51 (1,49)	5,33 (6,58)

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.3.5 Procedimentos de fotodegradação dos POP

Os experimentos de degradação dos POP no reator mostrado anteriormente na Figura 5. Em um béquer foi pesada uma massa de catalisador suficiente para concentração final de 0,5 g L⁻¹, e a este mesmo recipiente foi adicionada barra magnética, para homogeneização do sistema, e solução aquosa de POP à $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (20,4; 16,7; 11,4; e 12,8 mg L⁻¹ para CV, PG, TBH e IMD, respectivamente). O béquer foi levado ao reator, fixo a um suporte universal com o auxílio de garras e mufas, estando posicionado cerca de 2 cm acima do agitador magnético, de forma a evitar aquecimento da mistura reacional induzido pelo equipamento. Com isso, o agitador foi ligado, e a mistura deixada agitando, no escuro, por 30 minutos, anteriormente ao começo da irradiação. Após este tempo, uma alíquota foi tomada da mistura, considerando-a como comparativo inicial anterior à reação, e então a lâmpada VIS ou UV+VIS previamente instalada cerca de 10 cm acima da abertura da vidraria, foi ligada. Com o início da irradiação, alíquotas novamente foram tomadas do sistema para posterior análise por espectroscopias UV-VIS e SERS. Na primeira hora de reação volumes foram coletados em intervalos de 10 minutos, e, após isso, de uma em uma hora, até um total de 4 horas de reação. Todas as alíquotas foram armazenadas em microtubos tipo Eppendorff, estes recobertos com papel alumínio para evitar contato com fonte de radiação externa. Com todas as alíquotas coletadas, estas foram centrifugadas por 20 minutos a 14000 rpm (16873 g) para remoção do catalisador. O sobrenadante por então coletado cuidadosamente, visando evitar a ressuspensão do catalisador, e então submetido a análise.

3.3.6 Análises SERS dos POP puros e seus subprodutos de reação

Para as análises por espectroscopia SERS dos POP puros, soluções padrão dos compostos, todas preparadas em água deionizada, foram diretamente misturadas a certo volume de suspensão coloidal de AgNP (cuja síntese é descrita na seção 3.3.3). Para todos os compostos, a proporção em volume de 3:1 foi preparada, considerando como maior porção volume de coloide de AgNP, e totalizando volume final de 200 μL . A mistura foi mantida em repouso por pelo menos 4 horas para melhor adsorção dos analitos, em seguida adicionada a porta-amostra de polipropileno e diretamente analisado em espectrômetro Raman. Cada composto foi analisado em concentração específica, considerando seus limites de solubilidade em água. Cada concentração final é apresentada junto a seu espectro SERS apresentado na seção de Resultados e Discussões.

Quando avaliadas as alíquotas das reações de degradação de CV e PG, cujas concentrações dos analitos na mistura complexa tende a ser cada vez menor, volume maior de amostra de degradação foi utilizado. Com isso, uma mistura 1:1 em volume de sobrenadante e de coloide de AgNP foi preparada, também de volume total de 200 μL , esta deixada em repouso por pelo menos 12 horas para adsorção dos analitos. Após isso, a mistura foi submetida à análise em espectrômetro Raman em porta-amostra de polipropileno. Para análise de amostras de degradação dos pesticidas, não foi possível se realizar monitoramento SERS em suspensão, dada a baixa concentração dos analitos e dificuldade inerente de detecção desta classe de compostos. Neste contexto, abordagem de secagem, visando forçar a interação analito-substrato e agregação das nanopartículas, foi realizada (abordagem brusca mas eficiente na detecção SERS de pesticidas (de Oliveira; Sant'Ana, 2023a; Oliveira; Sant'Ana, 2023b)). Para tal, 5,0 μL da alíquota da reação de degradação foi misturada a 5,0 μL de coloide de AgNP, constituindo ainda proporção 1:1 em volume, e a mistura foi deixando em repouso por pelo menos 1 hora. Após este tempo, 1,0 μL da mistura foi depositado sobre folha de papel alumínio (considerando a face polida e mais refletiva da folha) previamente fixado em lâmina de vidro, este levado a estufa de vácuo para secagem sem aquecimento. O material seco, concentrado nas bordas da circunferência da gota adicionada, foi analisada em espectrômetro Raman com auxílio de microscópio.

3.4 METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS

Os cálculos mecânico-quânticos foram realizados em pacote Gaussian 09, considerando critérios de convergência padrão configurados no *software*, enquanto os sistemas químicos modelados com auxílio do software Gauss View 5.0 (Frisch et al., 2016). A otimização das geometrias de TBH e IMD foram realizadas por Teoria do Funcional de Densidade – DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) (Hohenberg; Kohn, 1964), utilizando-se Aproximação de Gradiente Generalizado e funcional de troca-correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996). Na descrição de todos os orbitais moleculares foi utilizada base de funções triplo-zeta com orbitais atômicos com formato de gaussianas complementadas com funções difusas e de polarização 2d e f para átomos não hidrogenóides – 6-311++G(2d,f). Já quando almejada interação dos pesticidas com cluster de dez átomos de prata (Ag₁₀), mesma base de funções foi utilizada para os POP, enquanto base de funções LANL2DZ foi utilizada para descrição dos orbitais dos átomos de prata. Método do campo de reação auto-consistente através do Formalismo Integral das Equações do Modelo do Contínuo Polarizável – IEFPCM (do inglês, *Integral Equation Formalism Continuum Polarizable Model*) foi usado na simulação de solvatação, configurado com constante dielétrica de $\epsilon = 78.3553$, respectivo à solvente água. Pseudopotencial LANL2DZ foi empregado nas otimizações envolvendo átomos de prata isolados ou em interação com TBH ou IMD, atuando na descrição dos orbitais das camadas internas e camada de valência do metal. As coordenadas cartesianas das estruturas de equilíbrio otimizadas são mostradas no APÊNDICE A.

Frequências harmônicas foram calculadas pelas diagonalização da matriz Hessiana de coordenadas internas, o que caracteriza cada estrutura como ponto de mínimo na superfície de energia potencial. Tais cálculos foram realizados ao mesmo nível de teoria da otimização de geometria, isto é, nível de teoria PBE/6-311++G(2d,f) e mesmas condições de temperatura e pressão, 298,15 K e 1,0 atm. Após os cálculos das frequências vibracionais ($\bar{\nu}_i$; in cm⁻¹), suas atividades Raman (A_i ; in Å⁴ amu⁻¹) foram usadas para calcular a intensidade dos modos normais das vibrações (I_i) através da Equação 11 (de Oliveira; Sant’Ana, 2023; Marques et al., 2022):

$$I_i = \frac{A_i \alpha (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i)^4}{\bar{\nu}_i \left(1 - e^{-hc\bar{\nu}_i/k_B T} \right)} = \frac{A_i \alpha (\nu_0 - \nu_i)^4}{c^3 \nu_i \left(1 - e^{-h\nu_i/k_B T} \right)} \quad (11)$$

onde α é uma constante (10^{-12}), $\bar{\nu}_0/\nu_0$ é número de onda / frequência do laser (em $\text{cm}^{-1}/\text{s}^{-1}$), h é a constante de Planck ($6,6261 \times 10^{-34}$ J s), c é a velocidade da luz no vácuo ($2,9980 \times 10^{10}$ cm s^{-1}), k_B é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23}$ J K^{-1}) e T é a temperatura termodinâmica (298,15 K). A largura a meia altura das bandas Raman e SERS nos espectros teóricos foram ajustadas para 10 cm^{-1} . A atribuição dos espectros foi realizada com auxílio do software Vibrational Energy Distribution Analysis 4 (VEDA 4) (Jamróz, 2010, 2013), e com a observação dos modos normais de vibração em software Gauss View 05, quando necessário.

Para a simulação de espectros eletrônicos de CV, PG, e seus subprodutos ou derivados, inicialmente procedeu-se com a otimização completa da geometria no estado fundamental utilizando o funcional híbrido de troca de Becke de três parâmetros e funcional de correlação de Lee-Yang-Parr complementado com método de atenuação de Coulomb (CAM-B3LYP) (Yanai; Tew; Handy, 2004), para correções de longo alcance, em conjunto com a base de funções de triplo-zeta valência 6-311+G(d,p), que inclui funções de polarização em átomos pesados e hidrogênios (d,p) e funções difusas para uma melhor descrição de elétrons deslocalizados. Para incorporar efeitos do solvente, modelo IEFPCM foi novamente empregado para simulação de solvatação implícita de água. A partir da geometria otimizada, cálculos de energia em mesmo nível de teoria foram realizados, empregando-se método de campo autoconsistente dependente do tempo – TD-SCF (do inglês, *Time-Dependent Self-Consistent Field*), para a devida descrição dos estados excitados. Nesta etapa, foram simulados 50 estados excitados para a devida descrição dos espectros eletrônicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

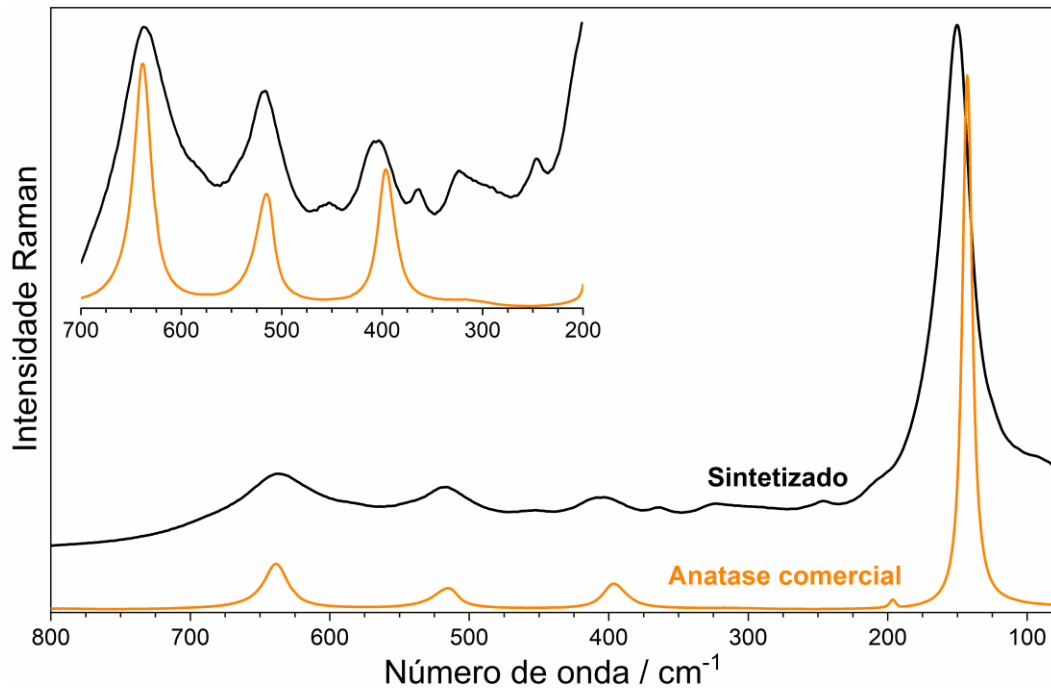
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HÍBRIDOS

Nas seguintes subseções serão apresentados os resultados referentes à síntese, modificação e caracterização dos materiais propostos no trabalho.

4.1.1 Precursor óxido de titânio (IV)

A Figura 8 apresenta o espectro Raman do material obtido após a hidrólise do sal de titânio (IV) e anteriormente à calcinação, em comparação ao espectro Raman de TiO_2 anatase comercial, produto almejado devido à sua vasta eficiência no ramo da fotocatalise, como reportado em literatura (Zhu et al., 2005). Comparando-se os dois espectros foi evidenciado que já na etapa de hidrólise do sal, a fase anatase foi formada. Tal material apresentou todas as bandas Raman características da fase anatase: em 150 cm^{-1} , e ombros próximos a 200 e 400 cm^{-1} , atribuídas a modos $\delta(\text{OTiO})$, e bandas em 516 e 638 cm^{-1} atribuídas a modos $\nu(\text{TiO})$ (Ceballos-Chuc et al., 2018; Choi; Jung; Kim, 2005). Adicionalmente, as bandas se mostram alargadas, além de fundo espectral elevado, característico de materiais com uma menor cristalinidade. Entretanto, várias bandas não atribuídas a anatase foram observadas neste espectro (como destacado no encarte da Figura 8), sugerindo a presença de mais de um produto de reação. As demais bandas destacadas no encarte da Figura 8 são também atribuídas ainda a TiO_2 , mas de outra fase cristalina, denominada brookita (Ceballos-Chuc et al., 2018; Gotić et al., 1997).

Figura 8 – Espectros Raman do TiO₂ sintetizado anterior à etapa de calcinação, e de TiO₂ anatase; $\lambda_0 = 632,8$ nm. Encarte: destaque da região de menor intensidade

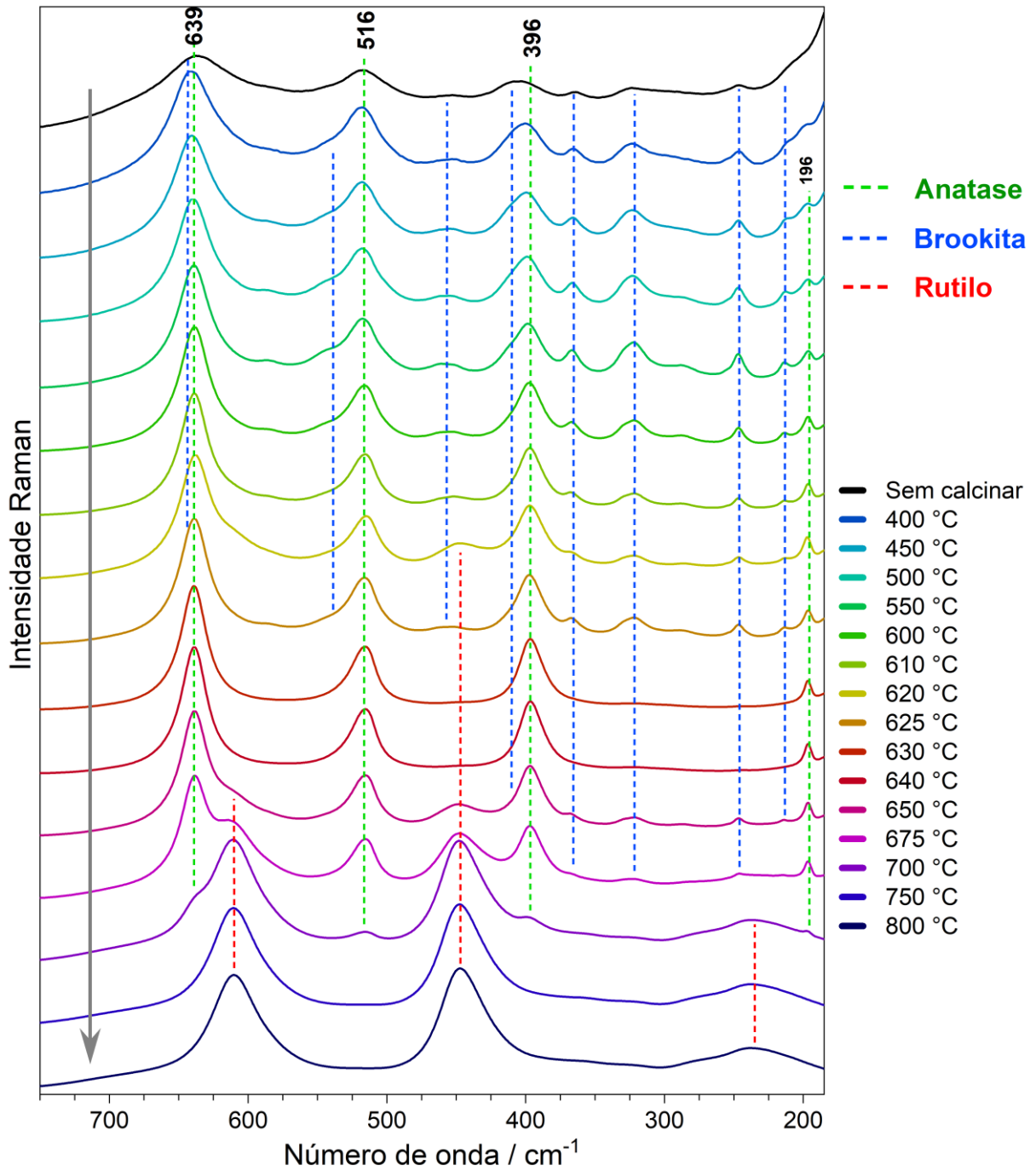


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As Figura 9 e 10 trazem os espectros Raman e os difratogramas de raios X de TiO₂ em função da temperatura de calcinação, respectivamente, variada de 400 à 800 °C. No geral foi observada grande influência deste parâmetro no produto final obtido, tendo em vista a grande modificação observada com o aumento da temperatura de calcinação. Bandas Raman referentes à fase anatase na região acima de 200 cm⁻¹, são observadas desde a menor temperatura de calcinação, até seu ápice de intensidade nos materiais calcinados à 630 e 640 °C. Até esta faixa de temperatura se fazem sempre presentes ainda bandas referentes à fase brookita sobrepostas à fase anatase. Após estes valores de temperatura, as bandas referentes a anatase e brookita perdem intensidade enquanto novas bandas intensas referentes à uma nova fase, denominada rutilo, surgem, indicando que a transição anatase–rutilo ocorra na faixa de 600 a 700 °C. A nova fase, observada com maior facilidade após calcinação à 650 °C, possivelmente se faz presente desde a calcinação à 620 °C, com a observação do perfil alargado e de baixa intensidade próximo à 450 cm⁻¹ e ombro verificada próximo a 600 cm⁻¹, ambas características de TiO₂ rutilo. Já os difratogramas de raios X das mesmas sínteses corroboram a tendência de transição de fase de TiO₂ com o aumento da temperatura de calcinação. Ainda através do DRX, e método

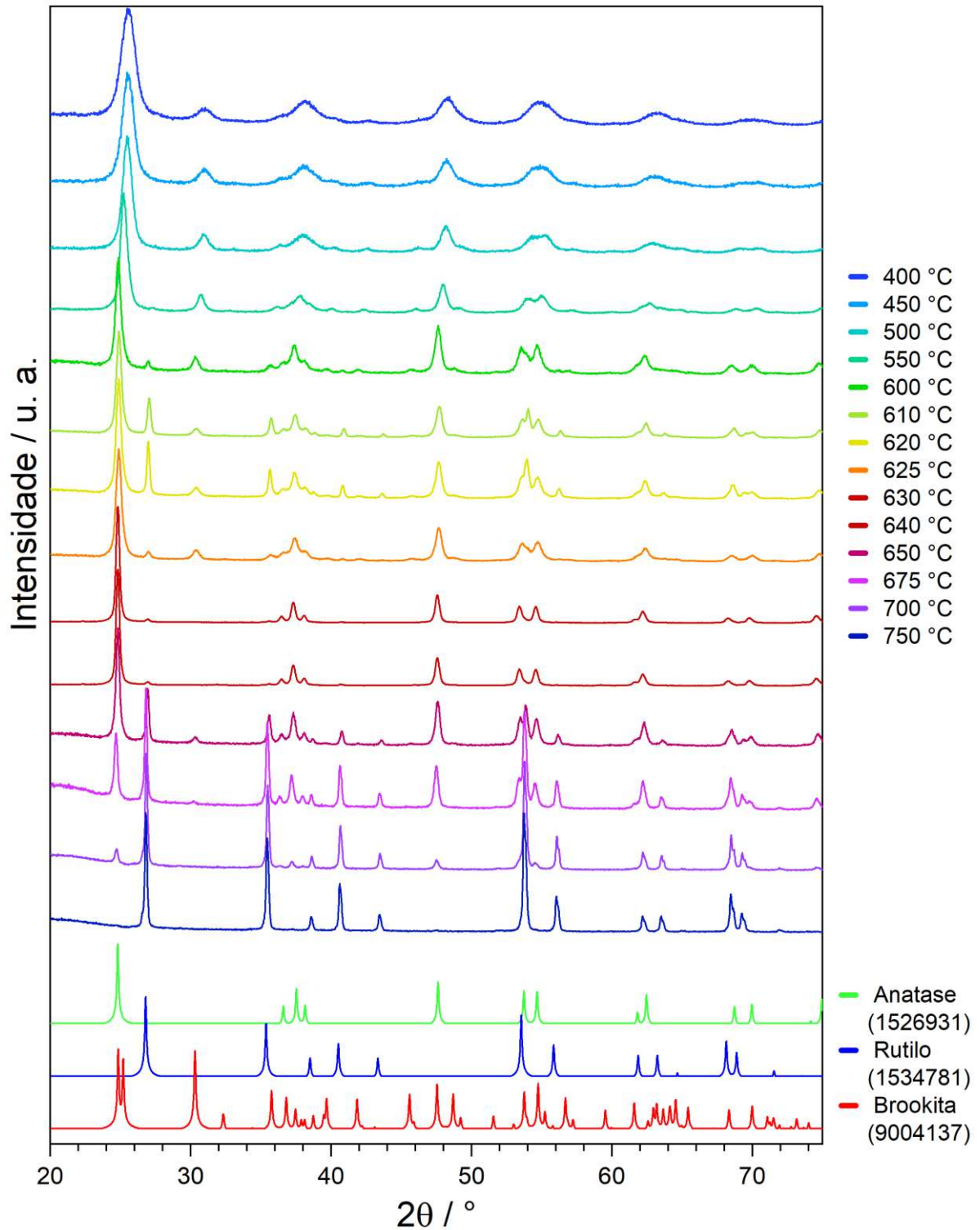
de Spurr-Myers, foi estimado conteúdo de cerca de 98 % m/m de anatase no material calcinado à 640 °C, sendo esta utilizada nas demais etapas do trabalho.

Figura 9 – Espectros Raman de TiO₂ em função da temperatura de calcinação do material. Linha laser: $\lambda_0 = 632,8$ nm. A região abaixo de 200 cm⁻¹ foi desconsiderada para uma melhor visualização de bandas de menor intensidade



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 10 – Difratomogramas de raios X experimentais de TiO₂ em função da temperatura de calcinação do material, e teóricos três diferentes estruturas cristalinas de TiO₂ observadas

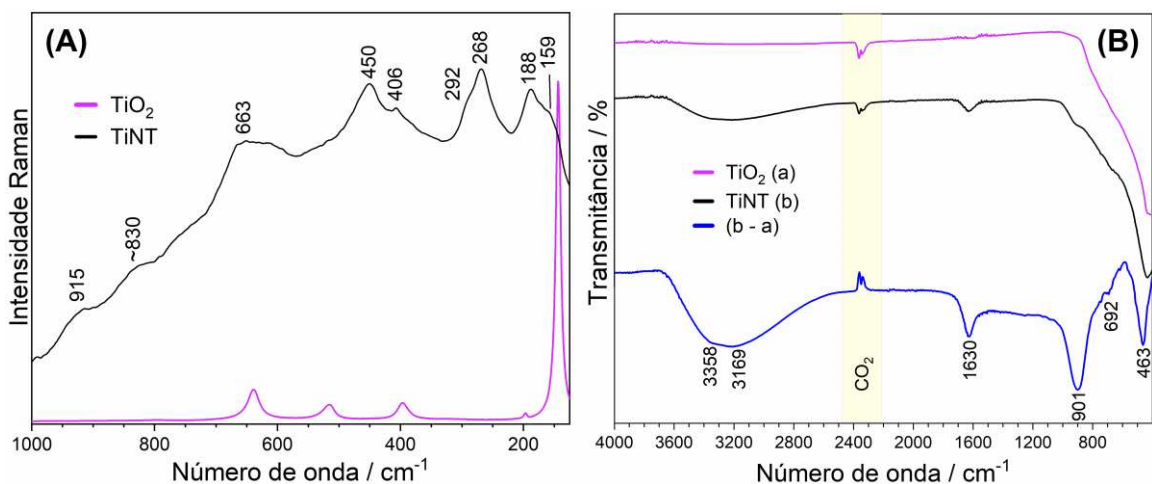


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.1.2 Nanotubos de titanato e suas modificações

Na Figura 11A apresenta os espectros Raman de TiNT e de seu precursor TiO_2 . Como facilmente verificado, o perfil espectral característico de TiNT foi observado, além do fato de que nenhuma banda referente a TiO_2 ter sido verificada, um indicativo inicial de que todo precursor utilizado tenha sido convertido durante a reação hidrotérmica. A atribuição inequívoca das bandas de TiNT, tanto na forma lamelar como tubular, se mostrou difícil e comumente divergente em literatura, dificultando então a interpretação do resultado obtido. Bandas em 268 e ombro em um 292 cm^{-1} são atribuídas a $\nu(\text{TiO})$, ou ao estiramento desta ligação após interação com os íons sódio, $\nu(\text{TiO}\cdots\text{Na})$ (Gajović et al., 2009; Rocha et al., 2024). Bandas em 406 e 450 cm^{-1} são atribuídas a vibrações (TiOTi) de TiNT (Gajović et al., 2009; Kitano et al., 2013; Rocha et al., 2024; Viana et al., 2009). Banda em 663 cm^{-1} é atribuída a $\nu(\text{TiO}\cdots\text{Na})$ por Rocha e colaboradores, e a $\nu(\text{TiO}\cdots\text{Na}) + \nu(\text{TiOTi})$ por Gajović e colaboradores (Gajović et al., 2009; Rocha et al., 2024). Em cerca de 830 cm^{-1} é observada banda alargada e de baixa intensidade, atribuída à $\nu(\text{TiOH})$ de espécies onde ocorreu a troca parcial ou completa de Na^+/H^+ (Bavykin et al., 2010; Kitano et al., 2013; Morgan et al., 2010). As bandas Raman em 188 e 159 cm^{-1} são também relacionadas em literatura à TiNT, mas em muitos casos sem atribuição (Rocha et al., 2024; Viana et al., 2009). Portanto, de acordo com a tentativa de atribuição realizada, é possível inferir que a síntese de TiNT foi alcançada, mesmo que com troca de Na^+/H^+ parcial, etapa crucial na formação de nanotubos a partir da forma lamelar.

Figura 11 – Espectros (A) Raman ($\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$) e (B) absorção no infravermelho médio de TiNT, e do TiO_2 precursor utilizado na síntese hidrotérmica



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

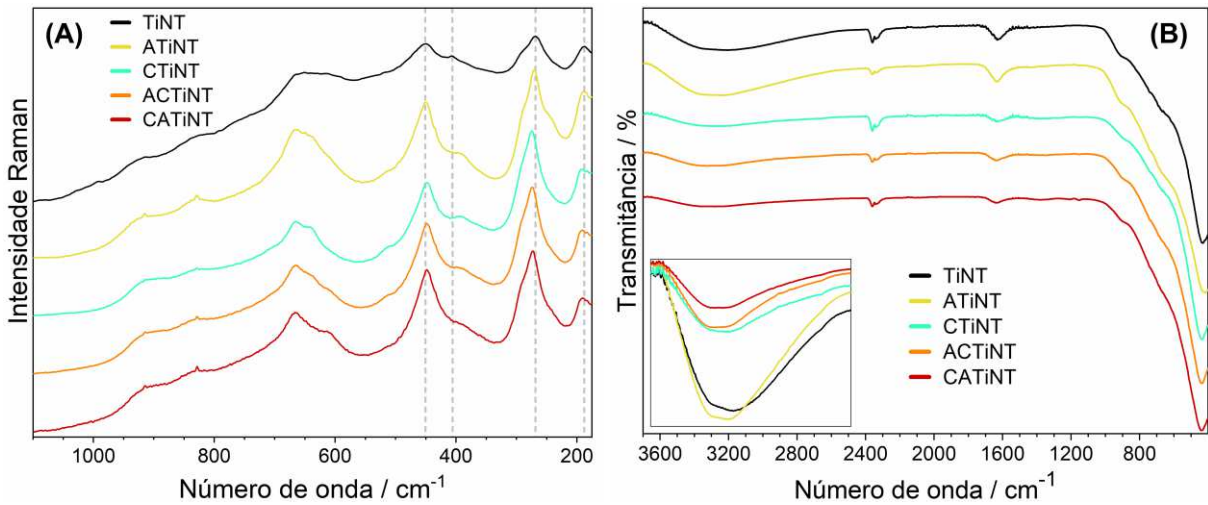
A síntese de TiNT pode ser descrita em duas etapas principais: a formação de espécies derivadas de $M_2Ti_3O_7$ lamelar após dissolução hidrotérmica de TiO_2 em meio fortemente básico (comumente NaOH, mas também empregado KOH ou LiOH), e o enrolar de uma ou mais lamelas juntas e formação de tubos após lavagem do material com solução ácida (Liu et al., 2014). Com isso, durante o processo de síntese é possível então verificar a presença de espécies como $Na_2Ti_3O_7$, $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ e ácido trititânico ($H_2Ti_3O_7$), na forma de lamelas ou tubos. De forma geral, as atribuições anteriormente mostradas são as mais encontradas para cada banda, mas ainda assim diversos outros trabalhos são facilmente encontrados, apresentando atribuição similar ou completamente diferente da proposta. Por exemplo, Kitano e colaboradores reportam que bandas próximas a 800 e 900 cm^{-1} possam ser atribuídas tanto a TiNT como a espécies lamelares de $H_2Ti_3O_7$ hidratadas, isto é, espécies onde a troca Na^+/H^+ foi realizada mas a estrutura tubular não se formou (Kitano et al., 2013). Bavykin e colaboradores reportam ainda a possibilidade de formação de outras espécies lamelares derivadas de ácidos polititânicos como $H_2Ti_6O_{13}$ e $H_2Ti_{12}O_{25}$ (Bavykin et al., 2010). Observando-se os diferentes espectros Raman presentes em literatura, verifica-se grande semelhança espectral entre si e com os aqui apresentados, mas sempre acompanhada de mudanças relevantes, evidenciando a dificuldade na obtenção deste produto de forma pura ou homogênea, independente da rota sintética.

A Figura 11B apresenta os espectros de infravermelho de TiNT e de seu precursor TiO_2 . Neste caso também não foi observada nenhuma banda característica do material precursor, podendo estar relacionado ao TiO_2 apenas fundo espectral observado em região abaixo de 900 cm^{-1} . Nos espectros de TiNT e TiNT subtraído de TiO_2 novas bandas foram observadas, atribuídas em literatura principalmente a vibrações (TiO) e (TiOTi) do material fabricado (Fytory et al., 2024; Hu et al., 2014; Viana et al., 2011; Wu et al., 2013; Zhang et al., 2008) (ver tabela de atribuição no APÊNDICE B). As bandas características de vibrações de moléculas de água adsorvidas no material também são observadas, em 3358 e 1630 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(OH)$ e $\delta(HOH)$, respectivamente (Edwards, 2001; Kitadai et al., 2014). Como informação mais relevante observada neste caso, tem-se a observação de banda em 3169 cm^{-1} , atribuída em literatura à $\nu(OH)$ de espécies protonadas de TiNT, isto é, a troca provavelmente parcial dos íons Na^+ por H^+ . Esta observação é uma importante confirmação da transformação $Na_2Ti_3O_7$ (lamelar) $\rightarrow Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ (tubular) com o enrolar das lamelas em decorrência da formação de tensões locais na superfície após a troca iônica parcial e não homogênea, justificando a

necessidade de lavagem do material com soluções ácidas (Liu et al., 2014; Saker; Shammout; Regdon, 2024).

A Figura 12A apresenta os espectros Raman da TiNT modificados com as AgNP e/ou Cu_xONP. Com relação às modificações de TiNT, nenhuma banda evidente referente aos materiais foi verificada, apesar de deslocamentos das bandas principais de TiNT serem evidentes. Nos espectros dos materiais modificados as diversas bandas se apresentam mais intensas, com alguma intensificação aparente decorrente das diferentes sínteses; no entanto, espectro Raman de TiNT puro apresentou um fundo espectral muito elevado, efeito este menos interferente para os demais materiais, assim evidenciando-as. As bandas de TiNT situadas em 268 e 188 cm⁻¹ se apresentaram deslocadas para maiores números de onda para todas as amostras, enquanto para banda em 450 cm⁻¹ efeito inverso foi observado, sugerindo sucesso na modificação do SC. A evidência mais clara de modificação do material se deu com o surgimento de banda em torno de 390 cm⁻¹, podendo estar relacionada à vibração anteriormente observada 406 cm⁻¹. As demais bandas do SC não demonstraram modificações significativas além do aumento de intensidade mencionado. Os espectros de infravermelho dos mesmos materiais, mostrados na Figura 12B, também não apresentaram nenhuma banda característica à AgNP ou Cu_xONP, mesmo que observando-se pequenos deslocamentos com relação ao perfil espectral original. A única alteração espectral relevante observada foi na região característica de ν(OH), como destacado no encarte, com deslocamento para maior frequência para ATiNT e queda de intensidade para os demais, sugerindo interação dos modificadores diretamente com estes grupos na superfície do SC.

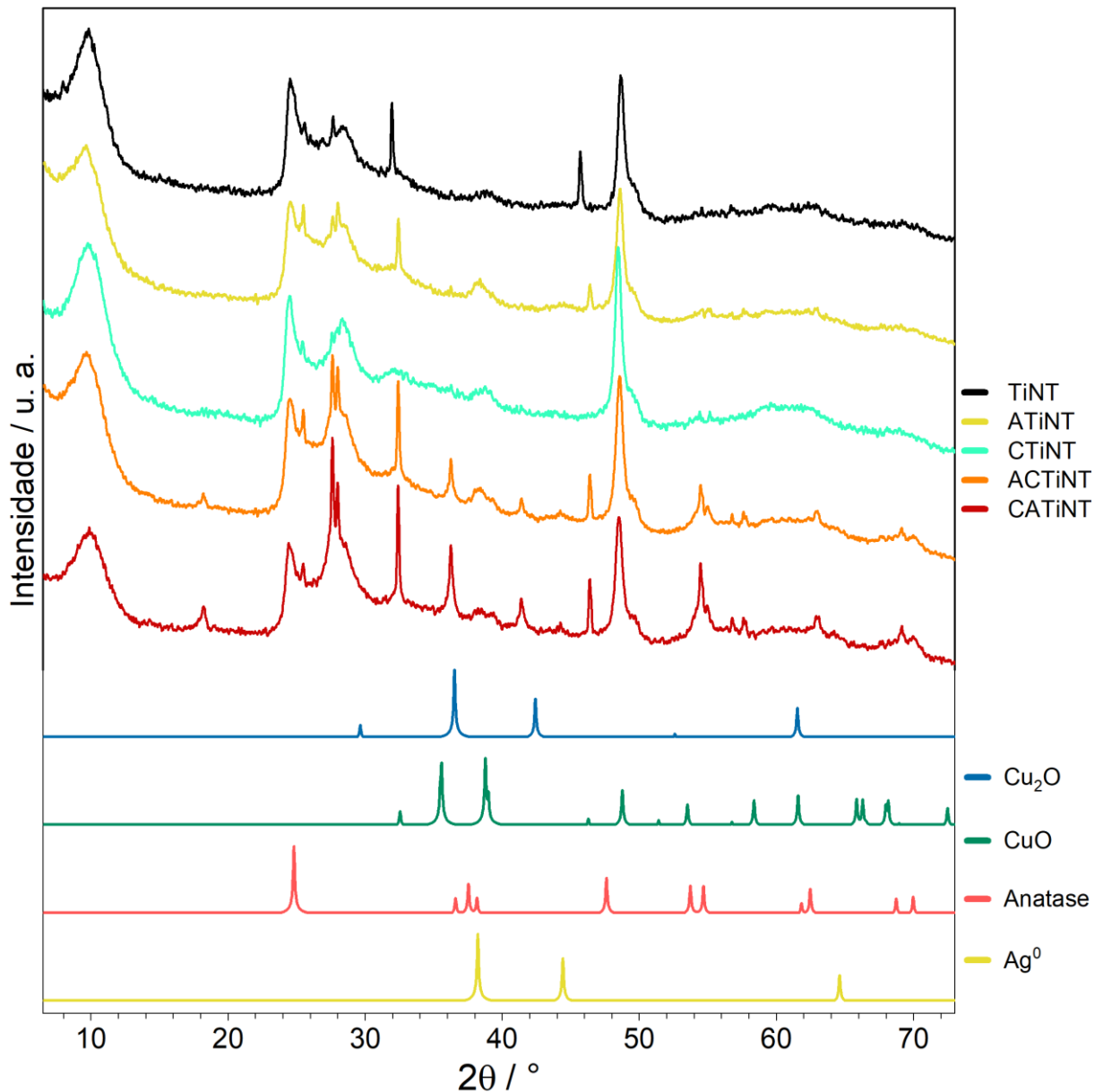
Figura 12 – Espectros (A) Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) e (B) absorção no infravermelho médio de TiNT e suas modificações



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 13A apresenta os perfis de difração de raios X de TiNT e suas modificações. Os picos (ou halos) característicos de TiNT, observados em cerca de $9,8^\circ$; $24,5^\circ$; $28,4^\circ$; $48,6^\circ$; e $49,7^\circ$, se apresentaram alargados, similar ao reportado em literatura para este material (Ferreira et al., 2013; Sandoval; Hernández-Ventura; Klimova, 2017). Tal perfil pode ser inferido pela heterogeneidade com relação à, por exemplo, aspectos morfológicos como comprimento e diâmetros dos tubos e a presença de espécies lamelares. Alguns trabalhos mostram tentativas de atribuição dos picos, considerando que TiNT tenha estrutura cristalina similar à lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO(OH)}$; ortorrômbico) e fórmula $\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825}\square_{0,175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\square : vacâncias) ou estrutura monoclinica de fórmula $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (A: Na^+ , H^+ ; $n = 2, 3, 4$) (Gajović et al., 2009; Gao; Fjellvåg; Norby, 2009; Hu et al., 2014; Méndez-Galván et al., 2021; Morgan et al., 2010), mas ainda assim sua atribuição inequívoca é incerta. De acordo com Ma e colaboradores, seguindo padrão de difração da lepidocrocita, os picos citados anteriormente podem ser atribuídas aos planos de difração (020), (110), (130), (200) e (002), respectivamente, como também reportado por Gao e colaboradores (Gao; Fjellvåg; Norby, 2009; Ma et al., 2005). Por fim, em todos os padrões de DRX foram observados picos finos quando comparados aos de TiNT, atribuídos à presença de anatase remanescente da síntese, que mesmo em baixas concentrações é observado dada sua alta cristalinidade frente à TiNT.

Figura 13 – Difratomogramas de raios X experimentais de TiNT e suas modificações, teóricos dos materiais modificadores possivelmente presentes na matriz de TiNT



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Na Figura 13A também são mostrados padrões de DRX de TiNT modificado. Foi verificado que para todas as sínteses tanto os picos referentes à TiNT como à TiO₂ foram deslocados, o último apresentando ainda tendência de alargamento, sugerindo então sucesso nas modificações com AgNP e/ou Cu_xONP. É digno de nota que o pico principal de TiNT, correspondente à espaçamento $d = 9,28 \text{ \AA}$ (Kitano et al., 2013; Morgan et al., 2010), em todas as modificações se deslocou para menores valores de 2θ (ver APÊNDICE C), com exceção da

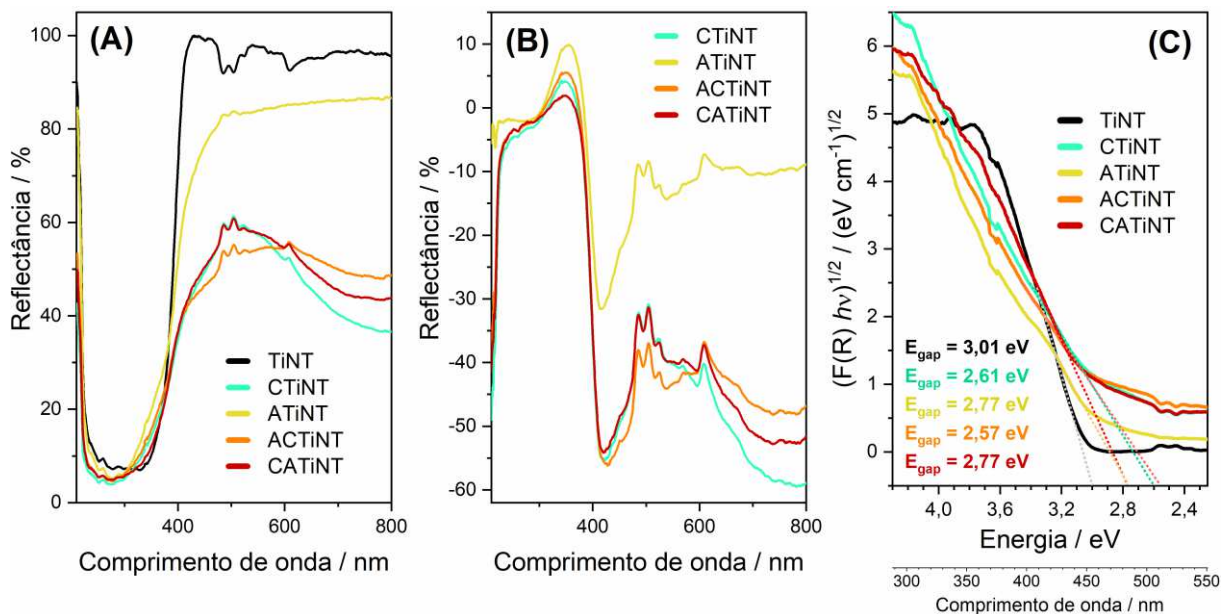
sutil diminuição para CATiNT, indicando aumento do espaçamento interlamelar decorrente da provável inserção das NP entre as lamelas. Tanto para ATiNT como nas conjuntas à cobre, ACTiNT/CATiNT, perfil de difração alargado referente à prata metálica foram observados em cerca de 38 e 44°, atribuídas aos planos cristalinos (111) e (200). Com relação à modificação com espécies de cobre, o perfil de difração sugere presença de CuO em CTiNT, de acordo com os perfis alargados observados em cerca de 32 e 39°, relacionados aos planos (110) e (111)/(200), enquanto para ACTiNT/CATiNT também foram verificados picos de Cu₂O próximos a 36 e 41°, referentes à difração por planos (111) e (200). A diferença nas intensidades e na forma dos picos de Ag e Cu_xO entre o ACTiNT e o CATiNT indica que a ordem de deposição dos nanomateriais influencia sutilmente a cristalinidade e a distribuição das fases metálicas e de óxido de cobre na superfície dos nanotubos de titanato.

Ainda com relação a essas duas sínteses ternárias, como também para alguns picos novos são observados, mas nenhum deles pode ser relacionado aos materiais modificadores ou ao material precursor da síntese dos nanotubos: cerca de 18; 27,5; 28°, os dois últimos também sendo observados para TiNT e ACTiNT. Méndez-Galván e colaboradores apresentam perfil de difração contendo pico próximo ao primeiro citado, que para eles seria relacionado a um material onde ocorreu a troca $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ completa, isto é, nanotubos de ácido trititânico (Méndez-Galván et al., 2021). A literatura frequentemente reporta a possibilidade de coexistência de $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com outras espécies lamelares como $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, e $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (Bavykin et al., 2010; Gajović et al., 2009; Kitano et al., 2013), hidratadas ou não, cujas estruturas cristalinas são distintas de TiNT, podendo então estar relacionadas aos picos observados, gerados por protonação adicional de TiNT durante as modificações com AgNP e Cu_xONP simultaneamente.

A Figura 14A apresenta os espectros de reflectância difusa UV-VIS de TiNT, e suas modificações, enquanto a Figura 14B mostra a subtração dos espectros de materiais modificados com a relação ao de TiNT puro. No espectro de TiNT inalterado, foi observada forte absorção na região do UV, que diminui desde 350 nm e se estende até seu máximo de reflectância próximo à 425 nm. Isto é, o material absorve, mesmo que fracamente, na região do visível. Adicionalmente, o material apresenta ainda algumas transições eletrônicas de baixa intensidade na região entre 500 e 700 nm, todas com reflectância superior à 90%. Nas modificações com AgNP ou Cu_xONP, como melhor evidenciado nos espectros de subtração, forte banda de absorção é verificada na região entre 400 e 480 nm que, no caso de CTiNT, corresponde à presença de nanopartículas de cobre metálico ainda não oxidadas (De Carvalho

et al., 2013). Considerando ainda a presença de AgNP ou CuNP, as bandas observadas na região citada se apresentam ainda deslocadas e alargadas, em decorrência da própria interação com TiNT e dos altos valores de índice de refração de SC à base de titânio (Tunc et al., 2010), ou ainda de estado de agregação das AgNP durante a modificação. Além disso, para CTiNT ainda é observada banda forte e alargada em região acima de 600 nm, reportado para a rápida oxidação das nanopartículas de cobre metálico à CuO, que confere cor esverdeada ao material.

Figura 14 – (A) Espectros de reflectância difusa de TiNT e suas modificações, e a (B) subtração de espectros de materiais modificados com relação à TiNT puro. (C) Análise de Kubelka-Munk para TiNT e suas modificações, e estimativa de E_{gap}



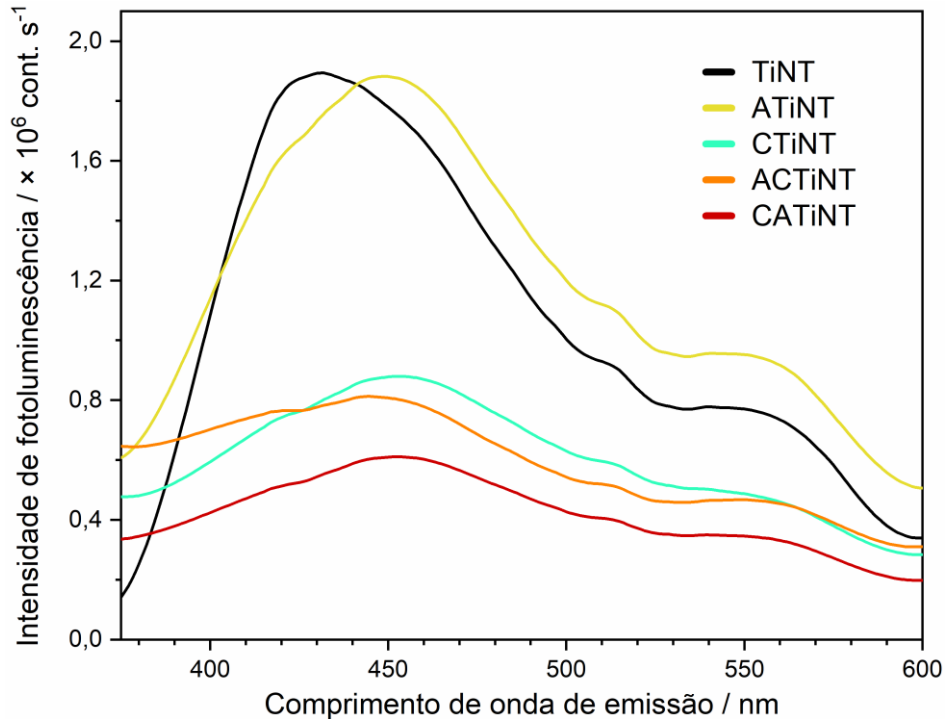
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para todas as modificações simultâneas com prata e espécies de óxido de cobre são observados ambos os perfis de absorção característicos destes dois materiais, mas com maiores semelhanças ao espectro de reflectância de CTiNT, adicionalmente à forte absorção de fótons na região visível do espectro. Invertendo-se a ordem de modificação, ou seja, comparando-se os espectros de ACTiNT e CATiNT, o material utilizado como segundo modificador parece prevalecer no espectro do material, estando de acordo com o princípio da técnica de reflectância difusa, que fornece análise da intensidade de absorção e reflexão (ou retroespalhamento) de luz na superfície dos materiais (Gal et al., 1999; Makuła; Pacia; Macyk, 2018). Tal resultado sugere ainda que a interação com o primeiro material modificador seja mais forte com o SC base.

A Figura 14C mostra a análise de Kubelka-Munk para os diferentes materiais, calculado a partir dos dados de reflectância e utilizada no cálculo da E_{gap} , parâmetro essencial em processos fotocatalíticos. Extrapolando-se o espectro de Kubelka-Munk até o eixo -x, método de obtenção do valor de E_{gap} , foi obtido valor de cerca de 3,0 eV (cerca de 413 nm). Na literatura são comumente reportados valores de E_{gap} para TiNT próximos ao óxido anatase, de 3,2–3,3 eV (Ferreira et al., 2013; Sandoval; Hernández-Ventura; Klimova, 2017), mas podendo variar, por exemplo, com a sua modificação com diversos metais de transição (Méndez-Galván et al., 2021). Valores inferiores de E_{gap} foram obtidos para modificações de TiNT isolada ou primeiramente com Cu_xONP , cujos valores foram de 2,61 e 2,57 eV para CTiNT e ACTiNT, respectivamente. Para os outros dois materiais restantes, ATiNT e CATiNT, o valor estimado de E_{gap} de energia foi de 2,77 eV. Tais resultados confirmam que as modificações foram eficientes na diminuição da energia necessária para a ativação do material, possibilitando seu uso com fonte de energia menos energéticas, e conseqüente concordância com princípios de química ambiental.

A Figura 15 apresenta espectros de emissão de fotoluminescência de TiNT e suas modificações, todos excitados em comprimento de onda de 325 nm. Para TiNT é observada uma banda principal de grande intensidade, entre 375 e 500 nm, e duas de menos intensas presentes na forma de ombros, próximas a 510 e 550 nm. Na literatura é reportado que este material comumente apresenta uma emissão de fotoluminescência forte na região do verde, em decorrência recombinação radiativa de $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ através de níveis interbanda gerados por vacância de oxigênio (V_O) rasas (próximas ao mínimo da BC) na estrutura (Marques et al., 2017; Mostafa et al., 2016). No entanto, essa emissão pode ser deslocada para a região do azul com a interação dos íons Na^+ e formação de complexos emissivos $[\text{Na}^+-\text{V}_\text{O}]$ (também observada para outros cátions), sendo essa a principal atribuição para a banda principal observada abaixo de 500 nm. Tal emissão pode estar relacionada ainda a defeitos de curvatura dos tubos e presença de grupos hidroxila, que já eram esperadas, na superfície do material (Jang et al., 2006; Marques et al., 2017). A banda observada em 510 nm pode estar relacionada à emissão via V_O livres, mantendo sua emissão característica, enquanto a última banda citada é relacionada em literatura à emissão por TiO_2 por recombinação de pares $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ auto-aprisionados (EEA) por acoplamento elétron-fônon (Kato; Takahashi; Sugawa, 2022; Yoo et al., 2014) somada à fosforescência por domínios $\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$ em centros $[\text{TiO}_4]$ (Li et al., 2023).

Figura 15 – Espectros de fotoluminescência de TiNT e suas modificações; $\lambda_{exc} = 325$ nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Considerando agora os espectros de fotoluminescência dos materiais modificados, também apresentados na Figura 15, alterações consideráveis no perfil espectral foram observadas. Para ATiNT o máximo da banda principal se desloca de 431 para 443 nm, efeito geralmente explicado através de processos de transferência de carga SC–NP, o que despopula o estado emissor original e popula estados menos energéticos como os de interface (diferentes dos estados próprios de TiNT) ou V_O mais profundas, gerando então novo caminho para recombinação dos éxcitons fotogerados (Yin et al., 2013). No caso dos materiais modificados com Cu_xONP , grande queda de intensidade foi verificada, principalmente para CATiNT. É discutido em literatura que materiais à base de Ti como TiNT, e à base de cobre como Cu_xO e Cu_2O , são SC do tipo n e p, respectivamente (Lima et al., 2021), sendo possível então a formação de heteroestruturas tipo p-n similar à mostrada na Figura 1D. Neste caso, após interação e equilíbrio entre os materiais (na presença ou não de AgNP), a diminuição de intensidade de fotoluminescência pode ser entendida a desativação do estado excitado de TiNT por Cu_xO , onde o último atua como o chamado sumidouro de *hot* elétrons, dissipando a energia de forma predominantemente não-radiativa. Tal observação ainda pode, e deve, ser interpretada como um aumento na eficiência de separação e consequente aumento do tempo de vida dos

portadores de carga fotogerados, resultado muito importante visando-se aplicações fotocatalíticas (Nguyen; Cai; Grimes, 2016; Xu et al., 2019). Adicionalmente às interpretações discutidas, é importante ressaltar que ambos os nanomateriais foram sintetizados na superfície dos TiNT, se nucleando preferencialmente em defeitos superficiais dos nanotubos, regiões geralmente consideradas emissoras de fotoluminescência. Com isso, a supressão, ou pelo menos modificação do estado emissor, pelos diferentes modificadores, já era esperada.

4.2 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO DOS POP

Nas seguintes subseções serão apresentados os resultados referentes à aplicação dos catalisadores fabricados na fotodegradação de POP distintos.

4.2.1 Análise crítica de metodologias de monitoramento de reações de degradação

O ramo da fotocatalise heterogênea tem se consolidado no século XXI como uma tecnologia fundamental para a remoção de poluentes nas mais diversas matrizes aquosas, fazendo ótimo proveito de sua capacidade em converter a energia luminosa na geração de espécies reativas que degradam compostos tóxicos (Chakravorty; Roy, 2024; Gadhi; Mahar; Bonelli, 2020; Mishra; Sundaram, 2024). Contudo, apesar de décadas de pesquisa intensiva, sua aplicação prática ainda enfrenta alguns obstáculos significativos (Rengifo-Herrera; Pulgarin, 2024), tanto limitando as próprias reações fotocatalisadas em si como no monitoramento analítico desses processos, particularmente quando se utiliza a espectroscopia de absorção UV-VIS, a técnica mais comum devido à sua simplicidade operacional e de interpretação de resultados, e seu baixo custo.

Embora seja uma ferramenta poderosa para o acompanhamento em tempo real da degradação, a espectroscopia UV-VIS possui limitações analíticas importantes, sendo a principal delas a sua baixa (ou falta de) seletividade, especialmente em sistemas multicomponente (Ríos-Reina; Azcarate, 2023). A técnica mede a absorbância total em uma determinada faixa de comprimentos de onda, mas não consegue distinguir entre o poluente original, seus intermediários de degradação e os produtos finais, considerando que todos absorvam na mesma região espectral. Isso leva a uma sobreposição espectral que impede a quantificação precisa de cada espécie individual sem métodos de separação prévia, como as

cromatografias. De fato, estudos em literatura frequentemente relatam e validam a necessidade de abordagens como o acoplamento da técnica espectrofotométrica com a análises quimiométricas (Moreira et al., 2022) ou a análise conjunta e complementar de seus resultados à técnicas de separação como cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas (Fan et al., 2009; Gozzi et al., 2017, 2018; Rayaroth et al., 2023) para se elucidar mecanismos de degradação, justamente para contornar essa limitação.

A limitação citada, de sobreposição espectral, se faz mais ainda importante no contexto do monitoramento de reações de degradação. Na grande maioria dos casos, os POA acabam proporcionando “apenas” a oxidação parcial do composto orgânico de partida, gerando então a partir dele diversas moléculas (não necessariamente estruturas menores) com estruturas químicas muito similares. Tal resultado é ainda mais crítico quando comparado a outras amostras complexas quaisquer, que pode ter em sua composição inúmeras moléculas, mas distintas entre si. Pensando-se em similaridade estrutural, têm-se que pensar principalmente na permanência de forma intacta do cromóforo inicial, a qual transição eletrônica comumente se monitora através de análises UV-VIS. Sua presença nos diversos intermediários e produtos causa interferência espectral ainda mais complexa do que outras amostras multicomponentes comuns. Ainda quanto à produtos de decomposição, temos que, em um processo fotocatalítico ideal, toda e qualquer molécula orgânica é inteiramente convertida em CO₂, H₂O e ânions inorgânicos (Chakravorty; Roy, 2024; Marques; Stumbo; Canela, 2017), processo este denominado mineralização. Neste caso há o problema inverso, a ausência de cromóforos detectáveis por espectrofotômetros de absorção convencionais (também não detectáveis por outras técnicas).

Por fim, provavelmente interferência mais importante, e mais relevada ou ignorada, têm-se a existência concomitante de processos de adsorção na superfície dos catalisadores, processo este que pode ou não ser crucial pensando no monitoramento por absorção dos compostos. Os processos (foto)catalíticos heterogêneos, como descrito na seção 1.1, dependem fortemente da interação (ou grande proximidade) do poluente com a superfície do material, seja em sistemas onde o catalisador se encontra imobilizado ou em suspensão. Esta dependência se estende tanto a reações diretas do composto com o catalisador como a reações com as espécies radicalares formadas, que tem curtos tempos de vida e conseqüentemente acabam não se distanciando da superfície. Dado contexto, a não dessorção das moléculas da superfície causa a interpretação equivocada de espectros de absorção, fazendo com que menos material seja detectado durante

o monitoramento da reação. Como citado pelo pesquisador Bunsho Ohtani, cinéticas eficientes de reação são confundidos com isotermas de adsorção (Ohtani, 2011).

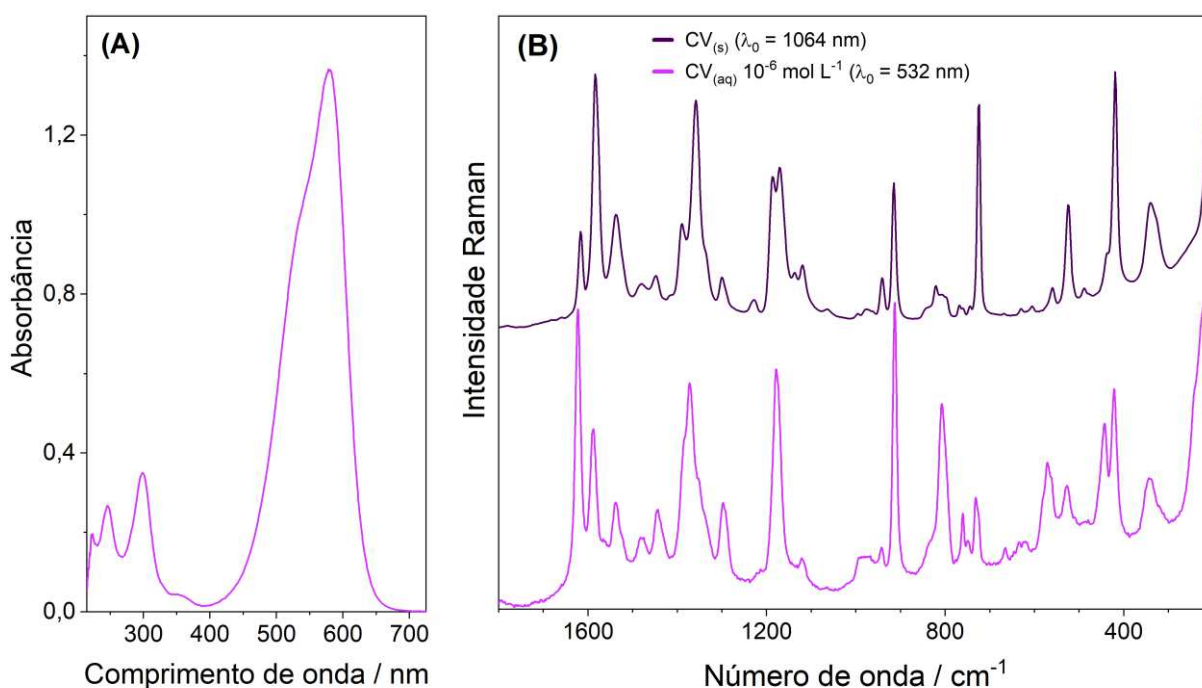
Tal interpretação errônea dos espectros eletrônicos tem se tornado cada vez mais relevante em literatura recente, visto que os mais variados catalisadores sintetizados se apresentam cada vez mais micro- ou nanoestruturados, e em alguns casos ainda altamente porosos, tornando ainda mais preocupante a interferência por adsorção em consequência do grande aumento de área superficial. Com esta situação, a degradação do poluente não é mensurável quantitativa ou qualitativamente, se os compostos não se desorverem do catalisador. Comumente em literatura são reportados falsos positivos por espectroscopia UV-VIS, que apenas “detectam a ausência” do composto, com quedas de sinal expressivas e nenhuma modificação de perfil espectral, o que literalmente indicariam mudanças estruturais nos compostos, isto é, sua degradação. As análises por espectroscopias UV-VIS, muitas vezes simples e práticas, necessitam de interpretação mais criteriosa.

4.2.2 Corante cristal violeta (CV)

A seguir na Figura 16 são mostrados os espectros característicos de CV, utilizados como caracterização inicial e padrões comparativos no monitoramento espectroscópico das reações de degradação descritas no decorrer desta seção. O espectro de absorção da Figura 16A tem como bandas principais na região entre 400 e 700 nm, com máximo de intensidade próxima à 590 nm (e ombro em cerca de 550 nm), sendo estas transições eletrônicas que conferem coloração característica violeta a soluções aquosas desta molécula, quando em condições inalteradas de pH. Adicionalmente, mas não menos importantes, algumas bandas de menor intensidade também são observadas na região do ultravioleta, próximas a 250, 300 e 350 nm. A Figura 16B apresenta os espectros Raman e SERRS (SERRS: análise SERS realizada em condições de ressonância entre a transição eletrônica e a radiação excitante), esses de acordo com diversos trabalhos em literatura que exploram a sua intensa atividade Raman/SERS. Sua interpretação e atribuição de bandas não será aqui discutida dada a imensidão de trabalhos em literatura científica que já o fizeram, sendo este um analito muito difundido e consolidado na área (Cañamares et al., 2008; Jeanmaire; Van Duyne, 1977; Kneipp et al., 1997; Meng et al., 2013). É importante ainda ressaltar que, dada condição de ressonância radiação-analito e sobreposição de dois fenômenos de intensificação, os espectros obtidos são ainda mais intensos

que os espectros SERS “convencionais” (ou fora de ressonância), o que pode ser vantajoso ou prejudicial no monitoramento SERS de reações, como será melhor discutido a seguir.

Figura 16 – (A) Espectro de absorção UV-VIS de solução aquosa de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e (B) espectros Raman de CV em fase sólida e SERRS em coloide de AgNP a concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

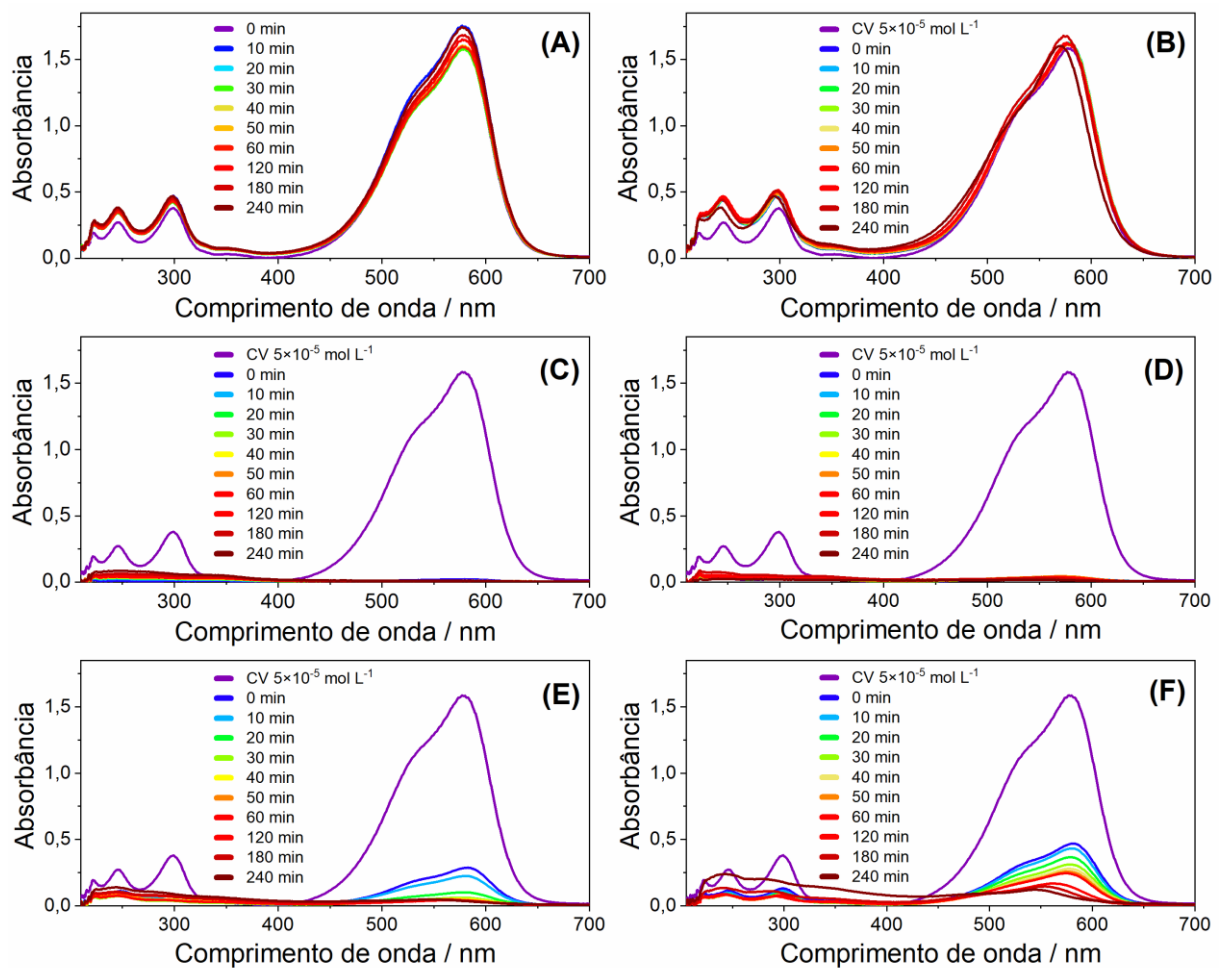


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O monitoramento UV-VIS da degradação de CV é apresentado na Figura 17 (para estruturas químicas de subprodutos, ver Figura 26). Como facilmente observado na Figura 17A, a radiação visível utilizada não mostrou grande eficiência na remoção deste corante dentro do tempo avaliado. Para reação com catalisador TiNT irradiado por VIS, nenhuma queda expressiva da absorbância da banda característica do composto foi verificada, apesar de um deslocamento perto de 10 nm no máximo da banda, o que sugere princípio de degradação de CV. No entanto, quando utilizado algum dos quatro materiais modificados isolada ou simultaneamente com AgNP ou Cu_xONP , grande queda de sinal já foi observada após apenas 30 minutos de agitação sem presença de radiação, isto é, uma forte adsorção do corante. Tal resultado pode ser explicado tanto pelo aumento de área superficial do sistema, com a

introdução das NP, como pela afinidade do corante com as espécies constituintes destes nanomateriais, com a possível interação do grupo amino de sua estrutura com Ag ou Cu.

Figura 17 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da adsorção e degradação de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise visível, e por fotocatalise visível (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT

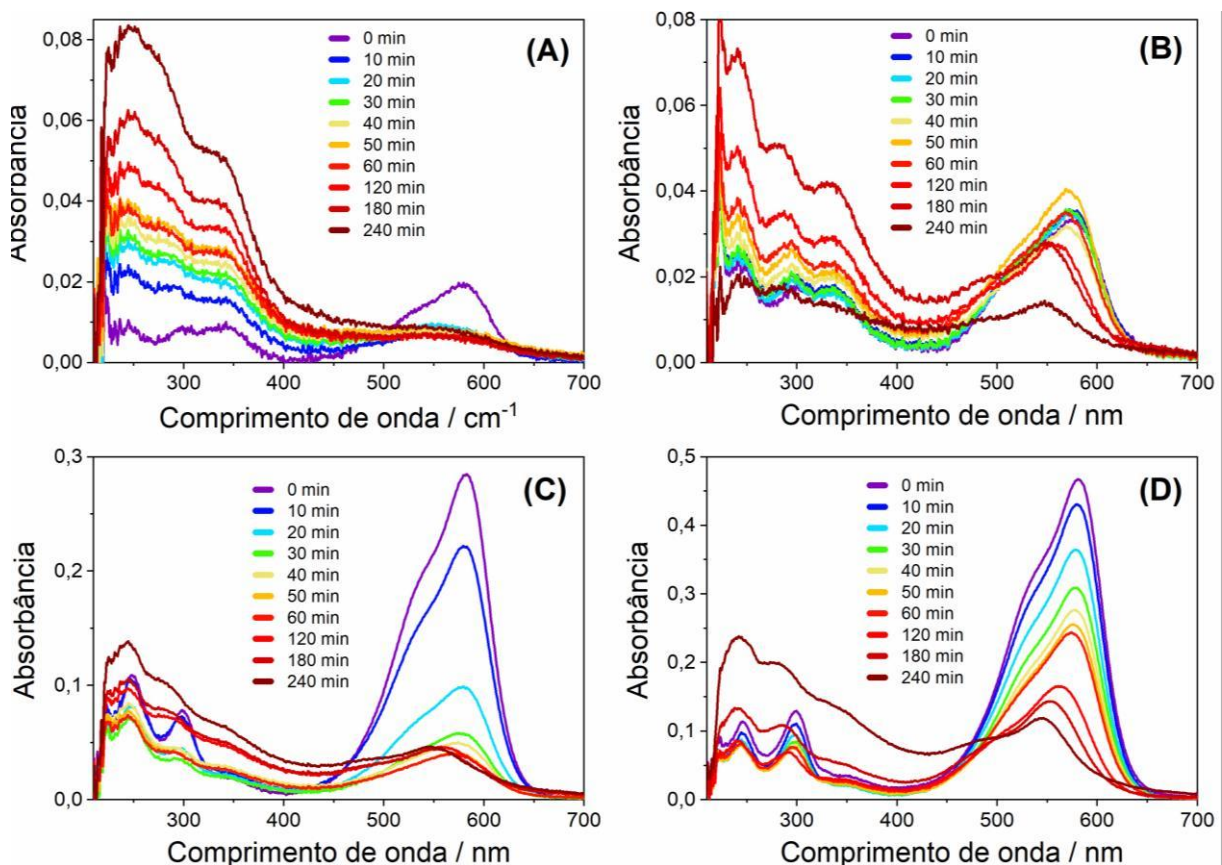


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Mesmo com a forte interferência da adsorção, principalmente nos sistemas ATiNT/VIS e CTiNT/VIS, ainda assim foi possível se observar a degradação de CV, como apresentado na Figura 18, ampliação dos espectros da Figura 17. De acordo com estes dados, sistema ATiNT/VIS parece ser o mais eficiente para a remoção (adsorção + degradação) de CV visto que, após início da irradiação, as bandas características do composto na região do visível já não

são mais observadas, enquanto novas bandas emergem na região do ultravioleta de acordo com o tempo de reação. Para os demais experimentos, principalmente os que fizeram uso dos materiais ternários ACTiNT e CATiNT, a cinética da reação é visivelmente mais lenta, apesar de apresentar informações espectrais semelhantes como a queda e o deslocamento para maior energia das bandas no VIS e a emergência de bandas no UV. A última informação citada, e mais importante, sugere a fragmentação do corante em espécies menores, com sistemas conjugados mais curtos.

Figura 18 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação fotocatalítica visível de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ considerando apenas materiais modificados: (A) ATiNT, (B) CTiNT, (C) ACTiNT, e (D) CATiNT. Ampliação dos espectros referentes a Figura 17C–F



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

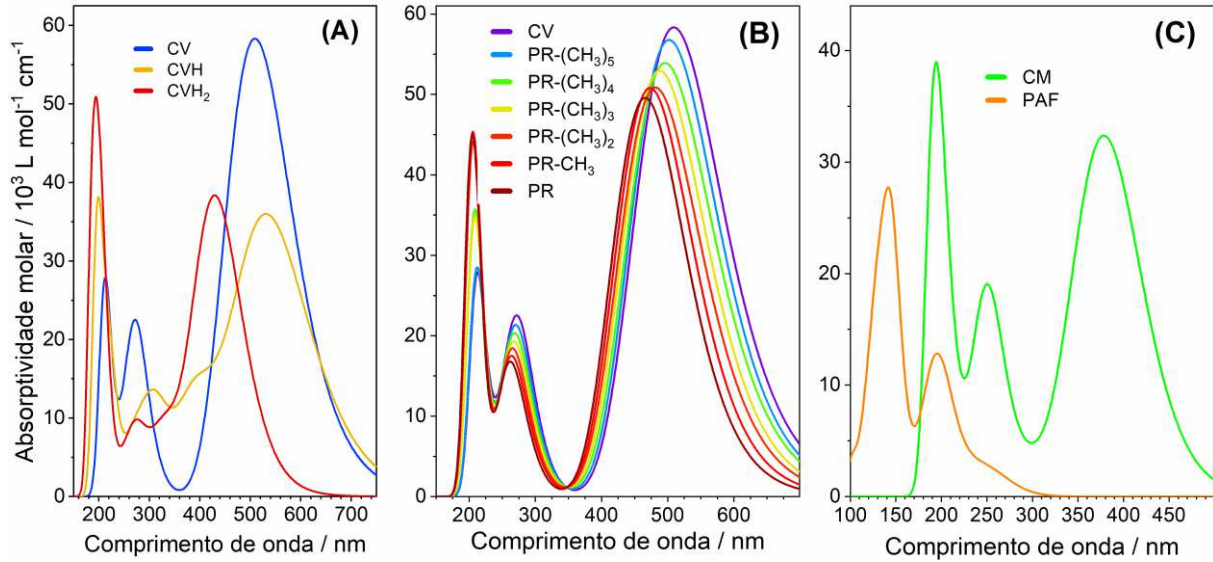
A Figura 19 apresenta espectros eletrônicos simulados de compostos referentes a rotas de degradação ou mudanças estruturais de CV, estas relacionadas a modificações observadas

na Figura 18. O processo de acidificação do meio é reportado por Ali e colaboradores (Ali; Shehata; Ramadan, 2016) como muito influente no espectro de absorção do corante devido à sua protonação, o que pode ser gerado pelo próprio processo fotocatalítico (Equação 12):



Já o processo de N-desmetilação, e formação de derivados de pararosanilina (PR; [4-[bis(4-aminofenil)metilideno]-1-ciclohexa-2,5-dienilideno]azânio), caminho de degradação mais comum de CV, também é frequentemente reportado como causador de tal deslocamento hipsocrômico (Fan et al., 2009). Os espectros simulados destas duas rotas, mostrados nas Figuras 19A e B, evidenciam que a formação de espécie diprotonada de CV (CVH₂) e a N-desmetilação da maioria dos grupos metil são as principais responsáveis pelo deslocamento verificado na banda na região do visível, enquanto espécie monoprotonada ou grau mais baixo de desmetilação provocam modificações menos expressivas, ou até contrária ao perfil observado experimentalmente (como é o caso de CVH). Com relação às modificações na região UV do espectro, ambas as rotas também podem justificá-las, adicionalmente à existência de uma terceira rota, com a quebra parcial do sistema cromóforo e formação de derivados de um e dois anéis. Os espectros destes dois novos subprodutos, derivados da cetona de Michler (CM; (bis[4-(*N,N*-dimetilamino)phenil] metanona) e de *p*-(*N,N'*-dimetil)aminofenol (PAF), mostrados na Figura 19C, também evidenciam alterações espectrais consideráveis com relação à CV. Novas bandas são observadas na região do ultravioleta, enquanto a banda principal na região do visível sofre o deslocamento mais relevantes dentre todos os subprodutos, neste caso, relativa à CM (que herda a maior parte do cromóforo de CV).

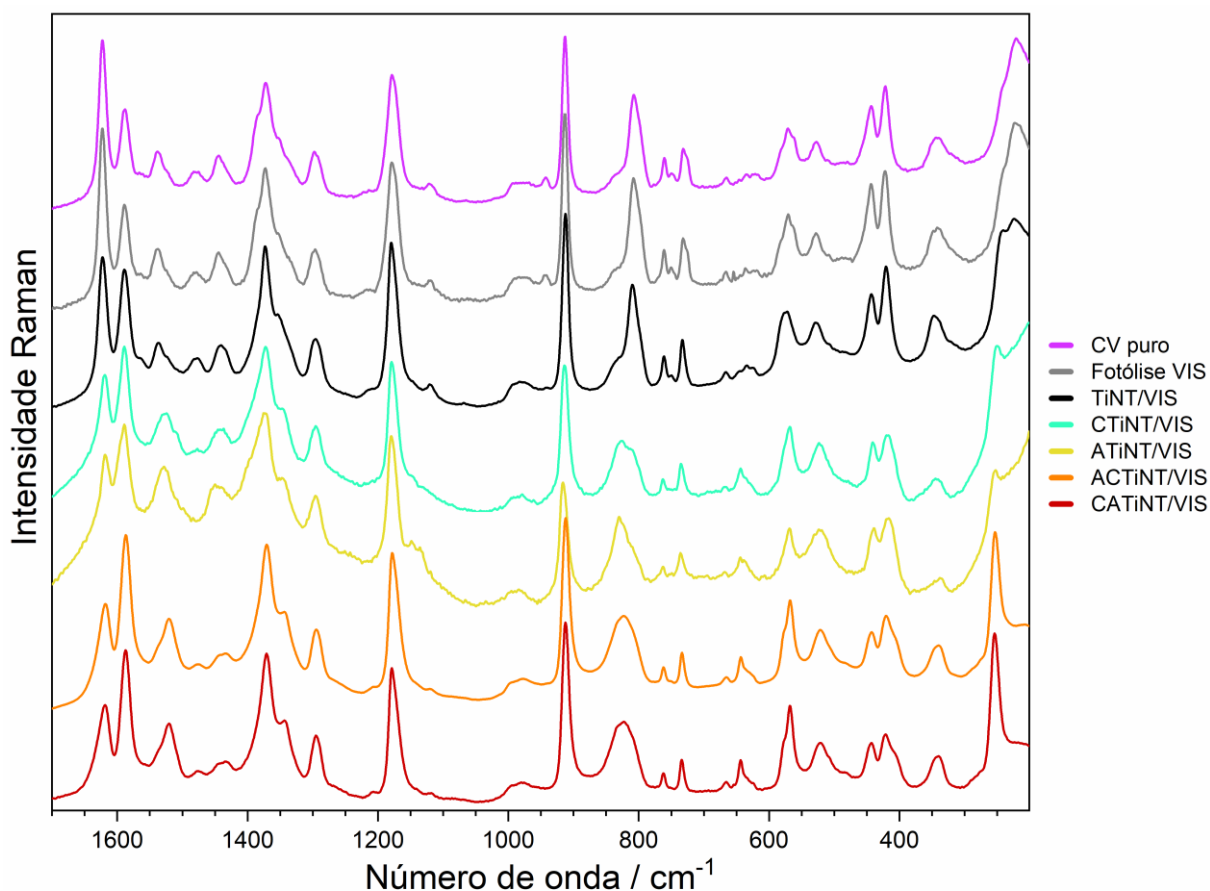
Figura 19 – Espectros eletrônicos simulados de (A) CV e suas formas mono- (CVH) e diprotonadas (CVH₂), e de seus subprodutos após (B) N-desmetilação e (C) quebra parcial do sistema cromóforo



Fonte: Adaptado de Oliveira e Sant'Ana (2024).

A Figura 20 apresenta a análise SERRS da degradação de CV pelos diferentes catalisadores após o final de cada reação. De acordo com os espectros SERRS finais, os diferentes sistemas parecem não favorecer caminhos de degradação diferentes para CV, dadas as diversas semelhanças espectrais, com exceção do experimento de fotólise visível cujo perfil espectral se mostrou praticamente idêntico ao espectro do POP puro. As modificações ao longo dos espectros se mostraram, em sua maioria, muito sutis, o que pode ser explicado pela intensa atividade SERRS de CV já reportada em literatura, que proporciona detecção em regimes de molécula única (Cañameres et al., 2008; Kneipp et al., 1997), ou seja, mesmo em baixas concentrações se sobrepõe e mascara o sinal SERS dos subprodutos. As possíveis reações ocorridas e subprodutos gerados durante os experimentos serão melhor discutidos a seguir.

Figura 20 – Espectros SERRS de CV puro à 10^{-6} mol L⁻¹, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532$ nm

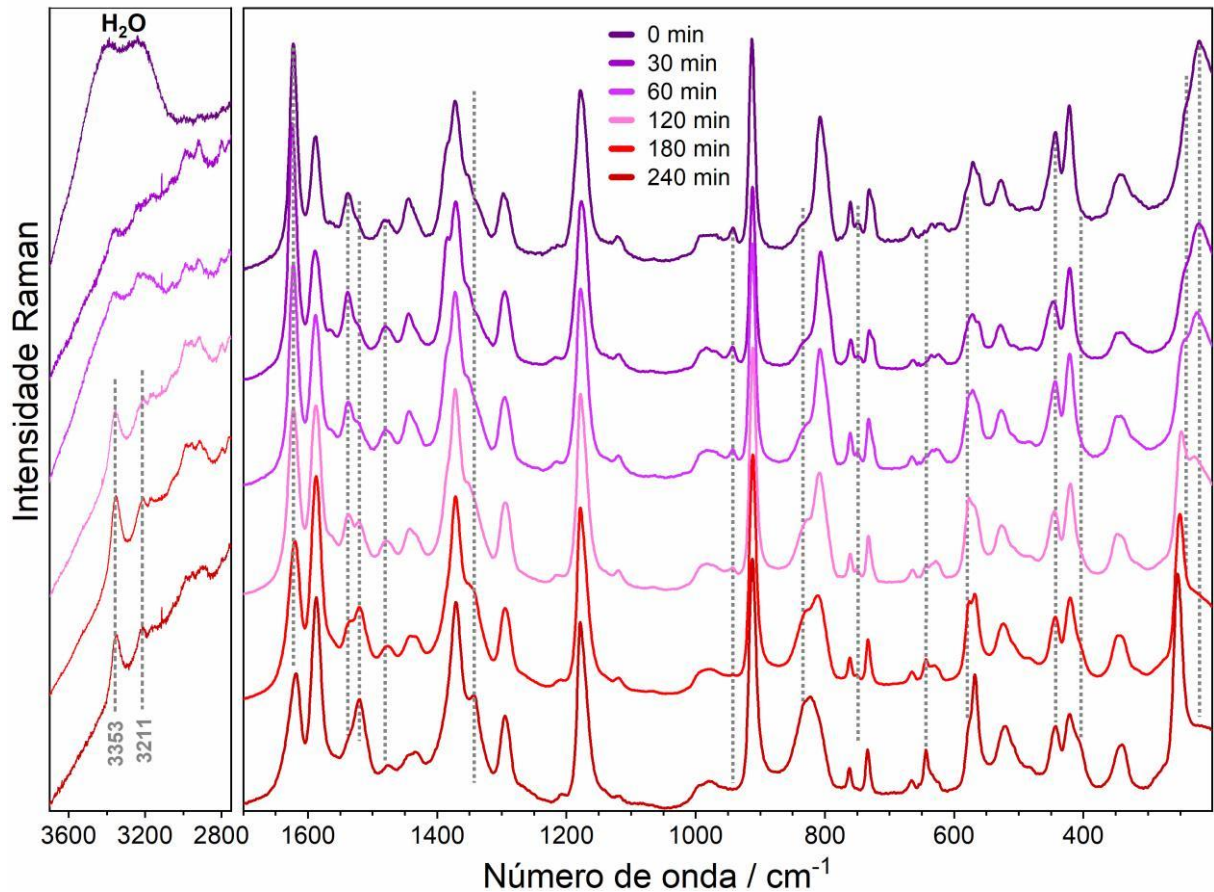


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 21 apresenta o monitoramento SERS da degradação do corante em sistema CATiNT/VIS, cujo monitoramento UV-VIS apresentou cinética mais lenta e monótona (ver Figura 17), enquanto a Tabela 2 sumariza as modificações espectrais observadas e suas respectivas atribuições, de acordo com o mesmo o sistema utilizado como exemplo, dada semelhança espectral de todos os resultados de degradação de CV (ver Figura 20). O espectro SERRS de CV puro, anterior ao início da reação, apresenta sua banda de maior intensidade na região de baixa frequência, geralmente atribuída à interação metal-ligante (de Oliveira; Sant'Ana, 2024; Rubim et al., 2008). A banda em 221 cm^{-1} e o ombro observado em cerca de 240 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos da ligação entre Ag e os elétrons π do grupo fenil (próxima a coordenação tipo η^6) e nitrogênio do grupo amino, respectivamente (Shi et al., 2023), sugerindo geometria de adsorção bidentada por estes grupos e orientação próxima a paralela à superfície. Durante o monitoramento as bandas nesta região mudam fortemente,

observando-se apenas uma única banda estreita e intensa em 254 cm^{-1} após 240 minutos, indicativo de maior homogeneidade com relação a geometrias de adsorção. Tal banda pode ainda ser atribuída à ligação Ag–N, mas agora de grupo amino não substituído decorrente de N-desmetilação da estrutura (Cesaratto; Lombardi; Leona, 2017), subproduto de reação já reportado em literatura para a decomposição de CV. Este resultado é ainda corroborado pela observação de duas novas bandas em 3353 e 3211 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico de grupos -NH_2 de derivados de PR.

Figura 21 – Monitoramento por espectroscopia SERRS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de CV a $5,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ em sistema CATiNT/VIS. $\lambda_0 = 532\text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 2 – Tentativa de atribuição das bandas SERRS de CV puro e ao espectro SERS referente à fotodegradação pelo sistema CATiNT/VIS após 240 minutos

Número de onda / cm^{-1}		Atribuição
0 min	240 min	
–	3353	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{PR}}$
–	3211	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{PR}}$
1622 F	1618 m	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
1588 m	1587 F	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
1538 f	1538 mf/o	$\nu(\text{C}_{\text{anel}}\text{N}) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1522 mf/o	1520 f	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{N})$
1479 f	1476 mf	$\nu(\text{C}_{\text{anel}}\text{N}) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1444 f	1446 mf	$\nu(\text{C}_{\text{anel}}\text{N}) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1372 F	1371 F	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CC})_{\text{anel}} + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}_{\text{anel}}\text{N})$
1351 f/o	–	$\delta(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CH})$
–	1343 m	$\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{N})_{\text{PR}} + \delta(\text{CCC})_{\text{anel.PR}} + \delta(\text{CH})_{\text{PR}} + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}})_{\text{PR}}$
1298 f	1296 f	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CC})_{\text{anel}} + \delta(\text{CH})$
1222 mf	1207 mf	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
1178 F	1178 F	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CH})$
1122 mf	1119 mf	$\delta(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \nu(\text{CN})$
942 mf	–	$\rho(\text{CH}_3) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
913 mF	912 mF	$\delta(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \nu(\text{CC})_{\text{re.anel}}$
838 mf/o	834/822 f	$\delta(\text{CCC})_{\text{anel.PR}}$
807 m	807 f	$\gamma(\text{CH})_{\text{anel}}$
760 f	762 f	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \nu(\text{CN})$
749 mf	–	$\delta(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}}) + \nu(\text{CN})$
732 f	734 f	$\nu_{\text{s}}(\text{CNC})$
665 mf	666 mf	$\delta(\text{CC}) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}})$
–	644 f	$\delta(\text{CC})_{\text{PR}}$
582 f/o	578 f/o	–
571 f	568 m	$\gamma(\text{CC}) + \delta(\text{CN}) + \gamma(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}})$
562 f/o	–	–
528 f	520 f	$\delta_{\text{as}}(\text{CNC})$
443 f	443 f	$\delta(\text{CNC}) + \delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}})$

422 m	421 f	$\delta(\text{CNC}) + \delta(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}})$
–	403 f/o	$\delta(\text{CNH})_{\text{PR}}$
242 F/o	256 F	$\nu(\text{AgN})$
221 mF	–	$\nu(\text{Ag}-\eta^{\circ}_{\text{anel}})$

^a Atribuídas com o auxílio das referências: Cañamares et al., 2008; Cesaratto; Lombardi; Leona, 2017; Harraz et al., 2015; Meng et al., 2013

v: vibração do tipo estiramento; ν_s : vibração do tipo estiramento simétrico; ν_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mf: intensidade muito fraca; f: intensidade fraca; me: intensidade média; F: intensidade forte; mF: intensidade muito forte; o: banda ombro; re.anel: modo de respiração do anel fenil; $\eta^{\circ}_{\text{anel}}$: descrição da coordenação pelo orbitais π do grupo fenil; nomenclatura seguindo o conceito de hapticidade

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

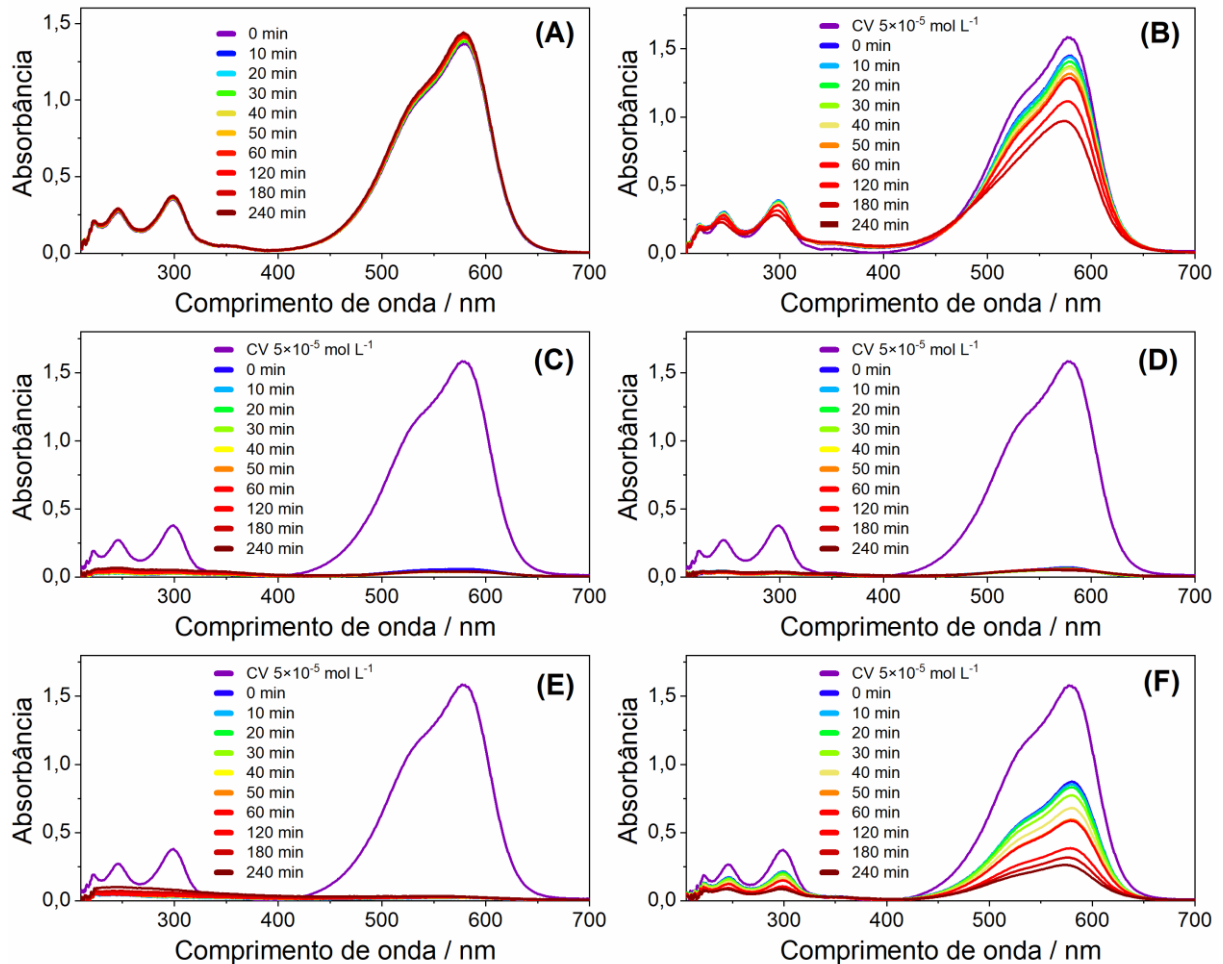
Outras informações relevantes para o mecanismo envolvido podem ser observadas, como a evidente inversão da intensidade das bandas na região de 1600 cm^{-1} , ambas atribuídas à $\nu(\text{CC})$ do grupo fenil, que tem como atribuição tanto a modificação de substituintes deste grupo por meio de reações como hidroxilação do anel e a N-desmetilação, ou ainda o equilíbrio com espécies de CV com grupos dimetilamino protonados ($\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$) (Jia; Dong, 2014). A formação de derivados de PR pode ser inferida ainda com o aparecimento de bandas exclusivas de PR em 1343 e 644 cm^{-1} e de banda ombro em 403 cm^{-1} , mas também pode a partir de diversas outras modificações como, por exemplo, mudanças de intensidade e deslocamentos de bandas originalmente em 1538 , 1482 , 1222 , 942 , 749 e 644 cm^{-1} , como bem ilustrado por Cesaratto e colaboradores em análises SERS do fotoenvelhecimento de CV em pinturas (Cesaratto; Lombardi; Leona, 2017).

As bandas em 443 e 422 cm^{-1} , além de atribuídas à vibração $\delta(\text{CNC})_{\text{CV}}$, que perdem intensidade relativa durante as reações, podem ainda ser relacionadas à deformação $\delta(\text{C}_{\text{anel}}\text{CC}_{\text{anel}})$, possível indicativo de reação envolvendo este conjunto de átomos. Tal fração molecular é citada em literatura como susceptível a reações tanto de oxidação, com a formação do derivado trifenilcarbinol (ou trifenilmetanol), ou redução, com a formação de leuco cristal violeta (Chen et al., 2008). No primeiro caso, a formação do álcool é a reação inicial para a

oxidação do carbono metínico que conecta os anéis, e posterior formação do principal subproduto de CV, CM (Fan et al., 2009; Favaro et al., 2012; Zago et al., 2022). Outras bandas relacionadas a esta fração molecular sofrem alterações durante a reação, como é o caso das bandas em 1297, 760, 749 e 571 cm^{-1} , reforçando modificações neste ponto da estrutura. Tal caminho de reação pode explicar o surgimento de bandas no ultravioleta nos espectros da Figura 18, com a quebra do sistema cromofórico e formação de derivados contendo um e dois anéis (MK e um derivado fenólico), espécies com excitação em menores comprimentos de onda. No entanto, por espectroscopia SERS, só foram possíveis inferências indiretas deste subproduto.

A Figura 22 apresenta os monitoramentos UV-VIS da degradação de CV utilizando-se agora radiação ultravioleta e visível combinadas (UV+VIS) na ativação dos diferentes catalisadores e fotólise. No experimento de fotólise novamente não foi verificada degradação do composto pela nova fonte de radiação, que por sua vez, causou um ligeiro aumento em absorbância no espectro como um todo. Diferente da ativação por radiação VIS, neste caso o material sem modificações (Figura 22B) mostrou certa eficiência fotocatalítica na remoção do POP, que pode ser neste caso atribuído à degradação visto que o respectivo experimento sem o uso de radiação UV (ver Figura 17B) não apresentou remoção por adsorção. Comparando-se o espectro de emissão da lâmpada UV+VIS utilizada (Figura 5B) e o espectro de reflectância difusa (Figura 14A) e de emissão de fotoluminescência (Figura 15) de TiNT puro nota-se que há sobreposição de bandas, com isso, a fonte de radiação empregada tem energia suficiente para excitar o material, mesmo que parcialmente e não em comprimentos de onda ótimos.

Figura 22 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da adsorção e degradação de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise UV+VIS, e por fotocatalise UV+VIS empregando-se (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT

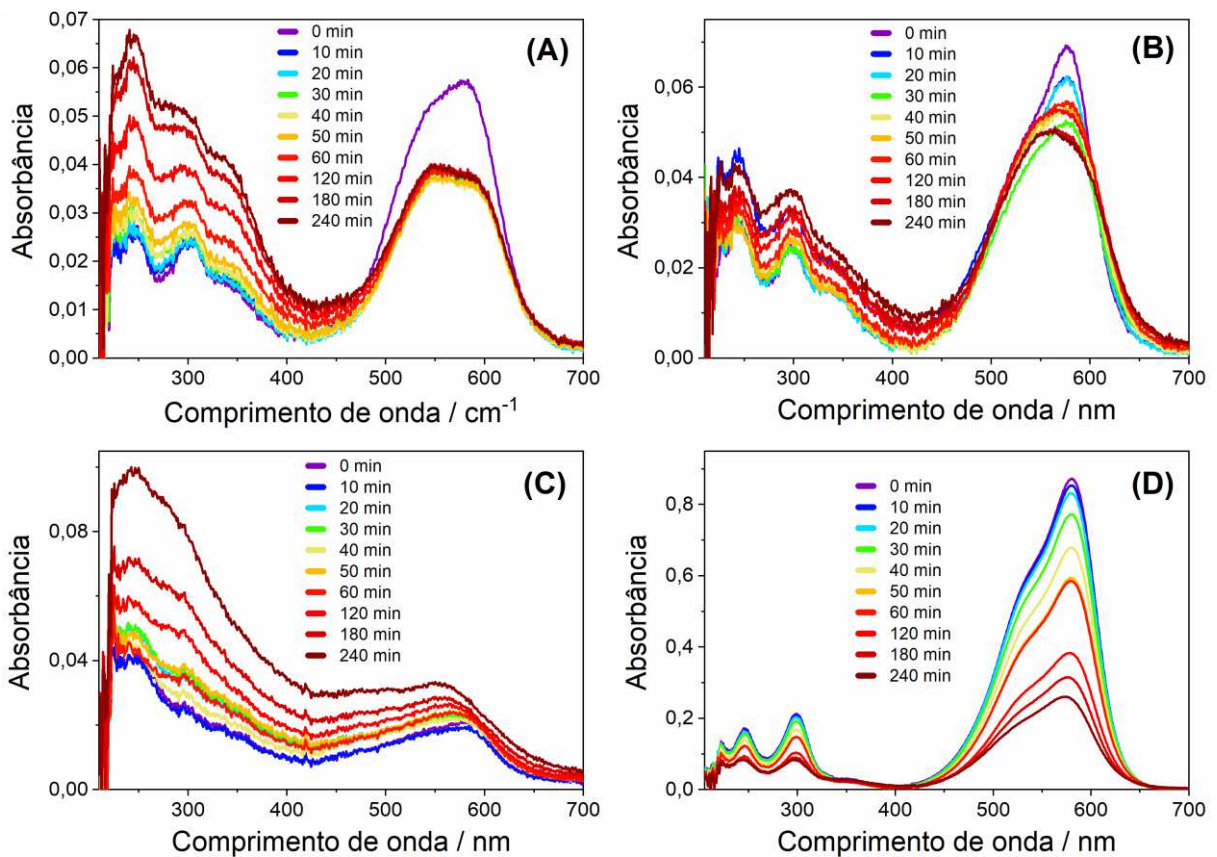


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As reações de degradação empregando as versões modificadas de TiNT e irradiadas por UV+VIS, como evidente na Figura 22C–F, também sofreram com a competição pela adsorção de CV nos diferentes materiais, apesar de menos expressivo em sistema CATiNT/UV+VIS. Similar ao primeiro sistema catalítico, dada a interferência observada, a mudança de perfil espectral foi analisada por ampliação dos espectros, como destacado na Figura 23. Como verificado, mudanças consideráveis na banda principal de CV na região do visível ocorreram, seja deslocamento ou queda de intensidade. Para os casos do uso de ATiNT e CTiNT, a banda de absorção principal na região do visível sofreu as principais alterações, apresentando perfil diferente de qualquer outro espectro observado durante o trabalho, o que sugere formação de

produtos diferentes nestes sistemas. Grande aumento de sinal foi observado novamente na região ultravioleta dos espectros, com exceção de sistema CATiNT/UV+VIS, onde a cinética tanto de adsorção como de reação foi bem mais lenta quando comparado aos demais experimentos. De modo geral, os experimentos utilizando radiação visível combinada à ultravioleta demonstrou resultados qualitativos comparáveis ao uso de radiação VIS isolada, mas mais eficiente pensando-se na utilização do catalisador puro, que apresentou certa eficiência na remoção do corante no período de tempo empregado. Adicionalmente, apesar de ser o suficiente para ativar o material puro, tal radiação não foi suficiente para provocar a fotólise do POP, visto que a radiação adicional utilizada é dada em comprimentos de onda específicos, onde CV possui bandas de menor absorptividade (região entre 325 e 425 nm).

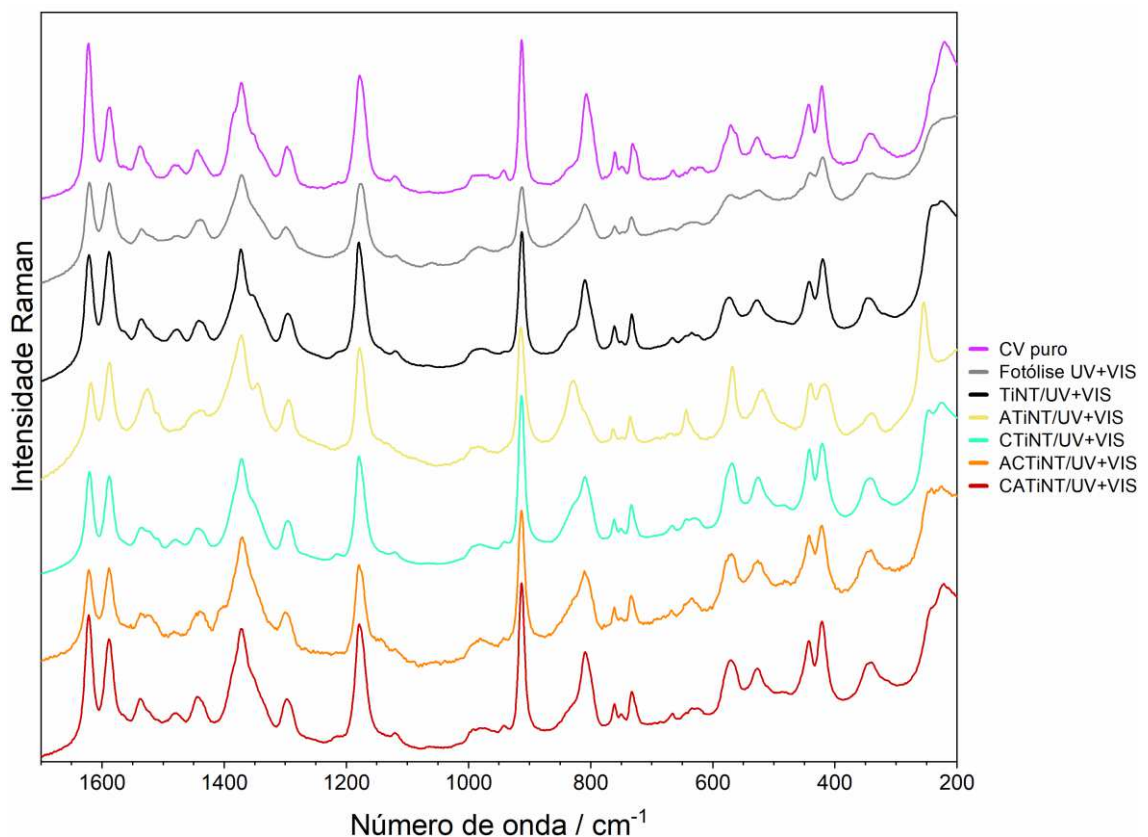
Figura 23 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação fotocatalítica visível de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ considerando apenas materiais modificados: (A) ATiNT, (B) CTiNT, (C) ACTiNT, e (D) CATiNT. Ampliação dos espectros referentes as Figura 22C–F



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 24 apresenta os espectros SERS finais para cada experimento de degradação de CV empregando-se radiação UV+VIS. Comparado ao monitoramento SERS da degradação ativada por luz VIS (ver Figura 20), os sistemas irradiados por UV+VIS apresentaram modificações do perfil espectral SERRS de CV menos expressivas, mas com tendências semelhantes, indicando formação de produtos similares. As informações espectrais principais que caracterizam a conversão de CV em PR, como a inversão de intensidade dos pares de bandas na região de 1600 e 400 cm^{-1} , e modificação do perfil de banda de interação metal-ligante na região de 200 cm^{-1} . Dentre os diferentes sistemas de fotodegradação, ATiNT/UV+VIS é o que pareceu ser mais eficiente na decomposição do corante, apresentando resultados compatíveis com os observados por espectroscopia SERRS na Figura 20. Adicionalmente, espectro final da reação em sistema fotocatalítico CATiNT/UV+VIS apresentou muitas similaridades espectrais ao composto puro, de acordo com a menor eficiência de remoção mostrada na Figura 22F.

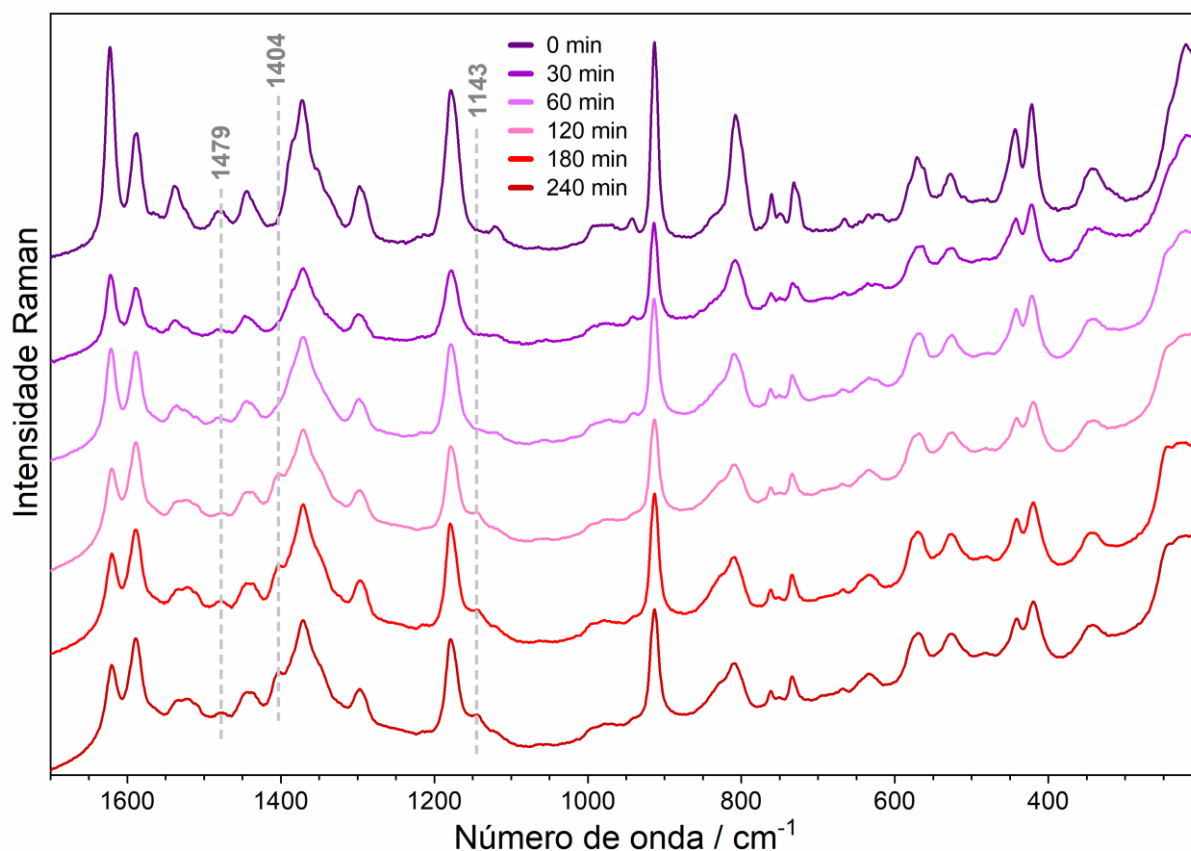
Figura 24 – Espectros SERRS de CV puro à 10^{-6} mol L^{-1} , e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz UV+VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532$ nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 25 apresenta o monitoramento temporal por espectroscopia SERS da degradação do corante em sistema ACTiNT/UV+VIS, cujos resultados apresentaram mudança sutil com relação aos demais. Novas bandas foram observadas em 1404 e 1143 cm^{-1} , cujas atribuições podem ser relacionadas a $\nu_s(\text{OCO})$ e $\delta(\text{NH})$ de um grupo específico de derivados, derivados de 4-aminobenzoato (PAB; ou sua forma protonada) (Liang; Engert; Kiefer, 1993), composto já reportado em literatura para a decomposição deste corante (Fan et al., 2009). Tal subproduto é inferido principalmente pela dificuldade de abertura de grupos aromáticos em POA (geralmente com oxidação parcial e formação de derivados fenólicos) (Xie et al., 2022), e a maior susceptibilidade à ataque de grupos alifáticos como o carbono metínico que conecta os anéis, ou seja, poucos átomos de carbono estão disponíveis para oxidação total e posterior liberação de átomos de carbono da estrutura na forma de CO_2 ou ácidos carboxílicos de cadeia curta (Fan et al., 2009; Feng et al., 2017; Sánchez-Montes et al., 2023). A possibilidade de observação deste produto, ou pelo menos das novas modificações espectrais, podem neste caso ser provenientes da nova fonte de radiação utilizada e a excitação da CM (possível composto de partida para formação de PAB) (de Oliveira; Sant'Ana, 2024), gerando produtos adicionais quando comparado aos sistemas empregando-se luz VIS. No entanto, apesar do amparo da literatura, tais modificações estruturais podem não ter ocorrido obrigatoriamente dentro de uma mesma estrutura, estando presentes em subprodutos distintos, não necessariamente implicando na formação de PAB.

Figura 25 – Monitoramento por espectroscopia SERRS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de CV a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema ACTiNT/UV+VIS. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$

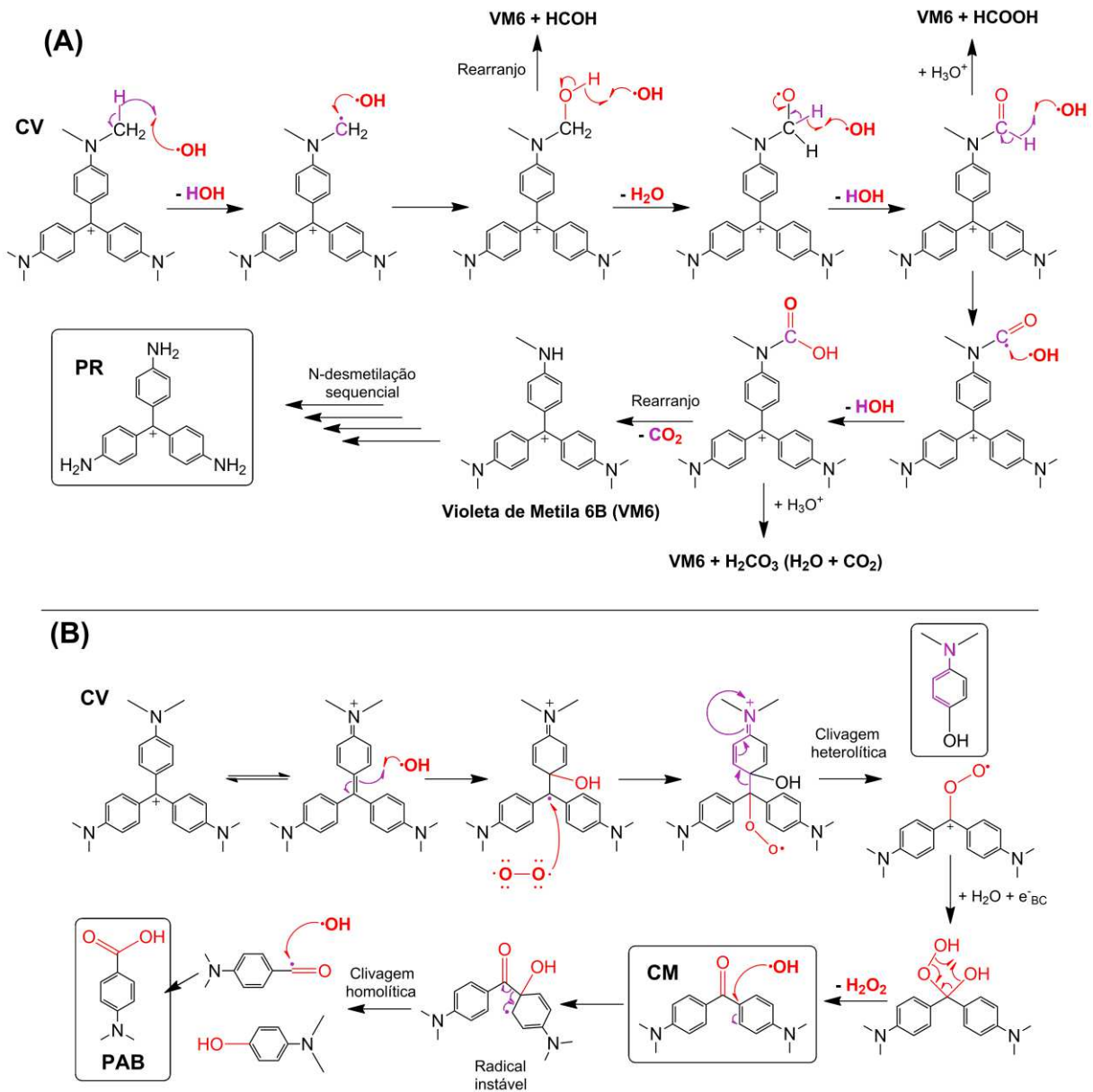


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A queda de intensidade observada no decorrer do tempo de reação para banda em cerca 1480 cm^{-1} em sistema ACTiNT/UV+VIS, ou seu completo desaparecimento como no caso de ATiNT/UV+VIS (ver Figura 24), pode ser também evidência de um novo produto. Esta banda, cuja atribuição é $\nu(\text{C}_{\text{anel}}\text{N}) + \delta(\text{CH}_3)$, e que inicialmente foi relacionada à conversão de CV em PR, pode ser atribuída ainda a compostos gerados pela desaminação dos grupos fenil presente no corante. Em experimento de fotólise de CV por luz solar, empregando-se técnica cromatográfica acoplada à espectrometria de massas, Favaro e colaboradores observaram 16 intermediários desaminados, em sua maioria com a perda de apenas um grupo amino (Favaro et al., 2012). No entanto, a observação de tal subproduto por espectroscopia SERS é difícil, como já reportado por Cesaratto e colaboradores (Cesaratto; Lombardi; Leona, 2017) e Saviello e colaboradores (Saviello et al., 2019), possivelmente pela perda do grupo cuja interação é mais favorável com a superfície metálica.

Na literatura são reportados ainda alguns produtos como modificações estruturais menores, como a reação nos grupos dimetilamina (formando, por exemplo, iminas, N-óxidos, N-imino óxidos, hidroxilaminas, etc.), além de produtos hidroxilados como álcoois e fenóis (Confortin et al., 2010; Fan et al., 2009; Favaro et al., 2012), mas nenhuma informação direta sobre a observação destes produtos foi possível por espectroscopia SERS. Dados os resultados apresentados, a Figura 26 mostra uma proposta de caminho de reação para a degradação de CV e alguns subprodutos observados no trabalho. O mecanismo proposto envolve majoritariamente o uso de radicais HO[•], espécie radicalar com maior potencial redox no meio, apesar de outras espécies oxigenadas ou h⁺_{BV} também atuarem como oxidantes, bem como existir a possibilidade de rotas redutivas, ainda que menos frequente. Informações mais detalhadas sobre o mecanismo envolvidos e a investigação de sítios mais susceptíveis a ataques é reportado em literatura em trabalho anterior do grupo (de Oliveira; Sant'Ana, 2024).

Figura 26 – Proposta de mecanismo para a degradação de CV: (A) N-desmetilação e (B) quebra parcial do sistema cromofórico



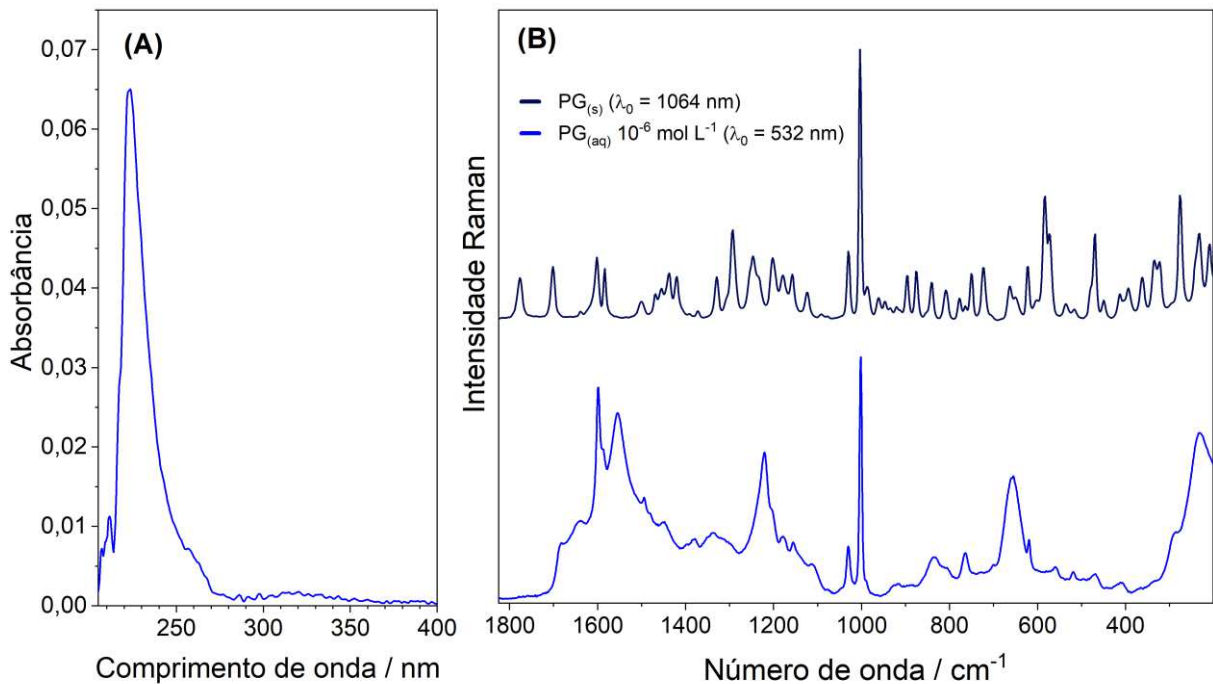
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.2.3 Fármaco penicilina G (PG)

Na Figura 27 são mostrados os espectros característicos de PG, também obtidos para uso como padrões de comparação no monitoramento das reações. O espectro UV-VIS de absorção da Figura 27A apresenta a única banda característica de PG, na região do ultravioleta, com máximo de absorção próxima a 220 nm. A Figura 27B apresenta os espectros Raman e

SERS, também de acordo com diversos trabalhos reportados em literatura para este composto (Clarke et al., 2005; El-Zahry et al., 2015; Filgueiras et al., 2015; Jiang et al., 2015). A interpretação da interação do analito e as AgNP, para o caso do espectro SERS, não foi realizada, utilizando-se como suporte a literatura existente. Entretanto, neste caso simulação do espectro Raman foi realizado, a fim de se obter atribuição vibracional mais completa em questão de número de frequências, isto é, atribuição de mais modo normais (ver tabela completa no APÊNDICE B), necessário para melhor investigação de intermediários e produtos de degradação.

Figura 27 – (A) Espectro de absorção UV-VIS de solução aquosa de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e espectros (B) Raman de PG em fase sólida e (C) SERS em coloide de AgNP a concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

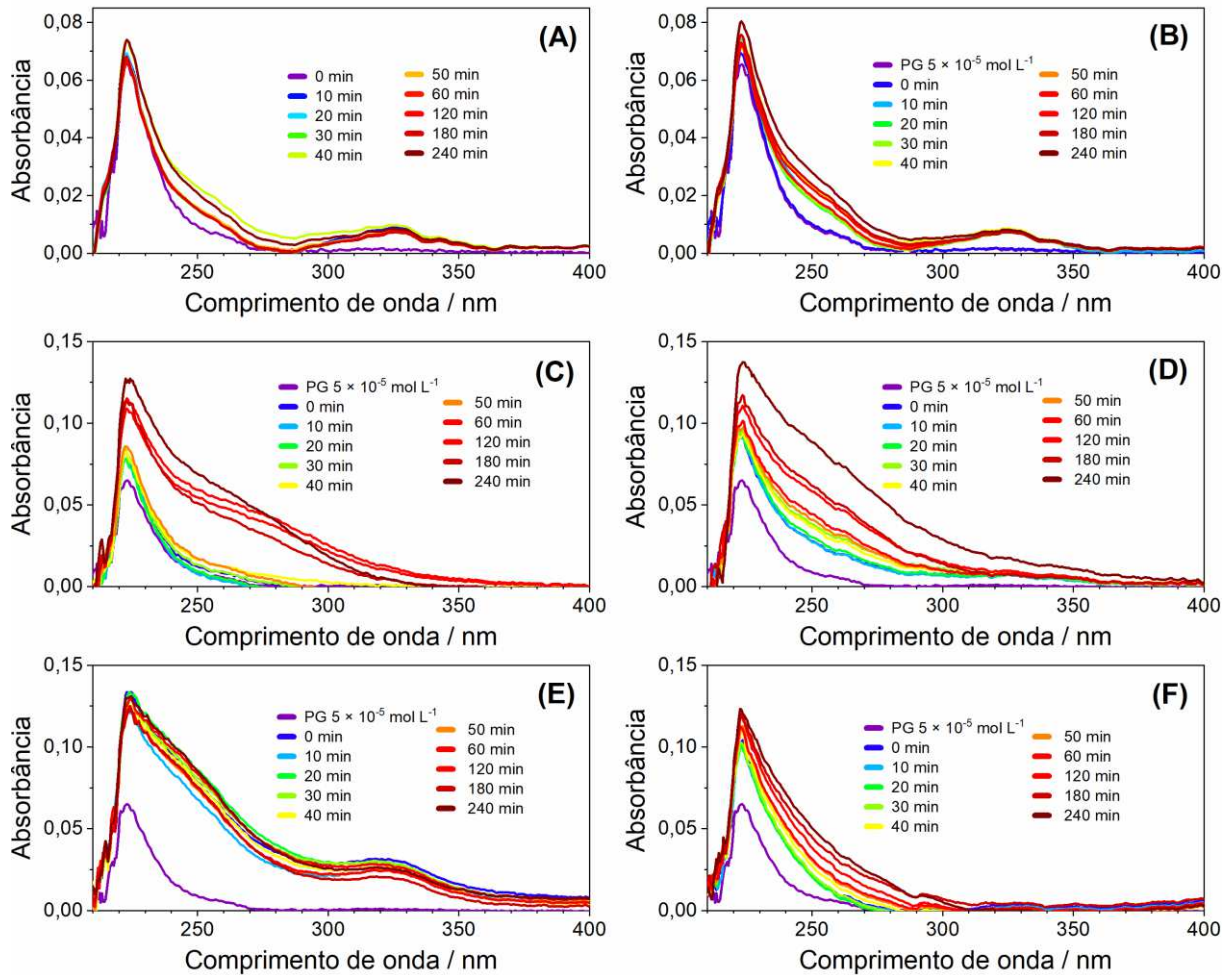


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 28 apresenta o monitoramento UV-VIS da degradação de PG. Diferentemente de CV, todos os experimentos com radiação UV+VIS causaram o aumento de absorbância da banda característica de PG com o tempo, mas de forma distinta para cada sistema (para estruturas químicas de subprodutos, ver Figura 32 e Figura 35). Em experimento de fotólise

UV+VIS ou em sistema TiNT/UV+VIS mudanças consideráveis já foram observadas no perfil espectral, sugerindo algum tipo de modificação estrutural já nesses processos, provavelmente induzidos pela própria fonte de radiação empregada. Em ambos os casos, contrastando com os demais, foi observado surgimento de banda próxima à 325 nm, enquanto, em comum com os demais, apresentou ganho de intensidade em comprimento de onda próximo à 260 nm. Utilizando-se catalisadores modificados, principalmente efeito hipercrômico foi observado, na faixa de 200 a 300 nm, com ápice de sinal nos sistemas CTiNT/ UV+VIS e ACTiNT/ UV+VIS. Tais resultados sugerem que: (i) a lâmpada utilizada seja capaz de induzir reações no sistema, mesmo sem o auxílio de catalisadores; (ii) os subprodutos formados também absorvam radiação em comprimentos de onda similares à PG, e muito provavelmente possuem absorptividades molares superiores, sobrepondo-se espectralmente e; (iii) a espectroscopia de absorção UV-VIS não seja a técnica mais adequadas para tal monitoramento, apesar de amplo uso em literatura científica, e fácil e rápida operação (pecando em seletividade). Com relação aos intermediários formados pode-se inferir ainda que tais compostos sejam facilmente formados, justificando parcialmente os espectros apresentado nas Figura 28A e B, mas a sua transformação seja lenta.

Figura 28 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de PG a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ por (A) fotólise UV+VIS, e por fotocatalise UV+VIS empregando-se (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT



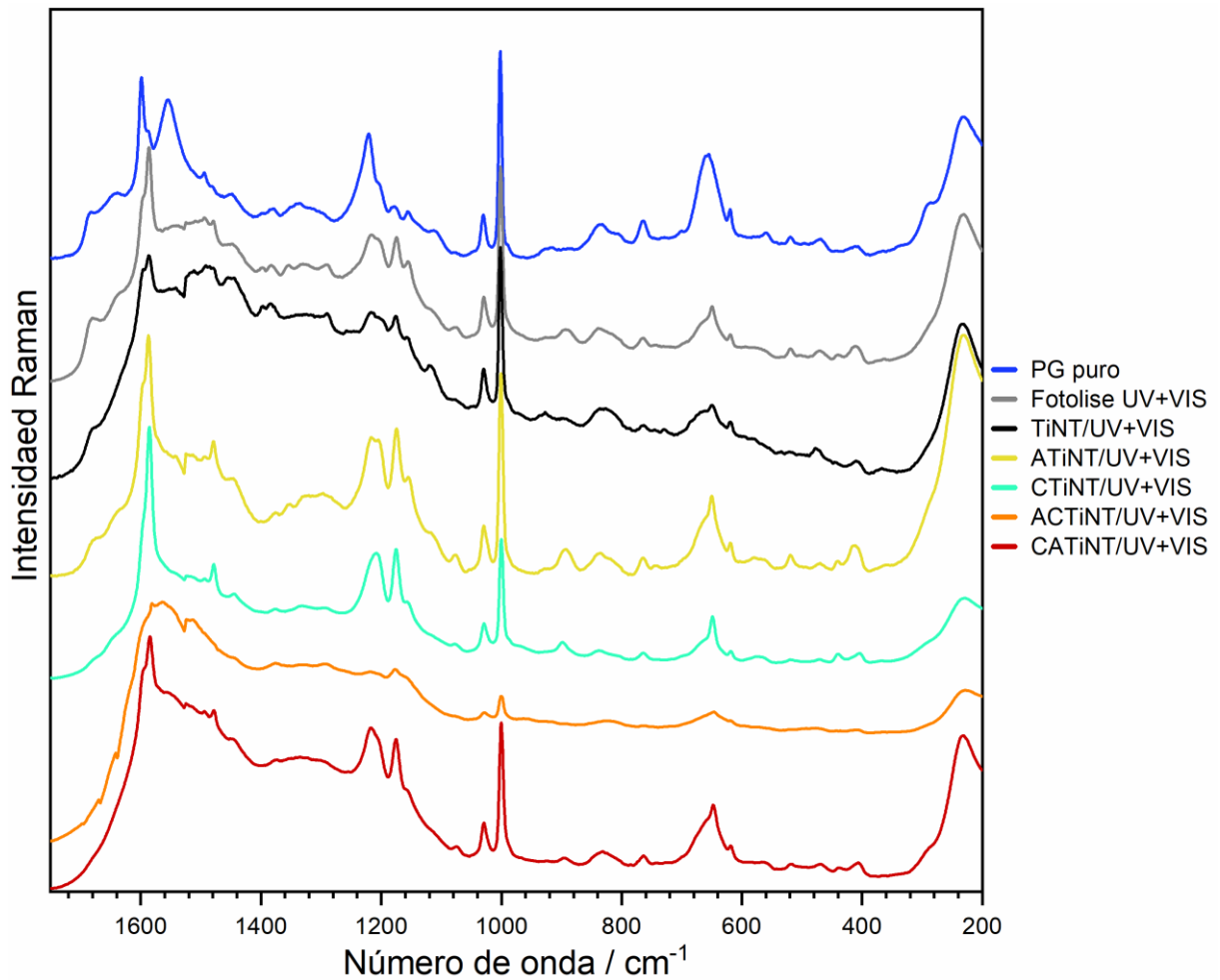
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Diversos metabólitos de PG são reportados em literatura, dada sua sensibilidade a diferentes tipos de ambientes (Banti et al., 2020; Jiang et al., 2015; Zhou et al., 2018). É reportada especialmente a instabilidade de PG em meios ácido ou básico, onde, no primeiro caso, há a formação de ácido penicilóico (PCA; ácido (2R,4S)-2-{(R)-carboxi[(fenilacetil)amino]metil}-5,5-dimetil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico), seu principal subproduto. Durante POA heterogêneos como os utilizados, é conhecida a acidificação do meio reacional, sendo mais expressiva quanto mais eficiente for a reação, vide Equação 12, principal formadora de radicais oxidantes no meio (de Oliveira; Martini; Sant'Ana, 2022). No entanto, esta reação não justificaria as modificações observadas no processo fotolítico mostrado na

Figura 28A, provavelmente induzida pela própria radiação VIS. Tal resultado inesperado geralmente é iniciado com a excitação da molécula, formação de radicais moleculares no estado excitado, e subsequente reação em cadeia de quebra de ligações fracas (Cuerda-Correa; Alexandre-Franco; Fernández-González, 2020). No caso de PG, o conceito de “ligações fracas” pode ser estendido a ligações tensionadas, como é o caso do ciclo de quatro membros (β -lactama), que se rompe com certa facilidade e gera derivados de PG como o citado PCA (El-Zahry et al., 2015), possível etapa inicial da reação gerada no experimento de fotólise.

A Figura 29 apresenta a análise SERS da degradação de PG pelos diferentes catalisadores após término das reações. Diversas modificações espectrais significativas foram observadas, incluindo os experimentos de fotólise UV+VIS e TiNT/UV+VIS, confirmando que a degradação também ocorreu nestes sistemas, enquanto em sistema ACTiNT/UV+VIS as bandas foram observadas em menor intensidade, sobrepostas ao grande fundo espectral gerado pelo carbono amorfo presente (proveniente da reação ou induzido pelo laser). Em comum a todos os sistemas, bandas atribuídas à interação metal-ligante na região de baixa frequência sofrem alterações, sugerindo presença de novos e distintos adsorbatos no meio reacional. No espectro de PG puro são observadas duas bandas nesta região, uma de grande intensidade em 234 cm^{-1} , e outra menos intensa se sobrepondo à primeira, com máximo em 292 cm^{-1} , cujas atribuições podem ser relacionadas a $\nu(\text{AgN})$ e $\nu(\text{AgO})$, respectivamente. Para os espectros referentes aos degradados, a primeira banda citada se desloca para menores frequências, enquanto a segunda desaparece ou é observada em baixa intensidade. Em literatura é reportada a interação de PG com a superfície de prata através dos heteroátomos do anel β -lactâmico (Filgueiras et al., 2015), mas o átomo de oxigênio envolvido na ancoragem pode ser ainda inferido ao grupo carboxilato vizinho ao anel, como demonstrado por Banti e colaboradores para a formação de complexo PG-Ag^+ (Banti et al., 2020). A proposta de abertura deste anel como etapa inicial de degradação pode justificar então modificações espectrais nesta região.

Figura 29 – Espectros SERS de PG puro à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz UV+VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$



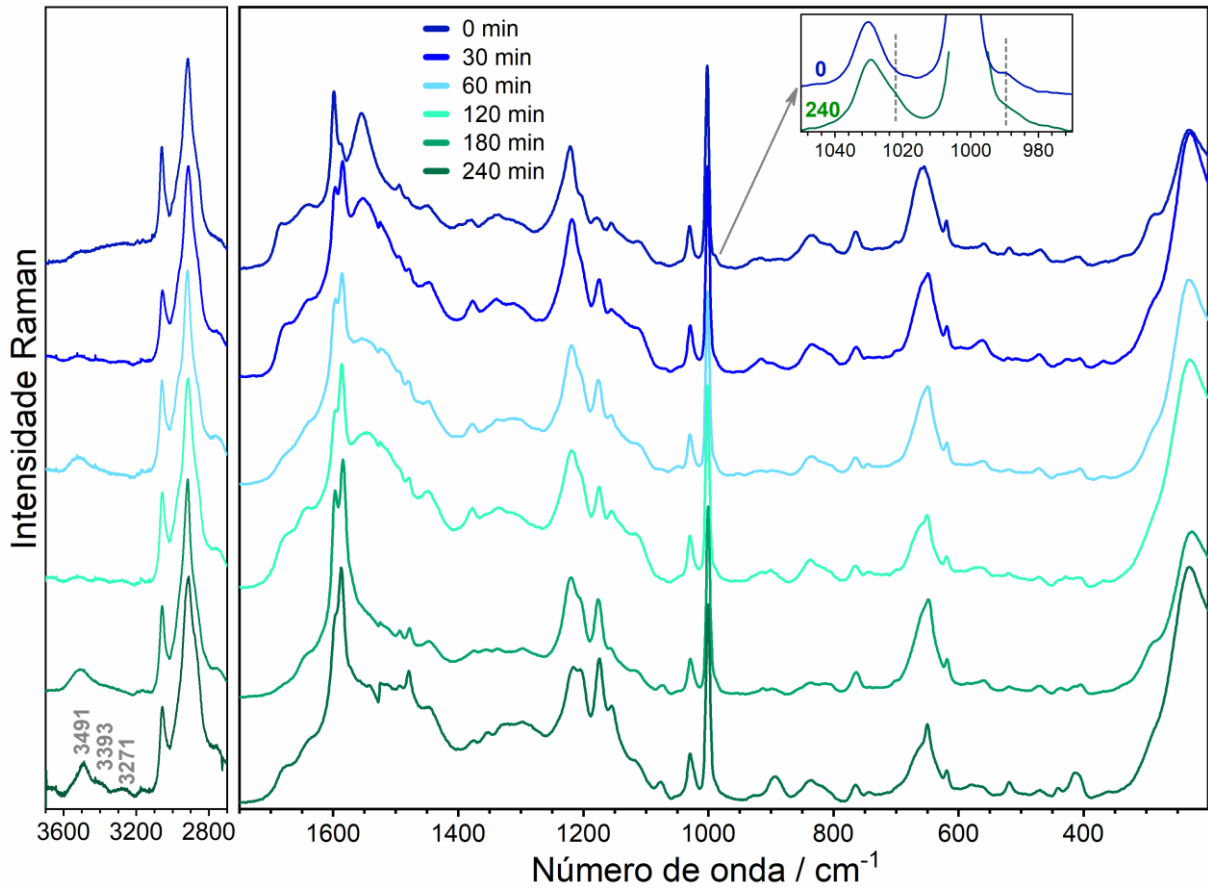
Fonte: elaborado pelo autor (2026).

Similar à degradação de CV, os diferentes catalisadores irradiados por luz UV+VIS parecem não proporcionar caminhos de reação distintos para a decomposição de PG, dada semelhança entre os perfis espectrais SERS. Regiões geralmente relacionadas a bandas características do grupo fenil, como as atribuídas à $\nu(\text{C}=\text{C})$ na região de 1600 cm^{-1} , respiração do anel próxima a 1000 cm^{-1} , e deformações angulares na faixa de 700 a 550 cm^{-1} , sofreram alterações pouco expressivas, indicativo que tal fração molecular esteja presente na estrutura de um ou mais subprodutos, ou ainda de moléculas remanescentes de PG. Banda característica do fármaco em cerca de 1550 cm^{-1} perde intensidade fortemente nos experimentos, enquanto ganho de intensidade proeminente é verificado na faixa 1200 a 1100 cm^{-1} . O conjunto de informações espectrais apresentadas sugere modificações relevantes na estrutura do POP, mas,

ao mesmo tempo, não agressivas o suficiente para gerar estruturas moleculares muito menores. As principais modificações espectrais e estruturais serão melhor discutidas adiante.

A Figura 30 apresenta o monitoramento temporal por espectroscopia SERS da degradação de PG em sistema ATiNT/UV+VIS, utilizado como exemplo, enquanto a Tabela 3 resume as principais modificações espectrais ocorridas durante o POA e suas respectivas atribuições (para atribuição completa, ver tabela no APÊNDICE B). Talvez as modificações mais pronunciadas dentre todas sejam a grande queda de intensidade de bandas em 1599 e 1554 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{C})$ do grupo fenil e $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, respectivamente. A primeira alteração, observada apenas como uma mudança de intensidade relativa, e não seu desaparecimento, pode estar relacionada à degradação parcial do substituinte, como mostrado por Jiang e colaboradores, que a atribuem à formação de PCA (Jiang et al., 2015). A inserção de novos substituintes também é esperada, como a hidroxilação do anel por ataques eletrofílicos por HO^\bullet , caminho de reação muito comum envolvendo insaturações em POA (Li et al., 2021; Zhang, Q. et al., 2019). A formação destes derivados fenólicos pode, em meio a outras possibilidades, justificar o aparecimento de banda de baixa intensidade próxima à 3500 cm^{-1} , essa relacionada à $\nu(\text{OH})$, o que pode ainda ter causado o deslocamento de banda atribuída a $\nu(\text{CH})$ deste grupo. Quanto à segunda banda, pode significar tanto a ocorrência de uma ou mais novas geometrias de adsorção, cuja original pode envolver o grupo carboxilato citado, como a descarboxilação da estrutura original de PG. Esta última informação se soma ainda ao desaparecimento da banda atribuída ao seu estiramento simétrico (Che et al., 2015; Suh; Moskovits, 1986; Totir et al., 2008), que inicialmente se apresentava em baixíssima intensidade em 1398 cm^{-1} .

Figura 30 – Monitoramento por espectroscopia SERS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema ATiNT/UV+VIS; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. Encarte: ampliação da região de 1050 a 970 cm^{-1} .



Fonte: elaborado pelo autor (2026).

Tabela 3 – Tentativa de atribuição das bandas SERS de PG puro e ao espectro SERS referente à fotodegradação pelo sistema ATiNT/UV+VIS após 240 minutos

Número de onda / cm^{-1}		Atribuição
0 min	240 min	
–	3491 mf	$\nu(\text{OH})_{\text{álcoois/fenóis}}$
–	3392 mmf	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
–	3271 mmf	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3060 f	3056 f	$\nu(\text{CH})_{\text{fe}}$
2977 f/o	2978 f/o	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

–	2932	$\nu(\text{CH}_3 \text{ ou } \text{CH}_2)$
2916 m	2912 m	$\nu(\text{CH})_{\text{tiaz}}$
2851 f/o	2861 f/o	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1682 f/o	1680 f	$\nu(\text{CO})_{\text{ami}}$
1638 f/o	1640 f	$\nu(\text{CO})$
1599 F	1597 m	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}}$
1587 f/o	1587 F	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}}$
1554 m	–	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
1494 f	1494 mf	$\nu(\text{CN})_{\text{ami}} + \rho(\text{NH})_{\text{ami}}$
1480 mf	1479 f	$\delta(\text{CH}_3)$
1448 f	1444 f	$\delta(\text{CNH})_{\text{ami}} + \delta(\text{CH}_3)$
1398 mf	–	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$
1379 f	1376 mf	$\delta(\text{CH}_3)$
–	1353 mf	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1336 f	1331 mf	$\delta(\text{CH}_3)$
1221 m	1216 m	$\nu(\text{C}_{\text{alif}}\text{C}_{\text{fe}}) + \delta(\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{lac}}\text{H}) + \omega(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
1202 f/o	1205 m	$\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{H})$
1176 f	1174 m	$\delta(\text{CNH})_{\text{ami}} + \delta(\text{SCH})_{\text{tiaz}}$
1156 mf	1155 f	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{lac}} + \gamma(\text{CSCH})_{\text{tiaz}} \text{ ou } \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
1112 mf	1112 mmf	$\nu(\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}}) + \delta(\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{lac}}\text{H}) + \delta(\text{SCH})_{\text{tiaz}} + \gamma(\text{NCCH})_{\text{lac}}$
1075 mmf	1076 f	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{lac}} + \gamma(\text{CSCH})_{\text{tiaz}}$
1031 f	1030 f	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}} + \delta(\text{CCH})_{\text{fe}}$
–	1021 mf/o	$\nu(\text{CO})_{\text{PCA}}$
1002 mF	1001 F	$\delta(\text{CC})_{\text{re.fe}}$
989 mf/o	987 mmf/o	$\nu(\text{CC})_{\text{lac}} + \delta(\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{ami}})$
928 mf	928 mmf	$\nu(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}) + \nu(\text{CC})_{\text{lac}} + \gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{CH})$
919	–	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{alif}} + \gamma(\text{CCCH})_{\text{fe}} + \gamma(\text{C}_{\text{fe}}\text{C}_{\text{fe}}\text{C}_{\text{alif}}\text{H}) + \gamma(\text{CONC})_{\text{ami}}$
–	893 f	$\sigma(\text{CO}_2)_{\text{PCA}} \text{ ou } \omega(\text{NH}_2)_{6\text{AP}}$
835 f	836 f	$\delta(\text{N}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}) + \delta(\text{N}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{lac}}\text{S}_{\text{tiaz}})$
805 mf/o	810 mf/o	$\delta(\text{NCO} + \text{CNC})_{\text{re.lac}} + \gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{OOC})$

765 f	765 f	$v(C_{\text{tiaz}C}) + \delta(N_{\text{lac}C_{\text{tiaz}C}) + \delta(CO_2) + \gamma(C_{\text{tiaz}OOC})$
–	744 mf	$v(CS)_{\text{tiaz}}$
701 mf	698 o	$\gamma(CNCH)_{\text{tiaz}}$
–	669 f/o	–
658 m	650 m	$v(CC)_{\text{tiaz}} + \delta(OCO) + \gamma(C_{\text{tiaz}OOC})$
619 f	619 f	$\gamma(CCNH)_{\text{ami}} + \gamma(CONC)_{\text{ami}}$
581 mf	582 mf	$\gamma(CCCH)_{\text{fe}} + \gamma(C_{\text{lac}C_{\text{lac}N_{\text{ami}H}})$
562 mf	562 mf	$\delta(NCC + NCS)_{\text{re.tiaz}}$
470 mf	468 mf	$\gamma(CCCC)_{\text{fe}}$
–	441 mf	–
412 mf	412 f	$\delta(C_{\text{tiaz}CO})$
292 f/o	296 o	$v(AgO)$
234 m	231 mF	$v(AgN)$

v: vibração do tipo estiramento; v_s : vibração do tipo estiramento simétrico; v_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mf: intensidade muito fraca; f: intensidade fraca; me: intensidade média; F: intensidade forte; mF: intensidade muito forte; o: banda ombro; alif: alifático; fe: grupo fenil; lac: grupo β -lactama (ou 2-azetidinona; amida cíclica); ami: grupo amida alifática; tiaz: grupo 1,3-tiazolidinil; re.fe: respiração do grupo fenil; re.tiaz: respiração do grupo 1,3-tiazolidinil; re.lac: respiração do grupo β -lactama.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A abertura do anel β -lactâmico, sempre citada na literatura como principal rota de degradação do fármaco, geraria modificações estruturais importantes. Iniciada com processo de hidrólise seguida de rearranjo de próton, a amida cíclica é convertida em um grupo amino secundário e um carboxilato, modificando então o ambiente químico onde o grupo carbonila está presente. O $\nu(C=O)$ do anel lactâmico era inicialmente observada em 1777 cm^{-1} no espectro Raman em estado sólido, enquanto não foi observada no espectro SERS do POP puro ou degradado. No entanto, a mudança de uma carbonila de amida para de carboxila causaria a diminuição de sua frequência de vibração para região entre 1700 e 1600 cm^{-1} , o que pode ter causado o alargamento verificado nas bandas desta região, relacionada as demais carbonilas

presente na estrutura. Banda inicialmente observada em 1031 cm^{-1} sofre alargamento após final da reação, com o aparecimento de banda ombro em cerca de 1020 cm^{-1} (ver encarte da Figura 30). Tal perfil alargado nesta posição é descrito por Zhang e colaboradores, e El-Zahry e colaboradores, como decorrente da presença de carboxilas, em específico da molécula de PCA, sendo atribuída à $\nu(\text{C}-\text{O})$ (El-Zahry et al., 2015; Zhang et al., 2014). Estes autores ainda apresentam banda característica de PCA próxima à 880 cm^{-1} e relacionada a $\sigma(\text{CO}_2)$, essa podendo explicar a banda emergente em 893 cm^{-1} após 240 minutos de reação. Ainda pensando na formação de PCA, um grupo amina secundário também é formado, cujo estiramento pode estar sobreposto aos perfis alargados verificados acima de 3000 cm^{-1} . Considerando ainda que tal átomo de nitrogênio, ainda na forma de amida cíclica, interagir com a superfície metálica, sua modificação para amina pode ter causado o deslocamento sutil na banda de interação, de 234 para 231 cm^{-1} . Como poucas modificações estruturais ocorrem na transformação de PG em PCA, a discussão de outras informações espectrais envolvendo essa reação é difícil.

Em literatura é demonstrada também a susceptibilidade a ataques da amida alifática, que pode sofrer reações como a perda de substituinte e formação da amida primária 2-fenilacetamida, e por consequência ácido penicilânico (AP; ácido (2S,5R,6R)-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicycloheptano-2-carboxílico), ou processo de hidrólise iniciada por ataque a sua carbonila e posterior formação dos ácidos fenilacético e 6-aminopenicilânico (6AP) (Ma et al., 2018; Zhou et al., 2018). Em ambos os casos seriam formados grupos $-\text{NH}_2$ no meio reacional, grupos que podem estar relacionados aos perfis alargados observados próximos a 3400 e 3300 cm^{-1} , relativos aos estiramentos antissimétrico e simétrico deste grupo (Stewart, 1959). Outras evidências espectrais também sugerem a formação de derivados de AP, como a nova banda em 893 cm^{-1} , anteriormente relacionada a PCA, mas apresentando perfil espectral similar ao demonstrado por Clarke e colaboradores para 6AP (Clarke et al., 2005), e por Restaino e colaboradores para AP (Restaino; Berger; White, 2017), onde os primeiros autores é atribuída à $\omega(\text{NH}_2)$. Em análise SERS de estrutura quimicamente similar, do composto sulbactam (SB; ácido (2S,5R)-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicycloheptano-2-carboxílico 4,4-dióxido), Che e colaboradores e Totir e colaboradores também apresentam banda característica próximas a este valor de frequência (Che et al., 2015; Totir et al., 2008), reforçando a formação derivados de AP. Outras informações espectrais podem ser relacionadas a estes compostos, como deslocamento de banda de 989 para 987 cm^{-1} (vide encarte da Figura 30), relacionada tanto a vibrações de AP como 6AP, o deslocamento da respiração do ciclo β -lactâmico de 805

para 810 cm^{-1} , e o deslocamento de banda de 1220 para 1216 cm^{-1} e queda sutil de intensidade de banda em 1494 cm^{-1} , atribuídas a $\delta(\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{lac}}\text{H})$ e $\nu(\text{CN})_{\text{ami}} + \rho(\text{NH})_{\text{ami}}$, respectivamente.

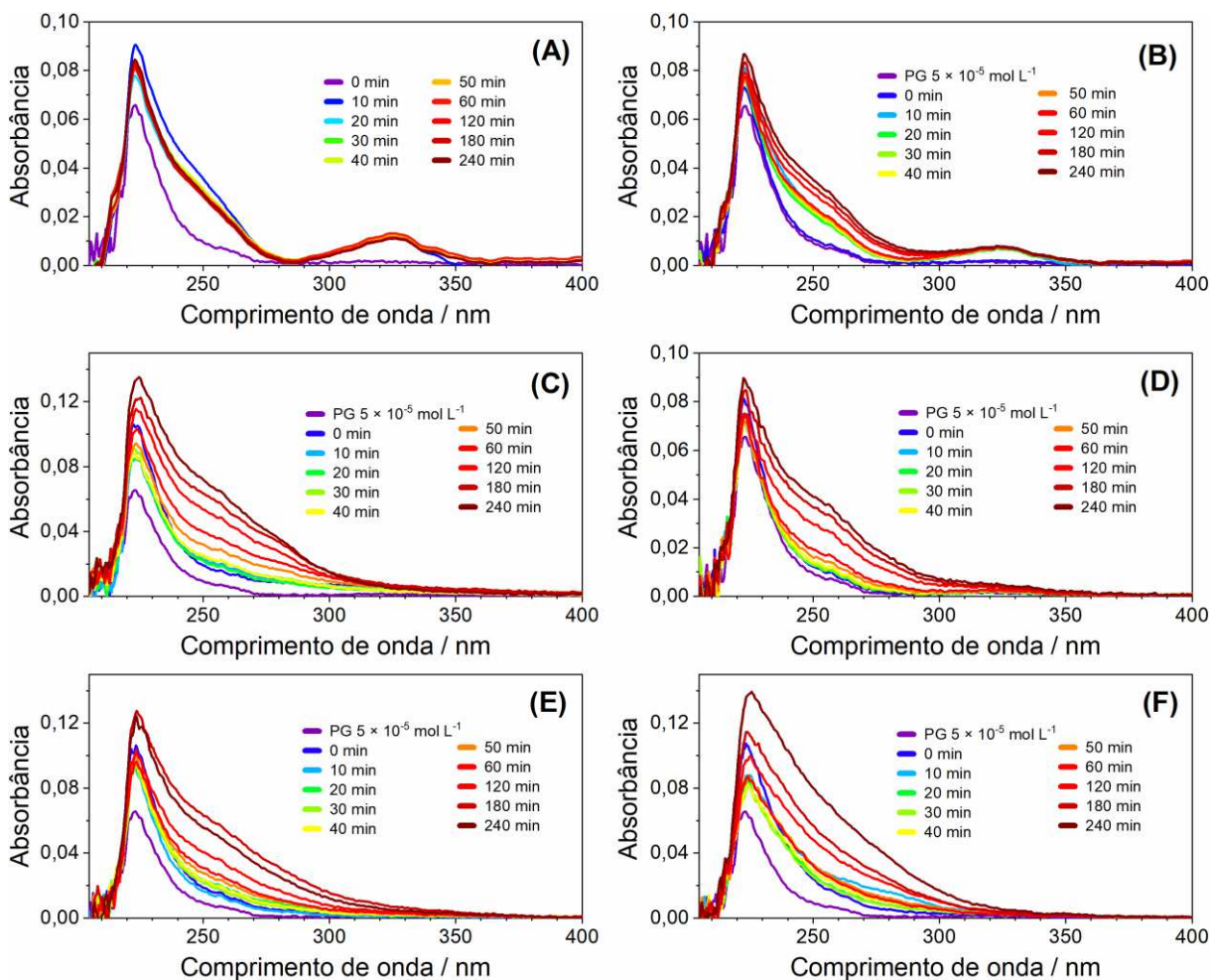
As modificações de bandas na região de 1300 a 1000 cm^{-1} , que estão dentre as mais destacadas dentre as observadas, são relacionadas em sua maioria a vibrações envolvendo o grupo 1,3-tiazolidinil. A banda inicialmente observada em 1205 cm^{-1} e atribuída à $\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{H}_{\text{tiaz}})$ se deslocada para 1202 cm^{-1} , enquanto banda vizinha em 1176 cm^{-1} e relacionada à $\delta(\text{SCH})_{\text{tiaz}}$ ganha intensidade, se sobrepondo fortemente à primeira. Modo normal de deformação fora do plano conjunta dos ciclos β -lactâmico e tiazolidinil ganha intensidade em 1155 cm^{-1} , similar ao observado para em 1076 cm^{-1} , também relacionada ao mesmo modo normal. Em conjunto a diversas outras alterações de intensidade e frequência ao longo dos espectros, como o observado para banda em cerca de 650 cm^{-1} atribuída à $\nu(\text{CC})_{\text{tiaz}} + \gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{OOC})$, modificações nesta fração molecular pode ter ocorrido. Complementarmente, foi observado o surgimento de banda fraca em 1353 cm^{-1} , e o deslocamento e ganho em intensidade relativa em 1156 cm^{-1} , a última já relacionada originalmente ao ciclo tiazolidinil, podem significar oxidação do sulfeto à sulfona, cujas atribuições seriam $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, respectivamente. Esta etapa, de conversão de AP em SB, é reportada como sendo etapa inicial de abertura do ciclo, com a quebra da ligação C–S e formação de derivado sulfinato (Che et al., 2015; Kalp et al., 2009); no entanto, nenhuma informação referente a este subproduto foi observada nos espectros SERS. Com isso, a possibilidade de alterações estruturais neste grupo foi inferida principalmente com relação à mudança de bandas originalmente de PG, observando-se poucas características que possam significar a presença mais subprodutos além da pequena chance de formação de SB, sendo, portanto, menos informativa.

Embora outras informações espectrais pudessem auxiliar na investigação de subprodutos, considerando as várias mudanças sutis de intensidade relativa e frequências de vibração, a maioria não oferece evidências concretas adicionais além das já discutidas. A região de 750 a 500 cm^{-1} comumente compreende diversas vibrações mais coletivas e complexas, como deformações angulares no plano e fora do plano do grupo fenil, e estiramentos e deformações envolvendo ligações C–S. Contudo, apesar das modificações acentuadas nas bandas dessa região, a interpretação é dificultada pela intensa sobreposição de modos normal de vibração, oriundos tanto de diferentes compostos quanto de compostos estruturalmente semelhantes. Ainda nesse contexto de difícil atribuição inequívoca, o processo de descarboxilação citado anteriormente pode ser ainda atribuído a outra reação adicional, de conversão de PCA em ácido peniloico (PLA), outro subproduto muito comum de PG em literatura (Ma et al., 2018), que se

soma a diversos outros derivados carboxílicos possíveis, como os ácidos penílico, penicilínico, penáldico, penamáldico e penicilênico. Contudo, embora tais moléculas apresentem modificações estruturais e espectrais teoricamente significativas, os dados obtidos via espectroscopia SERS permaneceram, até então, inconclusivos para uma identificação de mais compostos.

A Figura 31 apresenta o monitoramento por espectroscopia UV-VIS das reações de degradação de PG empregando os diferentes catalisadores e fonte de radiação VIS. Comportamento bastante similar foi observado quando comparado aos sistemas onde foi utilizada luz VIS como excitação. Em todos os experimentos foi verificado aumento de absorbância com o tempo, mesmo nos experimentos de fotólise ou fotocatalise por TiNT puro. Não foram observados perfis espectrais diferentes dos apresentados anteriormente, sugerindo caminhos de reação similares. No entanto, comparando-se experimentos de um mesmo catalisador, algumas modificações são claras. Sob irradiação VIS, catalisador CATiNT foi o que mais provocou aumento de intensidade de sinal na região entre 200 e 300 nm, enquanto para UV+VIS tal comportamento foi observado no uso de CTiNT. Em resumo, os novos dados por esta técnica espectroscópicas não trouxeram informações adicionais, tanto quantitativa como qualitativamente, sobre a degradação do composto.

Figura 31 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por (A) fotólise VIS, e por fotocatalise VIS empregando-se (B) TiNT, (C) ATiNT, (D) CTiNT, (E) ACTiNT, e (F) CATiNT

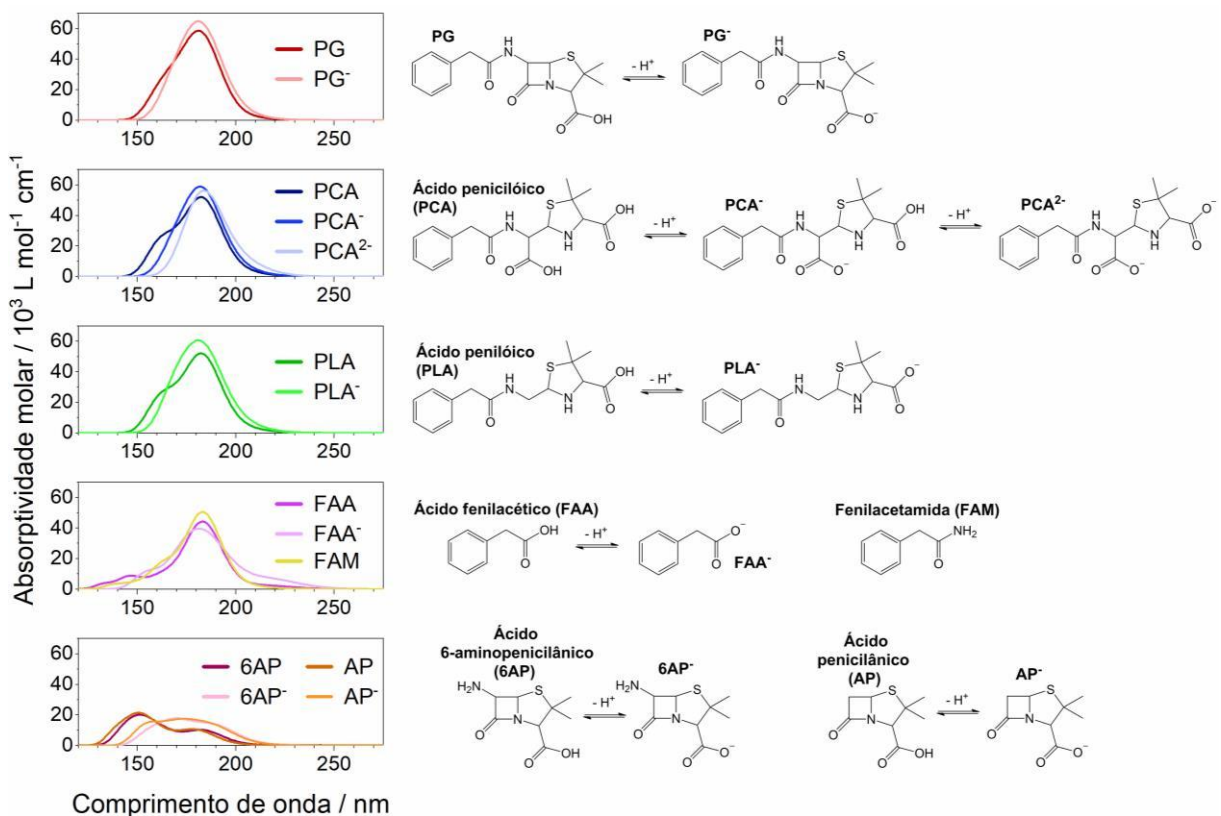


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 32 apresenta espectros eletrônicos simulados de PG e de alguns dos principais subprodutos reportados em literatura para sua degradação (e suas respectivas bases conjugadas, quando aplicável) (Banti et al., 2020; Fawzy; Toghan, 2020; Jiang et al., 2015), levando em consideração apenas intermediários primários, isto é, estruturas geradas com poucas etapas de reações. Como facilmente verificado, todas as estruturas simuladas absorveriam radiação na mesma faixa de comprimentos de onda de PG, se sobrepondo fortemente e dificultando a averiguação da cinética de reação, resultado já esperado dada a permanência de forma inalterada dos principais cromóforos da estrutura. As espécies derivadas de PCA e PLA possuem absorptividades molares de intensidade comparável à PG (principalmente suas formas

desprotonadas). Adicionalmente, em dois caminhos de reação específicos distintos, cada molécula de PG pode gerar duas novas outras, FAA e 6AP ou FAM e AP. A sobreposição de sinal destes subprodutos pode ser inferida como explicação viável para o incremento em absorbância com o passar do tempo com a quebra contínua de PG em compostos menores, encobrendo facilmente seu sinal de PG, que tende ainda a diminuir (rever Figura 28 e Figura 31). Complementarmente, espécies como FAA e FAM possuem absorptividades, ainda que baixa, em maiores comprimentos de onda quando comparado à PG e PG^- , podendo estar serem as responsáveis pelo sinal observado acima de 250 nm durante os monitoramentos UV-VIS.

Figura 32 – Espectros eletrônicos simulados de PG e de seus principais subprodutos de degradação, e suas respectivas estruturas

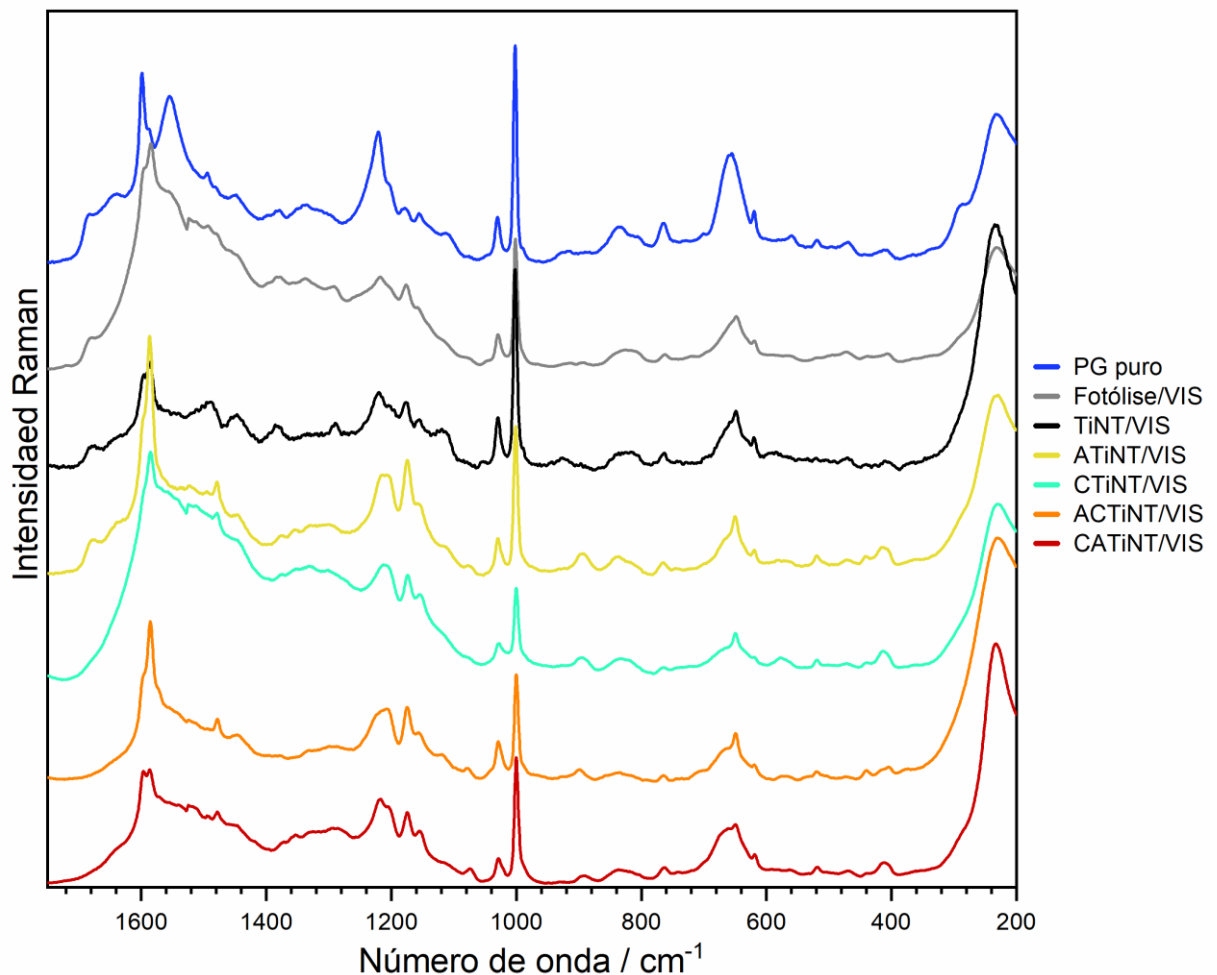


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O monitoramento SERS ao término das novas reações de degradação de PG em diferentes sistemas irradiadas por luz UV+VIS é mostrado na Figura 33, enquanto monitoramento temporal em sistema ACTiNT/UV+VIS, apresentado na Figura 34, é demonstrado como exemplo. Dentre os diferentes experimentos poucas alterações no perfil espectral SERS foi

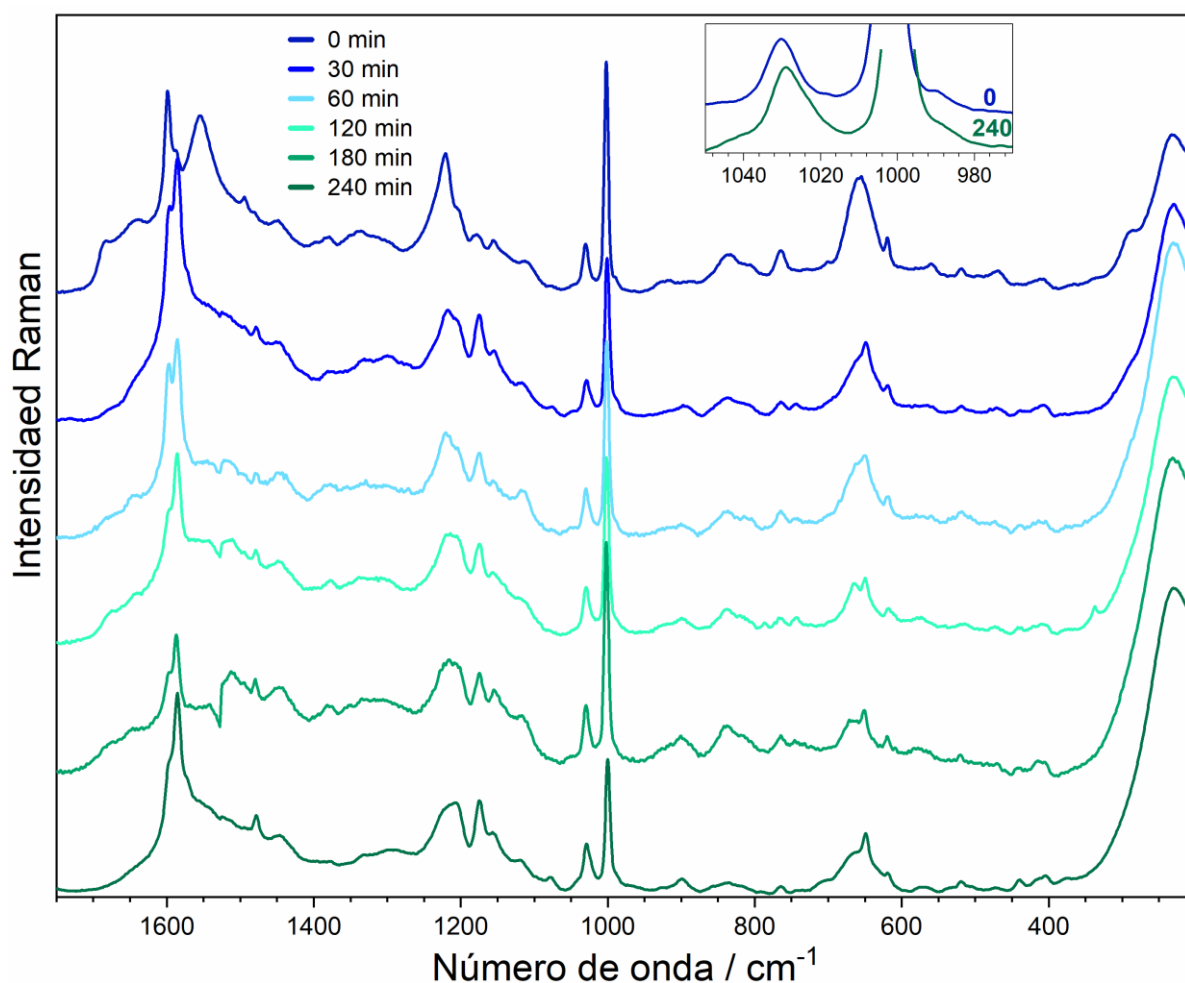
observado pensando-se nas discussões feitas anteriormente quanto aos possíveis subprodutos gerados. De modo geral, os espectros se mostraram menos intensos e mais ruidosos, com bandas sutilmente mais alargadas quando comparadas ao monitoramento da Figura 29. Quanto ao monitoramento temporal, modificações muito semelhantes também foram observadas, como o desaparecimento de bandas relacionadas a carbonilas acima de 1600 cm^{-1} , ao carboxilato em cerca de 1550 cm^{-1} , e a interações Ag–O próxima à 290 cm^{-1} , grandes alterações na faixa de 1250 a 1050 cm^{-1} e 750 e 550 cm^{-1} , surgimento de banda em 890 cm^{-1} , dentre outras alterações menos relevantes.

Figura 33 – Espectros SERS de PG puro à $2,5 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, e de sua degradação nos diferentes sistemas após irradiação com luz VIS por 240 minutos. $\lambda_0 = 532\text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 34 – Monitoramento por espectroscopia SERS em coloide de AgNP da degradação fotocatalítica de PG a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema ACTiNT/VIS; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$

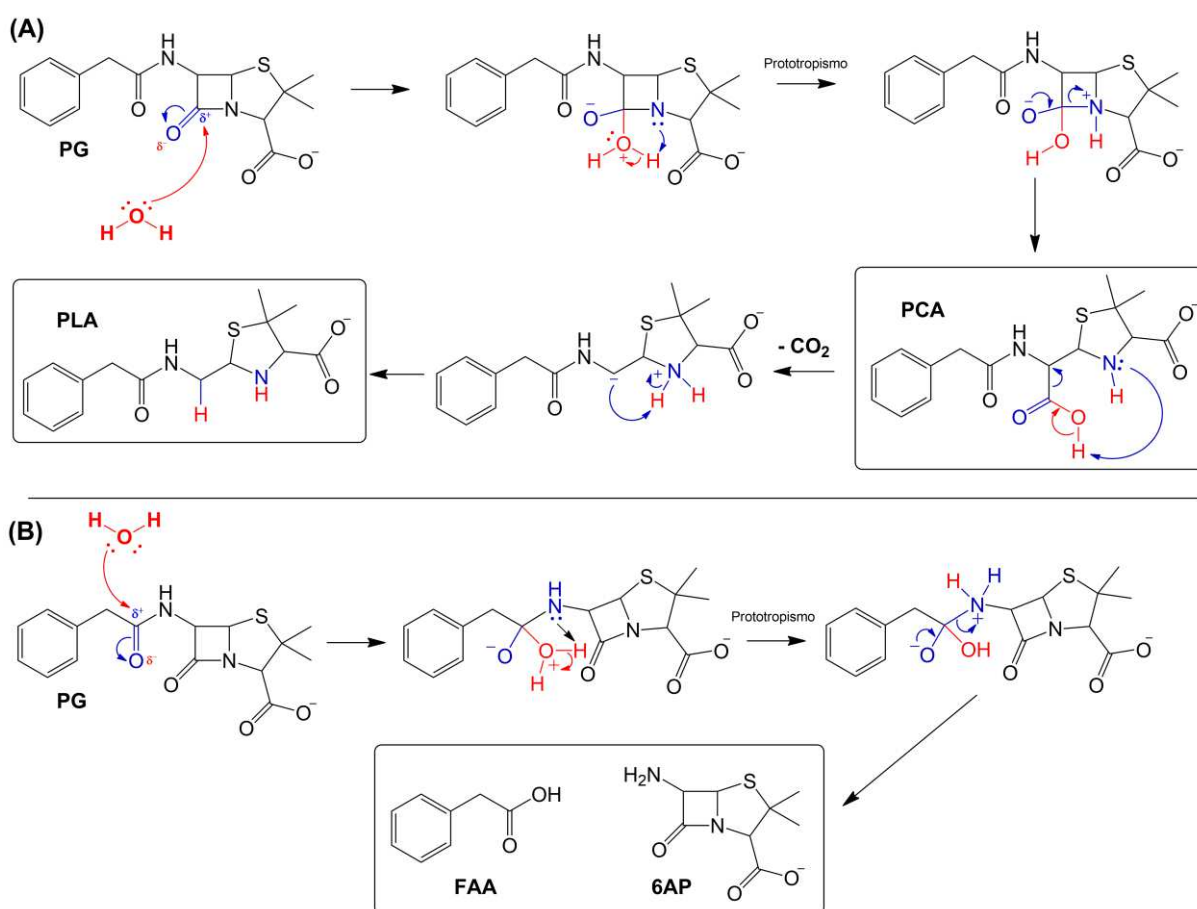


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 35 apresenta proposta para mecanismo de degradação de PG, por suas duas rotas principais, a primeira com a formação de PCA e PLA, e a segunda para FAA. Na literatura são reportados majoritariamente caminhos de reação gerados por hidrólise, geralmente por meio de catálise enzimática, diferente do mostrado na Figura 26 para decomposição de CV. A formação de FAM, apesar de proposta em literatura, comumente depende da ação enzimática mais precisa e específica. Com isso, dada a ausência de proposta de rotas por fotocatalise heterogênea em literatura, somada à falta de seletividade da ação das espécies radicalares oxigenadas geradas no meio (que levaria mais facilmente a outros subprodutos frente a FAM), a formação de FAM não foi incluída no mecanismo proposto. Para tal resultado, investigação dos sítios mais susceptíveis a ataques radicalares deveria ser realizado, como análise de descritores de

reatividade por mapas de potencial eletrostático, cargas atômicas parciais, afinidade eletrônica e índices de Fukui, adicionalmente a parâmetros termodinâmicos como energia de Gibbs de cada composto e energia de ativação de cada etapa do mecanismo (Liu et al., 2022; Sanches-Neto et al., 2021; Santos; Dos Santos; Andrade, 2021; Silva et al., 2026).

Figura 35 – Proposta de mecanismo para a degradação de PG: (A) abertura por hidrólise do ciclo β -lactâmico e (B) hidrólise oxidativa da amida alifática



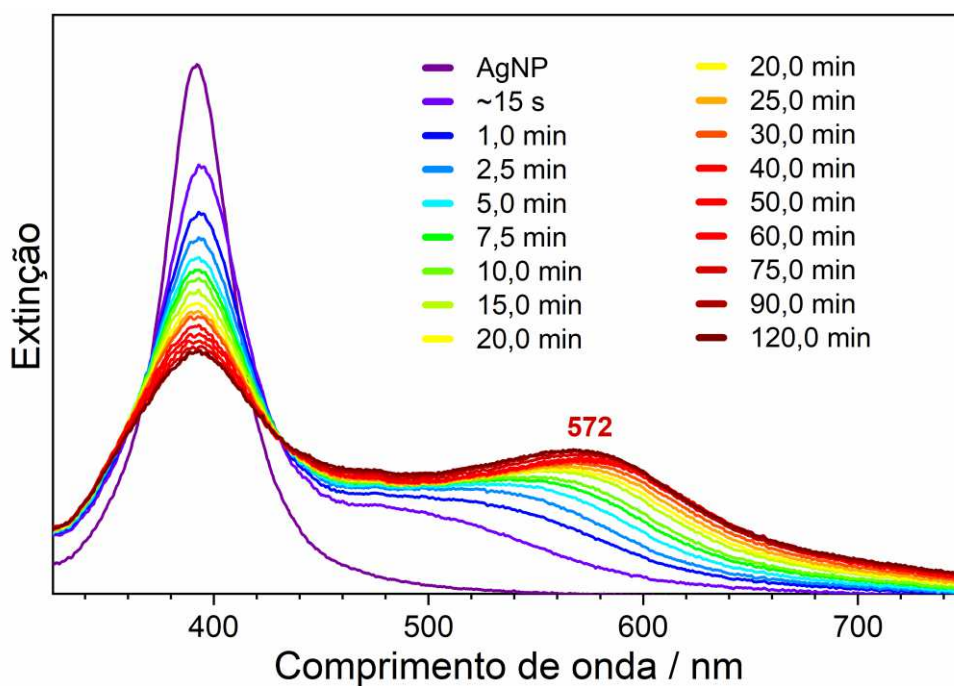
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.2.4 Pesticida tebuthiuron (TBH)

Inicialmente, antes dos experimentos de degradação de TBH, foi realizada sua análise e atribuição Raman e SERS, resultados estes ausentes em literatura científica anterior à escrita da tese. A Figura 36 mostra análise cinética inicial de adsorção de TBH na superfície das AgNP, monitorada por espectroscopia UV-VIS. O espectro de extinção das AgNP puras exibe banda

LSPR intensa e estreita, indicativo de distribuição de tamanho de partícula estreita (ver análises DLS das AgNP no APÊNDICE C), conforme esperado na síntese original de Creighton e colaboradores, que reportam um máximo de extinção próximo a 400 nm (Creighton; Blatchford; Albrecht, 1979). Com a adição do pesticida, queda significativa na intensidade da banda LSPR foi observada, esta seguida pelo surgimento de banda larga e de baixa intensidade acima de 500 nm, atribuída à formação de agregados de AgNP (de Oliveira; Sant'Ana, 2024). A nova banda atinge seu comprimento de onda máximo em 572 nm após duas horas. O surgimento desta banda sugere forte interação do adsorbato com a superfície metálica, comportamento crucial ao se considerar a futura análise SERS, pois este indica que o analito remove os ânions que recobrem as NP, desestabilizando o coloide e causando sua agregação controlada e consequente geração dos *hot spots* responsáveis pelo sinal SERS do analito adsorvido (Darby; Le Ru, 2014). Além disso, os agregados de AgNP apresentam uma transição LSPR mais próxima da ressonância com a radiação excitante utilizada no espectrômetro Raman ($\lambda_0 = 532$ nm), essencial para as análises SERS mostradas a seguir.

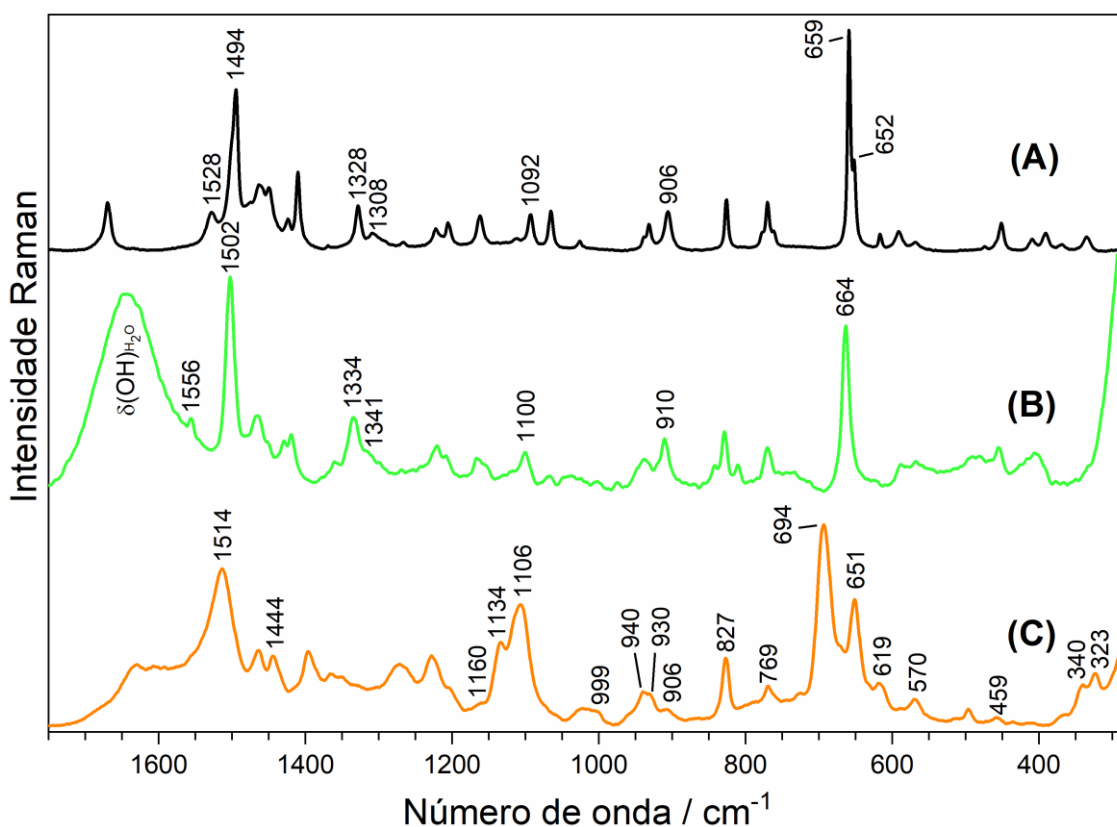
Figura 36 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da cinética de adsorção de TBH na superfície das AgNP. A concentração final de TBH foi $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Na Figura 37 são apresentados os espectros Raman e SERS de TBH, enquanto a Tabela 4 apresenta a atribuição vibracional de cada banda discutida no decorrer do texto (ver tabela de atribuição completa no APÊNDICE B). Na Figura 37A é apresentado espectro Raman em fase sólida de TBH. As principais bandas observadas em 1494, 659 e 652 cm^{-1} são atribuídas a $\nu(\text{CN})$, e deformações angulares no plano e fora do plano do anel 1,3,4-tiadiazol, respectivamente, conforme resultados obtidos por cálculos DFT. Já no espectro do pesticida em solução aquosa, mostrado na Figura 37B, mudanças importantes no perfil espectral foram observadas. Duas das bandas mais intensas do espectro em fase sólida se apresentaram fortemente deslocadas para 1502 e 664 cm^{-1} , respectivamente, enquanto banda em 652 cm^{-1} não foi mais observada, provavelmente sobreposta à banda em 664 cm^{-1} . Diversas outras bandas presentes em menor intensidade também foram deslocadas para maiores frequências, adicionalmente à presença de banda intensa e larga entre 1750 e 1500 cm^{-1} , atribuída a $\delta(\text{OH})$ de moléculas de água (Carey; Korenowski, 1998; Wright et al., 2013).

Figura 37 – Espectros Raman de TBH em (A) fase sólida e em (B) solução aquosa a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (C) Espectro SERS de TBH em suspensão aquosa de AgNP; concentração final a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 4 – Tentativa de atribuição para as bandas Raman e SERS discutidas. Todos os valores de número de onda são dados em cm^{-1}

Experimental			Teórico		Atribuição
Raman (s)	Raman (aq)	SERS (aq)	Raman (g/aq)	SERS (aq)	
1528 m	1556 f	–	1544 / 1534	1527	$\nu(\text{CN})_{\text{ureia}} + \rho(\text{NH})_{\text{ureia}}$
1494 mF	1502 F	1514 F	1494 / 1482	1488	$\nu(\text{CN})_{\text{anel}} + \nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$
1450 m	1452 o	1444 f	1453 / 1443	1445	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
1328 m	1334 m	–	1369 / 1367	1371	$\nu(\text{CN})_{\text{anel}} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
1308 f	1314 o	–	1288 / 1290	1294	$\nu(\text{CN})_{\text{anel}}$
1162 m	1166 m	1160 mf	1156 / 1151	1152	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{ureia}} + \delta(\text{CN})_{\text{ureia}}$
1112 f	1119 m	1134 m	1116 / 1112	1113	$\gamma(\text{NCH})_{\text{ureia}}$
1092 f	1100 f	1106 m	1114 / 1107	1119	$\nu(\text{NN})_{\text{anel}}$
–	1000 f	999 f	998 / 997	1001	$\delta(\text{CN})_{\text{anel}} + \gamma(\text{CH})_{\text{t-but}}$
938 f	938 f	940 f	918 / 918	919	$\nu(\text{CC})_{\text{t-but}}$
932 f	931 f,o	930 f	909 / 909	909	$\nu(\text{CC})_{\text{t-but}}$
906 m	910 m	906 mf	881 / 886	886	$\nu(\text{CN})_{\text{ureia}} + \delta(\text{CN})_{\text{anel}}$
826 m	828 m	827 m	813 / 812	811	$\nu(\text{CC})_{\text{t-but}}$
770 f	770 f	769 f	754 / 753	762	$\delta(\text{NCO})_{\text{ureia}} + \delta(\text{CN})_{\text{anel}}$
659 mF	664 F	695 ; 671*	641 / 644	652	$\delta(\text{CNS})_{\text{re.anel}}$
652 F	–	685 ; 651*	653 / 636	641	$\gamma(\text{CNH})_{\text{ureia}} + \gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$
–	–	641 ; 632 *	628 / 626	623	$\gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$
616 f	623 mf	618 ; 608 *	594 / 587	586	$\gamma(\text{CNH})_{\text{ureia}} + \gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$

568 f	568 mf	570 f	522 / 522	520	$\nu(\text{CS})_{\text{anel}} + \delta(\text{NCN})_{\text{ureia}}$
458 o	–	459 mf	450 / 450	442	$\gamma(\text{CNS})_{\text{anel}} + \delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
334 f	–	340 f	337 / 337	337	$\nu(\text{CS})_{\text{anel}} + \delta(\text{CN}) +$ $\delta(\text{CN})_{\text{ureia}} + \delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
–	–	323 f	316 / 316	317	$\delta(\text{CN}) + \delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
–	–	224 mF	–	–	$\nu(\text{AgN})$

* Números de onda obtidos a partir da deconvolução do espectro, apresenta na Figura 38.

ν : vibração do tipo estiramento; ν_s : vibração do tipo estiramento simétrico; ν_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mf: intensidade muito fraca; f: intensidade fraca; me: intensidade média; F: intensidade forte; mF: intensidade muito forte; o: banda ombro; ureia: substituinte 1,3-dimetilureia; t-but: substituinte terc-butil; anel: grupo 1,2,4-tiadiazol; re.anel: respiração do anel.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As bandas Raman de TBH em estado sólido em 1328 e 1092 cm^{-1} , atribuídas principalmente aos modos $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{NN})$ do anel, e em 1528, 1308 e 906 cm^{-1} , atribuídas principalmente a modos normais $\nu(\text{CN})$ do grupo ureia, se apresentaram deslocados para 1334, 1100, 1556, 1314 e 910 cm^{-1} , respectivamente, no espectro em solução aquosa. Tais mudanças permitem inferir que estes deslocamentos sejam decorrentes da solvatação de moléculas de água e interação através de ligações de hidrogênio envolvendo heteroátomos da estrutura como átomos de nitrogênio. Em literatura é reportada a possibilidade de transferência de carga entre pares de elétrons solitários e doadores de ligações de hidrogênio, o que gera alterações na densidade eletrônica e grandes modificações no comprimento de ligações (Sharma; Schlücker; Srivastava, 2021; Wright et al., 2013). A geometria solvatada de TBH, em comparação à geometria em fase gasosa (ver APÊNDICE B), mostra concordância com tais inferências, com a contração das ligações C–S (–0,0049 e –0,0045 Å) e alongamento de C=N e N–N (+0,0025 / +0,0008 e +0,0046 Å), o que causou deslocamentos similares nos espectros teóricos mesmo que em condições de solvatação implícita (ver APÊNDICE C). As ligações C–N e N–H do grupo ureia, envolvidas no modo normal em 1556 cm^{-1} , também sofreram alterações (C–N: –

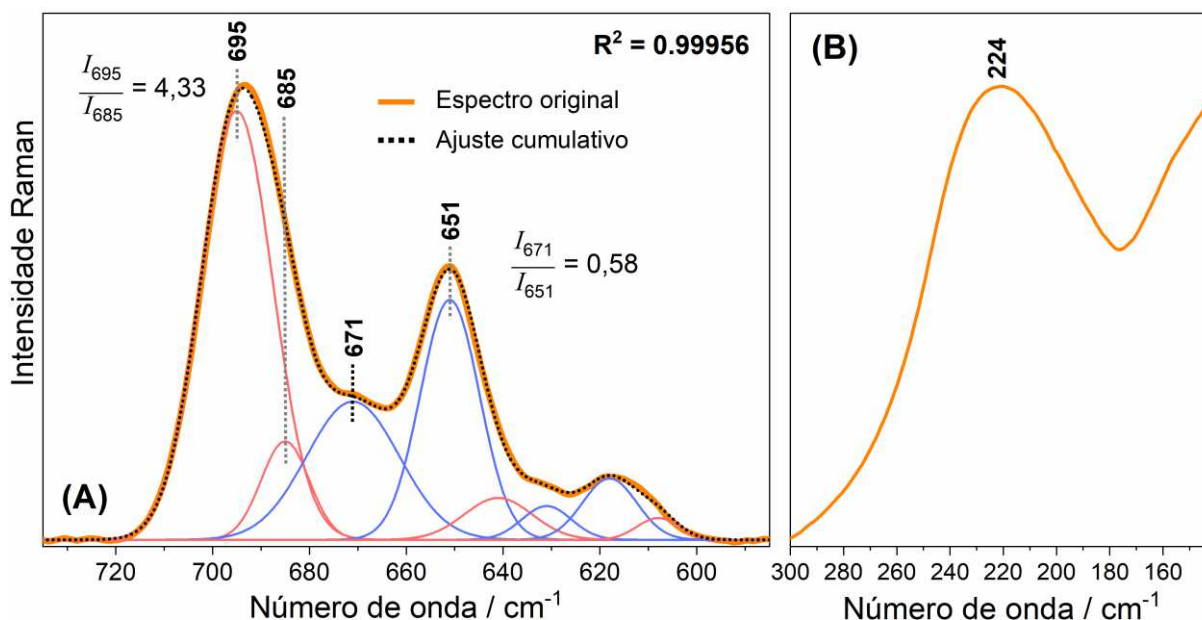
0,0023/+0,0011 Å; N–H: –0,0004 Å), reforçando que tais mudanças possam também ser decorrentes da formação de ligações de hidrogênio com o solvente.

A Figura 37C mostra o espectro SERS de TBH adsorvido na superfície das AgNP. As principais bandas intensificadas foram observadas em 1514, 1106, 694 e 651 cm^{-1} , sendo algumas destas já intensas nos espectros Raman, mostrando assim alguma similaridade espectral. Estas bandas estão diretamente relacionadas a modos normais do grupo aromático, um indicativo de que este desempenhe um papel crucial na interação do pesticida com a superfície metálica. Novos e expressivos deslocamentos foram observados, mas agora possivelmente reflexo da formação de complexo de superfície através dos átomos de nitrogênio do anel. Tais átomos, considerados fortes bases de Lewis, podem estar fortemente comprometidos com a formação da ligação química, característica que pode ser observada facilmente através da espectroscopia Raman. Grasseschi e Toma (2017) relatam o deslocamento de modo $\nu(\text{CS})$ de 650 cm^{-1} no espectro Raman para cerca de 700 cm^{-1} no espectro SERS (Grasseschi; Toma, 2017), enquanto Yang e colaboradores (2007) mostram deslocamento de $\delta(\text{CNS})$ também para cerca de 700 cm^{-1} no espectro SERS de derivados 1,3,4-tiadiazol (Yang et al., 2007). Os últimos autores relatam ainda forte mudança na densidade eletrônica do anel após coordenação, permitindo inferir a coordenação de TBH como a principal responsável pelo deslocamento de modo de respiração do anel e sua coordenação através geometria de adsorção perpendicular ou próxima à perpendicularidade com relação à superfície.

A banda fortemente intensificada no espectro SERS de TBH, presente em 1106 cm^{-1} , pode ser relacionada às bandas em 1100 e 1092 cm^{-1} presentes em baixa intensidade nos espectros Raman de TBH em meio aquoso e em fase sólida, respectivamente. A estas bandas é atribuída principalmente à vibração $\nu(\text{NN})$ do anel, átomos estes possíveis candidatos à sítio de ancoragem de TBH na AgNP. A intensificação significativa e deslocamento para maior frequência deste modo, em teoria, não seria favorável considerando regras de seleção de superfície, visto que a ligação N–N se apresentaria preferencialmente paralela à superfície (Moskovits, 1982; Moskovits; Suh, 1984). Entretanto, sua intensificação pode ser favorecida por outros processos, como a transferência de carga do tipo metal-ligante após coordenação consequente mudança de polarizabilidade desta ligação e de todo anel. Confirmada tal hipótese, o complexo formado se mostraria ainda de acordo com a literatura para compostos de coordenação, que reporta coordenação similar entre ligantes derivados de 1,3,4-tiadiazol e cátions Ag(I) e Cu(II) (Liu et al., 2013; Maekawa et al., 1999; Zhang et al., 2010).

A Figura 38A mostra uma análise detalhada dos espectros SERS apresentados nas Figura 37C, com sua deconvolução de 750 a 575 cm^{-1} . De acordo como os cálculos DFT (ver APÊNDICE B), quatro modos normais de vibração eram esperados para esta faixa, todos relacionados a modos de deformação angular do anel tiadiazol. No entanto, pelo menos oito bandas puderam ser ajustadas satisfatoriamente ao espectro real, sugerindo então a presença de duas geometrias de adsorção predominantes. As duas geometrias, considerando adsorção de ambas pelos nitrogênios do anel, foram diferenciadas principalmente pelas quatro bandas de maior número de onda na região deconvoluída. O modo de deformação angular no plano do anel, observado em 664 cm^{-1} no espectro Raman, é agora atribuído às bandas em 695 e 671 cm^{-1} para as duas geometrias, enquanto as bandas em 685 e 651 cm^{-1} são relacionadas ao modo de deformação fora do plano do mesmo grupo, observado em 652 cm^{-1} no espectro Raman em fase sólida. A provável geometria mais favorável apresenta modo de deformação no plano em 695 cm^{-1} mais intensificado com relação ao modo fora do plano em 685 cm^{-1} , o que por regra de seleção de superfície sugere uma orientação tendendo à perpendicularidade com relação à superfície. Analogamente para a segunda geometria, com orientação tendendo à paralela, ambos os modos de deformação angular do anel com intensidades relativas mais próximas, mas com o modo fora do plano sendo mais favorecido.

Figura 38 – (A) Deconvolução da região de 750 a 575 cm^{-1} do espectro SERS de TBH em suspensão aquosa de AgNP apresentado na Figura 37. (B) Região de baixa frequência do espectro SERS de TBH apresentado na Figura 37. $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$

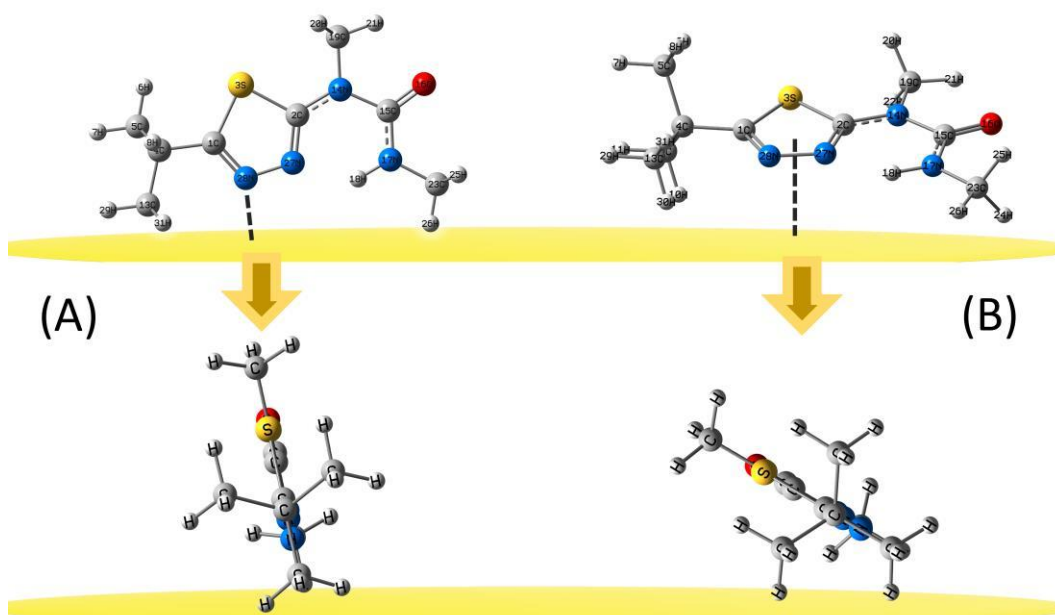


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 38B mostra a região de baixa frequência do espectro SERS de TBH, relacionada a interações metal-ligante (Rubim et al., 2008). Foi observada nesta região a banda mais intensa do espectro SERS, com máximo em 224 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{AgN})$ em consequência da adsorção de TBH (Fleischmann; Hill, 1983; Sbrana et al., 1990). Sbrana e colaboradores (1990) sugerem ainda a possibilidade de coordenação bidentada de derivados de 1,2-piridazina através de pares de elétrons solitários dos átomos de nitrogênio vicinais (Sbrana et al., 1990), geometria essa também possível para TBH. Considerando a discussão das geometrias de adsorção, é possível ainda inferir que, além da coordenação via nitrogênio, em ambos os casos os orbitais π do anel desempenhem um papel importante na interação com as AgNP. Na geometria perpendicular, as moléculas de TBH podem estar automontadas sob a superfície interagindo entre si por interações entre anéis e formando uma camada de moléculas mais organizadas, como reportado em literatura para moléculas heterocíclicas contendo átomos de nitrogênio (Pinheiro, L. S.; Temperini, 1999; Pinheiro, L. S.; Temperini, 1999). Já para adsorção próxima à paralela, tais orbitais possivelmente realizam interação direta com átomos de prata via atração eletrostática simultaneamente à ligação através dos pares de elétrons solitários dos átomos de nitrogênio, condição possível para uma orientação inclinada.

A adsorção de TBH na superfície de prata foi ainda investigada através de bandas relacionadas aos substituintes terc-butil e 1,3-dimetilureia. Nenhuma intensificação de bandas relacionadas ao primeiro grupo foi observada. A banda mais intensa relacionada a este grupo é observada em 827 cm^{-1} , referente à modo de $\nu(\text{CC})$, mas com perfil de intensidade relativa e frequência similares aos espectros Raman, indicando a não intensificação deste modo e sua fraca interação com as AgNP. Outras bandas ainda foram verificadas, mas todas em baixa intensidade, como é o caso das deformações angulares $\delta(\text{CH}_3)$ em 1444 e 999 cm^{-1} e $\delta(\text{CC})$ em 459 , 340 e 323 cm^{-1} , e os estiramentos $\nu(\text{CC})$ em 940 e 930 cm^{-1} . Vários modos de estiramento do grupo ureia foram observados ao longo do espectro SERS, mas não fornecendo informações adicionais e diferentes sobre a orientação de TBH com relação à superfície discutidas anteriormente. Modos de deformação angular deste grupo fornecem informações similares ao discutido para o grupo tiadiazol, com o favorecimento e intensificação de deformações tanto no plano como fora do plano, como é o caso das bandas em 1160 , 1134 , 769 , $685/651$, $618/608$ e 570 cm^{-1} . A respeito então de todas as informações extraídas do espectro SERS de TBH, foram propostas então as duas geometrias de adsorção já citadas, como ilustrado na Figura 39.

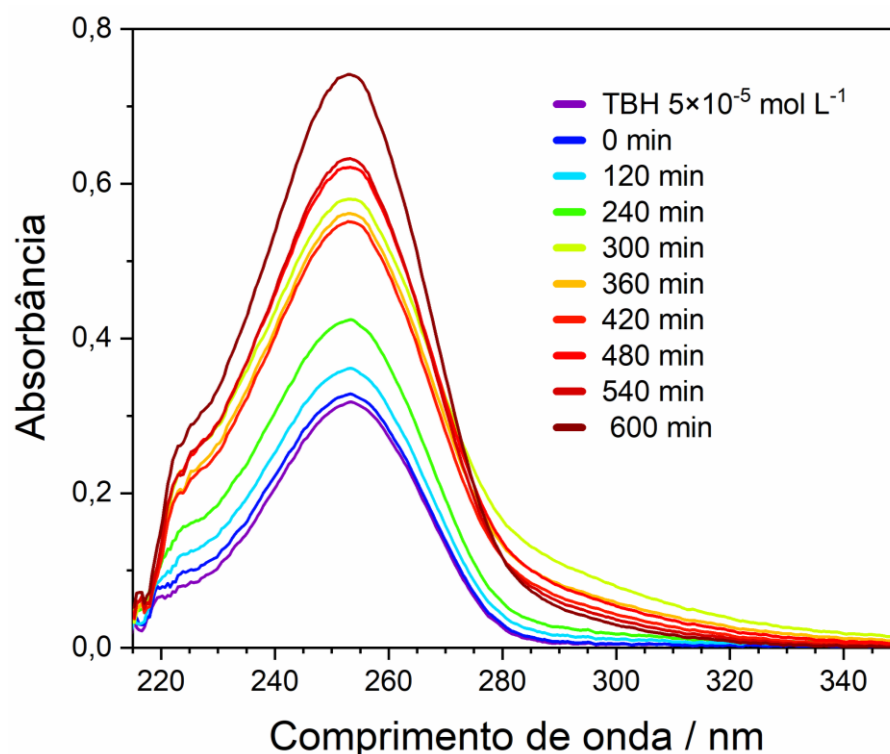
Figura 39 – Geometrias propostas para a adsorção de TBH na superfície de prata com orientação (A) perpendicular e (B) paralela favorecidas; visões frontais e laterais com relação ao anel tiadiazol



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 40 apresenta teste de degradação de TBH empregando catalisador híbrido CATiNT irradiado por luz VIS, sistema utilizado aqui como exemplo. Semelhante a resultados obtidos na degradação de PG, novamente grande aumento de absorbância foi verificado durante o monitoramento, mas agora de forma ainda mais expressiva. TBH, dentre os POP utilizados no trabalho, é considerado o de maior persistência no meio ambiente, isto é, menor degradabilidade, seja em condições ambientais ou induzidas (da Costa et al., 2021; Mahlalela et al., 2021). A maior parte dos trabalhos de degradação em literatura, que não são muitos, reporta principalmente o uso de métodos eletroquímicos ou fotolíticos/fotocatalíticos ativados por radiação UV-C ($\lambda < 280$ nm) de alta potência (proveniente de lâmpadas de vapor de Hg, outra problemática ambiental) (Gonçalves et al., 2023; Mahlalela et al., 2021; Montes; Silva; Aquino, 2017; Pereira et al., 2017), estes considerados muito mais agressivos quimicamente. Ainda assim nesses casos, dificilmente o grupo aromático, atribuição da única banda observada no espectro de absorção (transição $\pi \rightarrow \pi^*$), é aberto (Gonçalves et al., 2023; Gozzi et al., 2017; Pereira et al., 2017; Silva et al., 2010). Tal informação indica que qualquer composto que tenha sido gerado durante o experimento mostrado, responsáveis também pelo aumento de sinal em região acima de 280 nm (com ápice de intensidade em 300 minutos de irradiação), ainda contenha em sua estrutura tal grupo em sua forma inalterada. Tentativas de sua degradação em outros sistemas também foram realizadas (ver outros resultados no APÊNDICE C), mudando catalisador e fonte luminosa, verificando-se o mesmo perfil de mudança temporal. No entanto, como não foi possível tempo hábil para a conclusão de todos os experimentos (como feito para CV e PG), apenas este será aqui apresentado como exemplo.

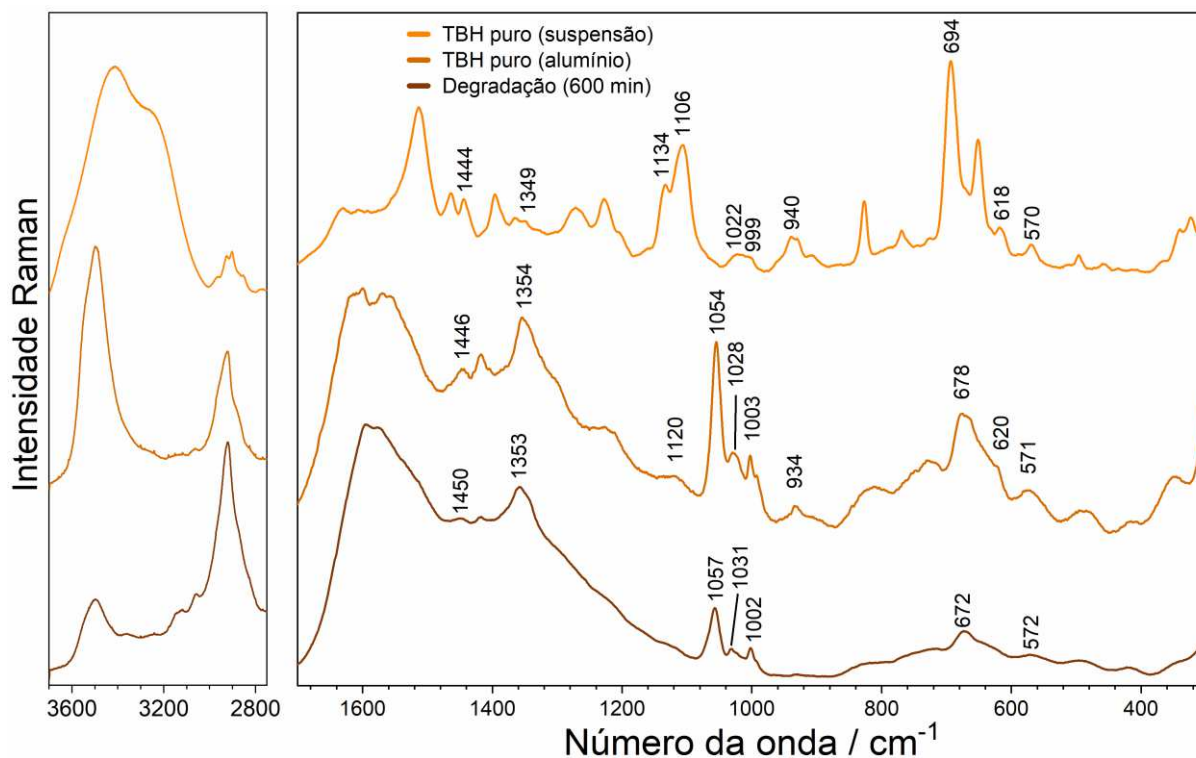
Figura 40 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de TBH a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ por fotocatalise VIS empregando CATiNT



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 41 apresenta agora análise SERS respectiva à reação de degradação mostrada na Figura 40. No regime de concentração empregado nas reações, diminuída em quatro vezes quando comparado ao espectro SERS em suspensão mostrado na Figura 37, não foi possível detecção do composto com a mistura na forma de coloide. Com isso, foi utilizada abordagem de secagem da mistura entre AgNP e a alíquota da reação de degradação em folha de alumínio, método que induz efeito similar a uma pré-concentração de amostra, e força a interação do analito com as AgNP após sua agregação forçada destas pela perda do solvente. Nesta nova condição, TBH se fez detectável, no entanto, perfil espectral muito diferente foi observado, devido à formação de novas geometrias de adsorção geradas pelo próprio preparo de amostra forçada (de Oliveira; Sant'Ana, 2023).

Figura 41 – Espectros SERS comparativos de TBH em suspensão a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e seco em folha de alumínio a $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e de alíquota de sua degradação de solução de TBH $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema CATiNT/VIS; $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Algumas semelhanças espectrais do novo espectro SERS podem ser relacionadas aos dados já apresentados. Pensando-se em uma geometria de adsorção próxima a paralela com relação à superfície, a interação forte entre átomos de Ag e N seria desfavorecida, o que alteraria diversas vibrações importantes do anel tiadiazol (ver Figura 38 e sua discussão). A banda SERS anteriormente referida à $\nu(\text{NN})$, fortemente deslocada com relação à respectiva banda Raman em decorrência de possível processo de transferência de carga, pode ser relacionada à banda verificada em 1057 cm^{-1} , muito mais próxima da frequência da banda Raman original. Ainda vislumbrando orientação tendendo à paralela, modo de respiração do anel deixaria de ser intensificado frente à deformação fora do plano, justificando o desaparecimento (ou deslocamento menos expressivo) desta vibração, que se fazia presente acima de 690 cm^{-1} , e agora pode ser relacionada à banda em 678 cm^{-1} . Adicionalmente a esta banda, o perfil espectral na faixa de $700 \text{ a } 550 \text{ cm}^{-1}$, atribuído principalmente ao anel, sofre grandes alterações. Por fim, a última das bandas SERS mais representativas de TBH, observada anteriormente em 1514 cm^{-1}

¹ e atribuídas à $\nu(\text{CN})$ do anel, desaparece no novo espectro, explicado possivelmente pela mudança de orientação com relação a superfície e pela interação mais fraca com o metal.

Apesar da geometria de adsorção se apresentar agora diferente da esperada, muito mais próxima à paralela pode ser inferida, o espectro SERS em amostra seca se mostra bem menos informativo, com menos bandas, quando comparado ao espectro em suspensão coloidal. Este resultado limita a investigação de geometrias e, conseqüente, a busca SERS por subprodutos e caminhos de reação. No entanto, informações ainda podem ser extraídas, principalmente com relação ao grupo aromático. Banda SERS referentes ao anel em nova geometria de adsorção, discutidas no parágrafo anterior, sofrem diversos deslocamentos, como destacado na Figura 41. A persistência e resistência a degradação pelo grupo tiadiazol já é reportada em literatura por diversos autores, utilizando diversos sistemas oxidativos (Gozzi et al., 2017, 2018), sugerindo que este esteja sendo observado mesmo após 600 minutos de irradiação em sistema CATiNT/VIS. A observação de bandas do anel ainda, além da presença de moléculas inalteradas, é indicativa de subprodutos que o contêm em sua estrutura e que também apresentem geometria de adsorção semelhantes à TBH.

A região de maior número de onda do espectro SERS, acima de 2800 cm^{-1} , também sofre algumas modificações relevantes. Bandas referentes a $\nu(\text{CH})$ se alargam e se sobrepõem mais fortemente, em conjunto a ganho de intensidade relativa, tanto no espectro inicial como no da amostra degradada. Tais ligações C–H estão presentes todas em grupos $-\text{CH}_3$ terminais, regiões muito susceptíveis a oxidação e já reportadas em literatura como sítios iniciais de degradação de TBH (Gonçalves et al., 2023; Silva et al., 2010). As bandas referentes à $\nu(\text{NH})$ do grupo ureia também se modificam, com perda de intensidade relativa; porém tal resultado pode ser apenas decorrente da mudança de geometria de adsorção e também a ausência de ligações de hidrogênio com solvente, não mais presente na amostra. A perda completa do substituinte ureia, onde a ligação N–H está contida, seria possível, mas esta informação é inconclusiva de acordo com o espectro observado. Adicionalmente, fundo espectral mais elevado em espectro SERS de amostra degradada comparado aos do composto puro sugere presença significativa de carbono, também característico de processos oxidativos avançados (Oliveira; Sant’Ana, 2023).

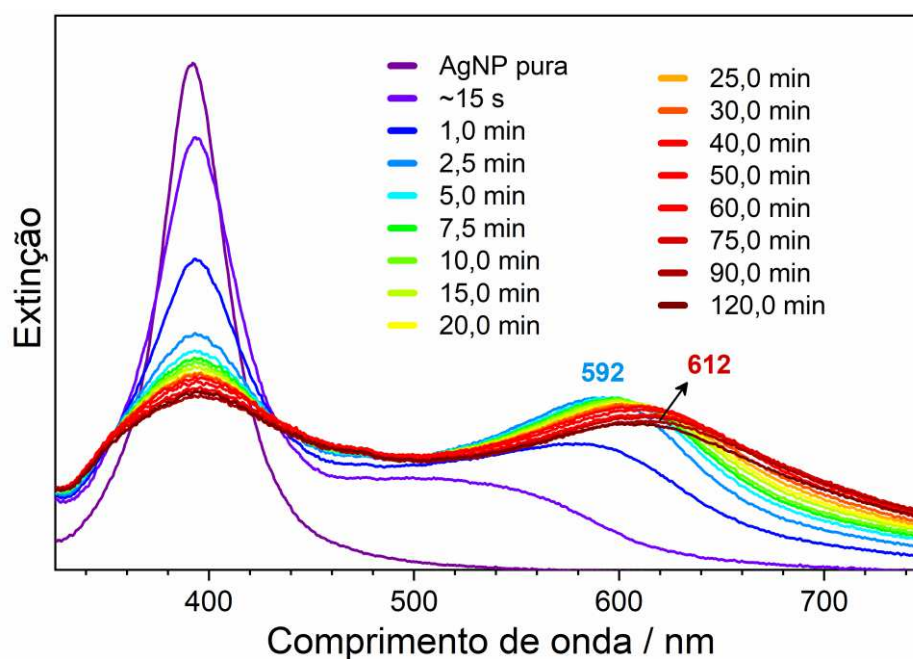
Em resumo, considerando as poucas informações obtidas até então sobre a degradação de TBH, pode ser inferida oxidação dos grupos metil presente nos substituintes dimetilureia e terc-butil, geralmente álcoois (cujo $\nu(\text{OH})$ se sobreporia à região de $\nu(\text{NH})$ citada) e aldeídos, similar ao mecanismo mostrado para degradação de CV (ver Figura 26A). Modificações sutis nos substituintes resguardam a proposta de não abertura do anel tiadiazol, o que causaria apenas

modificações, e não desaparecimento, de suas bandas características observadas tanto por espectroscopia UV-VIS como por SERS.

4.2.5 Pesticida imidacloprid (IMD)

A Figura 42 mostra a cinética de adsorção do pesticida IMD na superfície das AgNP, monitorada por espectroscopia UV-VIS. Similar à TBH (ver Figura 36), a adição de IMD ao coloide de AgNP também causou o aparecimento de nova banda LSPR em região acima de 500 nm. No entanto, a cinética de interação/agregação se deu muito mais rapidamente quando comparado ao primeiro pesticida, com o máximo de extinção da nova banda aparecendo em apenas 2,5 minutos, em 592 nm. Com o decorrer do monitoramento, o deslocamento da banda progride, mas lentamente, atingindo seu maior valor de comprimento de onda máximo após duas horas, em 612 nm, observando-se perfil cada vez menos intenso e mais alargado. Ambos os pesticidas apresentaram forte interação com as AgNP, mas IMD se mostrou ainda mais expressivo, considerando que este foi adicionado em menor concentração.

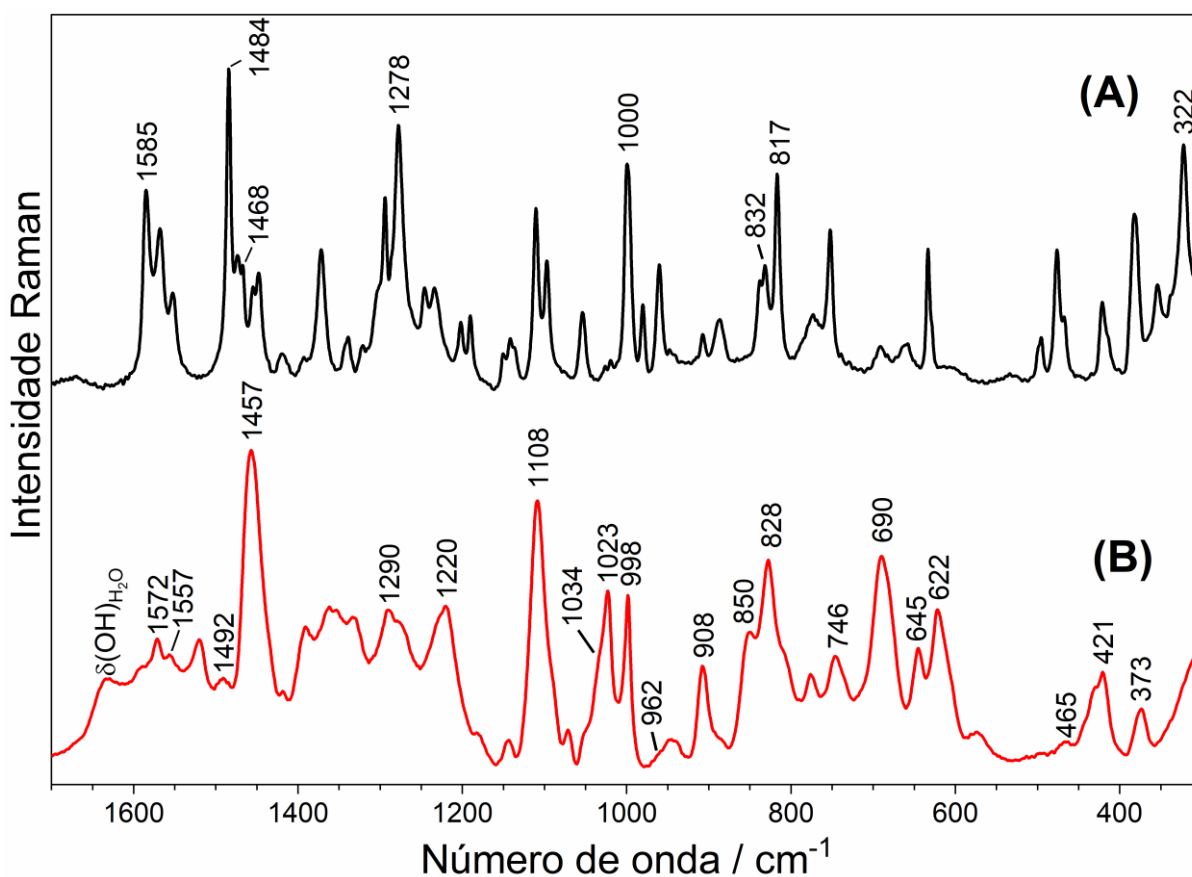
Figura 42 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da cinética de adsorção de IMD na superfície das AgNP. A concentração final de IMD foi $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 43 mostra o espectro Raman em fase sólida e o espectro SERS do IMD em suspensão coloidal de AgNP, enquanto a Tabela 5 mostra a atribuição das principais bandas Raman e SERS discutidas no documento (ver tabela de atribuição completa no APÊNDICE B), ambas baseadas nos cálculos de DFT realizados. No espectro Raman de fase sólida, mostrado na Figura 43A, apresenta sua banda de maior intensidade em 1484 cm^{-1} , atribuída principalmente aos modos de $\sigma(\text{CH}_2)$ do grupo 4,5-diidroimidazol, mas também a modos de $\nu(\text{CN})$ deste mesmo grupo, e de $\nu(\text{NO})$ do grupo nitro. Várias outras bandas de intensidade relativa intermediária são observadas em 1585 , 1278 , 1000 , 817 e 322 cm^{-1} , todas atribuídas principalmente a modos normais dos grupos piridina e diidroimidazol.

Figura 43 – Espectros (A) Raman de IMD em fase sólida e (B) SERS de IMD em suspensão aquosa de AgNP; concentração final à $2,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_0 = 532\text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 5 – Tentativa de atribuição para as bandas Raman e SERS de IMD discutidas. Todos os valores de número de onda são dados em cm^{-1}

Experimental		Teórico	Atribuição
Raman (s)	SERS (aq)	Raman (g / aq)	
1585 m	1592 f	1583 / 1548	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \rho(\text{NH})_{\text{di}}$
1568 m	1572 f	1572 / 1570	$\nu(\text{CC})_{\text{py}}$
1552 f	1557 mf	1549 / 1554	$\nu(\text{CN})_{\text{py}} + \nu(\text{CC})_{\text{py}} + \delta(\text{CCC})_{\text{py}}$
1484 F	1492 mf	1483 / 1460	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{CN})_{\text{di}} + \sigma(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
1468 m	1457 F	1444 / 1418	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \sigma(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
1293 m	1290 f	1294 / 1289	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) + \delta(\text{CNH})_{\text{di}}$
1278 F	1277 f	1275 / 1274	$\nu(\text{CC})_{\text{py}} + \delta(\text{CCH})_{\text{py}} + \delta(\text{CNH})_{\text{py}}$
1202 f	1220 f	1206 / 1214	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{CC})$
1110 m	1108 m	1111 / 1113	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \delta(\text{CCH})$
1000 m	1034 / 1023 / 998 o / m / m	1002 / 1002	$\delta(\text{CCC} + \text{CNC})_{\text{re.anel}}$
960 f	962 o	955 / 976	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN})_{\text{di}}$
908 f	908 m	907 / 909	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \delta(\text{CCH}) + \gamma(\text{CNCH})_{\text{py}} + \gamma(\text{CCCH})$
838 f	850 m	843 / 833	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{py}} + \gamma(\text{CCCH})$
832 f	828 m	833 / 838	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{di}} + \gamma(\text{NCCH})_{\text{py}} + \gamma(\text{CCCH})_{\text{di}}$
817 m	807 o	808 / 805	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCN})_{\text{py}}$
752 m	746 f	734 / 734	$\delta(\text{NO}_2) + \delta(\text{NNO})$
691 f	690 m	699 / 696	$\gamma(\text{CNNN})_{\text{di}}$
634 f	645 f	639 / 636	$\nu(\text{CCl})_{\text{py}} + \delta(\text{CCN})_{\text{py}} + \delta(\text{CNC})_{\text{di}}$

629 o	622 m	614 / 615	$\delta(\text{CCN})_{\text{py}} + \delta(\text{CCC})_{\text{py}}$
468 o	465 mf	461 / 461	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \nu(\text{NN}) + \delta(\text{NO}_2)$ $+ \delta(\text{NNO}) + \delta(\text{CNC})$
422 f	421 f	444 / 439	$\nu(\text{CCl})_{\text{py}} + \delta(\text{NNO}) +$ $\gamma(\text{CNCC})_{\text{py}} + \gamma(\text{CNCCl})_{\text{py}}$
377 o	373 f	404 / 397	$\nu(\text{CCl})_{\text{py}} + \gamma(\text{CCCN})_{\text{py}}$
322 m	–	324 / 316	$\nu(\text{CCl})_{\text{py}} + \gamma(\text{CNCCl})_{\text{py}}$
–	232 mF		$\nu(\text{AgN})$

v: vibração do tipo estiramento; ν_s : vibração do tipo estiramento simétrico; ν_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mf: intensidade muito fraca; f: intensidade fraca; me: intensidade média; F: intensidade forte; mF: intensidade muito forte; o: banda ombro; di: substituinte 2,3-diidroimidazol; py: grupo piridina; re.anel: respiração do anel piridínico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O espectro SERS do IMD, mostrado na Figura 43B, apresenta suas bandas de maior intensidade relativa em 1457, 1108, 998, 828 e 690 cm^{-1} , relacionadas às bandas em 1468, 1000, 832 e 691 cm^{-1} do espectro Raman, observando-se ainda grande modificação no perfil espectral e de intensidade de diversas bandas. A principal banda SERS de IMD, em 1457 cm^{-1} , é atribuída aos modos $\nu(\text{CN})$ e $\sigma(\text{CH}_2)$ do grupo 4,5-diidroimidazol, permitindo-nos sugerir que, por regra de seleção de superfície, esses modos possuem componentes perpendiculares à superfície das AgNP (Moskovits; Maynard; DiLella, 1988; Moskovits; Suh, 1984). As demais bandas destacadas anteriormente, com exceção do modo em 998 cm^{-1} , envolvem principalmente modos normais como $\nu(\text{CN})$ e deformação angular tanto no plano como fora do plano deste mesmo grupo, indicando que esta porção da molécula desempenhe um papel importante na interação de IMD com a superfície do metal.

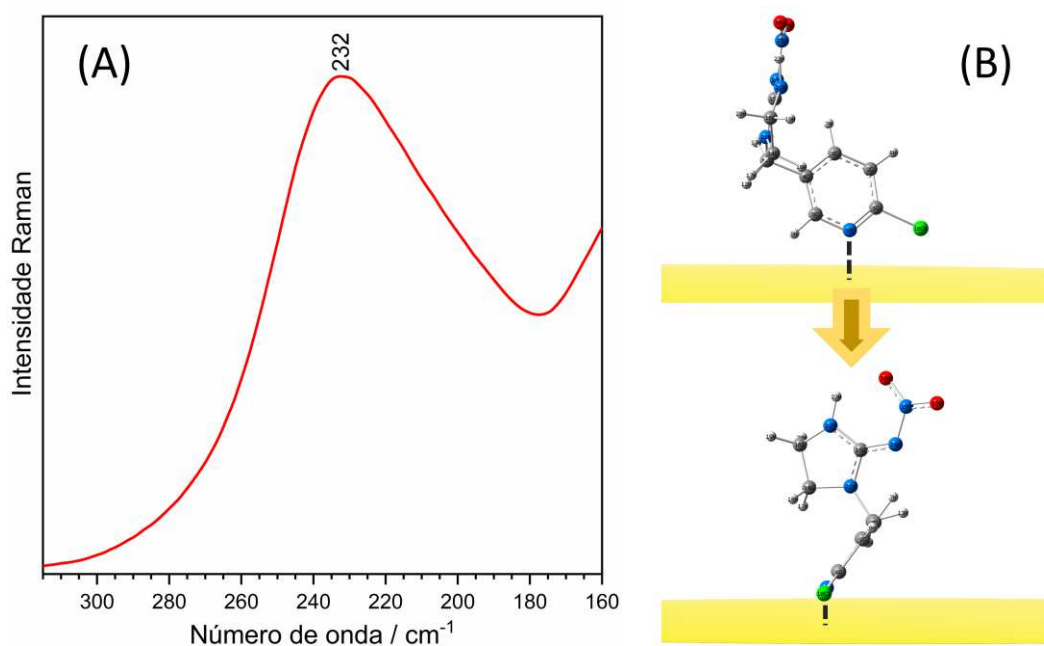
A banda SERS observada em 1023 cm^{-1} inicialmente não corresponde a nenhum modo do IMD, bem como a presença de ombro em 1034 cm^{-1} sobreposta à primeira citada, devido suas ausências no espectro da Figura 43A e também nos cálculos DFT. Porém, o surgimento dessa banda pode estar relacionado à interação do anel piridínico com AgNP e ao modo de

respiração deste anel inicialmente verificado em 1000 cm^{-1} no espectro Raman. Tal mudança substancial na frequência de vibração, já relatada em literatura, ocorre devido ao comprometimento do par solitário de elétrons do átomo de nitrogênio após sua quimissorção na superfície metálica (Golab et al., 1988; Sant'Ana et al., 2003), similar a adsorção de TBH pelo anel tiadiazol. Também é notável a observação de outras bandas SERS relacionadas a este grupo, como as relacionadas à deformação angular no plano em 645 e 622 cm^{-1} , e deformação fora do plano em 908 , 850 e 421 cm^{-1} , além de diversas outras bandas de baixa intensidade referente também a deformações angulares deste grupo. Outras bandas relacionadas a estiramentos são observadas em $1572/1557$ e $421/373\text{ cm}^{-1}$ atribuídas principalmente a $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ e $\nu(\text{CCL})$, respectivamente. Tais resultados permitem inferir que a adsorção através do nitrogênio da piridina ocorra de forma inclinada em relação à superfície, favorecendo a intensificação de modos no plano e fora do plano do grupo aromático, além de fortes evidências da presença de grupos piridinil livres e coordenados, dada observação de banda em 998 cm^{-1} (equivalente à banda em 1000 cm^{-1} no espectro Raman)

Além da coordenação pelo anel piridínico, também foi avaliada a interação do IMD através do grupo nitro. Dentre as bandas SERS mais intensas já mencionadas, nenhuma delas pôde ser total ou parcialmente relacionada ao grupo nitro, conforme mostrado na distribuição de energia potencial no APÊNDICE B. Banda SERS de baixa intensidade relacionada ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ é observada em 1492 cm^{-1} , enquanto bandas também pouco intensas e associadas a $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ em 1290 e 1220 cm^{-1} também são verificadas. Bandas SERS envolvendo a ligação N–N, diretamente relacionada ao grupo nitro e formando o grupo maior nitramida ($\text{R}-\text{NNO}_2$), também estão presentes em baixa intensidade, como a banda ombro em 962 cm^{-1} , atribuída principalmente ao modo $\nu(\text{NN})$. Outras bandas SERS relacionadas a este grupo também são fracamente intensificadas, como as bandas em 746 , 465 e 421 cm^{-1} , atribuídas principalmente aos modos $\delta(\text{NO}_2)$ e $\delta(\text{NNO})$. O conjunto de informações vibracionais envolvendo o grupo nitro e átomos vizinhos indica que esta fração da molécula apresente fraca interação com a superfície metálica, possivelmente impedida em decorrência do recobrimento negativo do NP gerado pelo excesso de agente redutor e de espécies oxidadas deste como borato e tetrahidroxiborato (Hynning; Zukoski, 1998; Kim et al., 2007; Muniz-Miranda et al., 2007). Os resultados para este grupo sugerem ainda sua possível orientação perpendicular ou tendendo a perpendicularidade à superfície devido ao favorecimento dos modos normais de estiramento e deformação no plano deste grupo em detrimento de modos de deformação fora do plano.

A Figura 44A mostra a região de baixa frequência do espectro SERS apresentado na Figura 43. A banda de forte intensidade em 232 cm^{-1} , sendo essa a banda mais intensificada de todo o espectro SERS. Como mencionado anteriormente, esta região do espectro normalmente é relacionada à interação metal-ligante, banda na faixa de 240 a 230 cm^{-1} atribuída em literatura a estiramentos $\nu(\text{AgN})$ ou $\nu(\text{AgCl})$ (Rubim et al., 2008; Sánchez-Cortés; García-Ramos, 2001; Vivoni et al., 2003). Como neste caso não se têm a adição de íons cloreto ao sistema, além da observação do deslocamento do modo normal de respiração do anel piridínico devido à sua coordenação de superfície, a atribuição mais razoável para esta banda então seria $\nu(\text{AgN})$. Com isso, de acordo então com as características espectrais discutidas para os espectros Raman e SERS de IMD em coloide de AgNP, a Figura 44B apresenta sugestão de geometria de adsorção deste composto na superfície metálica.

Figura 44 – (A) Região de baixa frequência do espectro SERS de IMD; $\lambda_0 = 532\text{ nm}$. (B) Geometria proposta para a adsorção de IMD na superfície de prata, visão fronta e lateral com relação ao anel piridínico

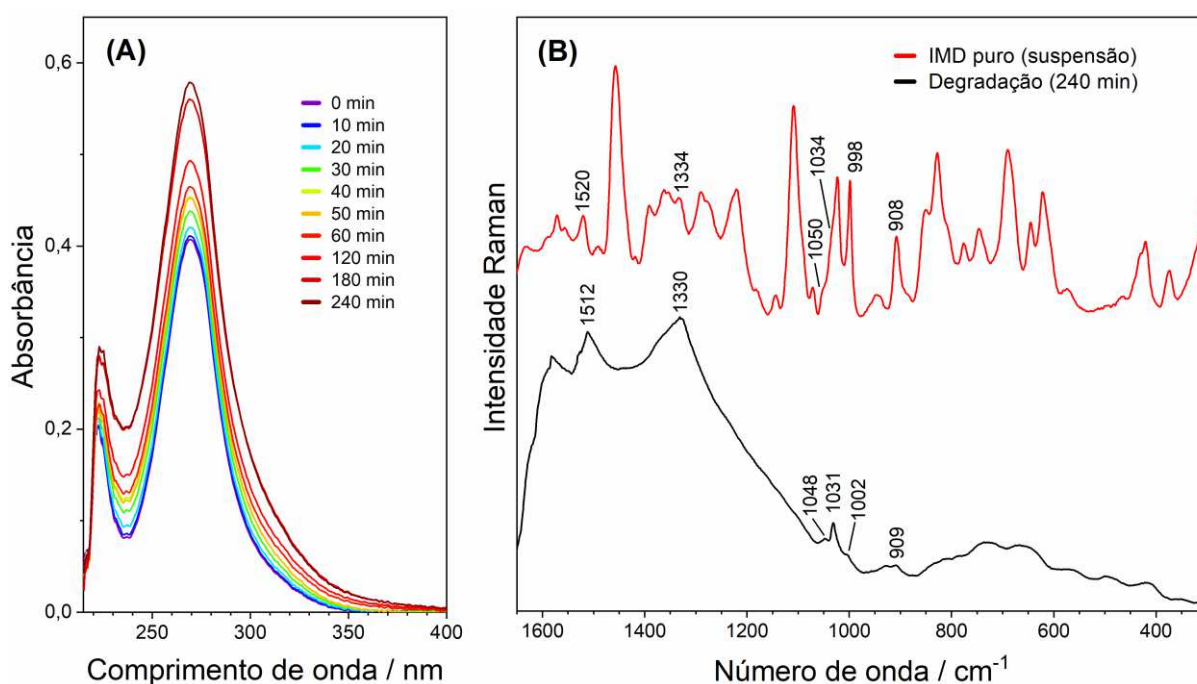


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 45A apresenta tentativa de degradação de IMD em sistema CATiNT/VIS. Novamente, muito parecido com os experimentos de PG e TBH, aumento de sinal foi observado durante todo o período de irradiação. Entretanto, diferente dos outros POP, tal perfil de

deslocamento hipercrômico se deu uniformemente ao longo de todo o espectro, sem alterações evidentes que possam significar a degradação do composto. A Figura 45B apresenta espectro SERS de alíquota do final da reação de degradação teste. Algumas poucas bandas SERS podem ser observadas após 6 horas de reação, principalmente as características ao anel piridínico na faixa de 1050 a 1000 cm^{-1} . Tais bandas foram verificadas todas deslocadas com relação ao espectro do mesmo composto obtido em suspensão, também mostrado na Figura 45B. No entanto, dada a escassez de informações adicionais os poucos resultados são de difícil interpretação, inconclusivos, podendo ser sinal de degradação, mais provável dado o forte sinal de carbono amorfo (intensificado por ressonância com o laser empregado), mas também mudanças na geometria de adsorção em sistema seco, similar à TBH. Tais resultados, em conjunto os com resultados verificados para TBH, evidenciam ainda a problemática dos pesticidas frente a outros POP, sendo estes geralmente mais difíceis de se remover de meios contaminados dada alta estabilidade química, fotoquímica e térmica, e também de sua difícil detecção.

Figura 45 – Monitoramento por espectroscopia UV-VIS da degradação de IMD a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} por fotocatalise VIS empregando CATiNT, e (B) análise SERS em AgNP do final de reação



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5 CONCLUSÕES

A presente tese de doutorado demonstrou o desenvolvimento de nanoestruturas híbridas baseadas em nanotubos de titanato modificados com nanopartículas de prata e óxidos de cobre, demonstrando sua elevada eficiência como fotocatalisadores operantes sob radiação visível, mas também em luz visível e ultravioleta combinadas. A convergência entre a engenharia de materiais e a espectroscopia molecular permitiu não apenas a degradação de poluentes orgânicos, mas, fundamentalmente, a introdução da espectroscopia SERS como uma ferramenta diagnóstica superior às metodologias analíticas convencionais, como a limitada, mas muito utilizada espectroscopia UV-VIS. Os resultados obtidos reiteram que a modificação superficial dos TiNT com metais nobres e semicondutores de *band gap* estreito seja uma estratégia eficaz para promover uma separação espacial de cargas eficiente e estender a atividade catalítica para o espectro visível, superando limitações de catalisadores comerciais como TiO₂.

Um dos pilares centrais deste trabalho foi a demonstração da dupla finalidade da espectroscopia SERS, que atuou com igual excelência tanto na detecção do analito e dos subprodutos quanto no auxílio da investigação e construção de mecanismos de reação, performando papel central em dois ramos muito importantes dentro da Química Ambiental. No campo da detecção, a técnica viabilizou a identificação de moléculas de cristal violeta, penicilina G e pesticidas em concentrações de submilimolar, onde a espectroscopia UV-VIS já não apresentava sensibilidade e seletividade suficiente. Essa capacidade de detecção é vital para o monitoramento ambiental, pois permite identificar contaminantes antes que atinjam níveis críticos de toxicidade, estabelecendo a espectroscopia SERS como técnica de sensoriamento químico de alta sensibilidade.

No que tange ao monitoramento das reações de degradação, a aplicação da espectroscopia vibracional intensificada permitiu uma análise estrutural sem precedentes dos metabólitos formados. Para o corante cristal violeta, foi possível mapear a desmetilação sequencial e formação de derivados de pararosnilina, enquanto o monitoramento SERS inédito da degradação de penicilina G revelou a abertura do anel β -lactâmico, passo crucial para a perda da atividade biológica deste antibiótico, além da observação de mais subprodutos quando comparado ao corante. Na análise SERS dos pesticidas tebuthiuron e imidacloprid, cuja aplicação era também inédita para tebuthiuron, a técnica forneceu informações refinadas sobre a orientação e sítios de ancoragem molecular destes na superfície metálica nanoestrutura. No entanto, para a última classe de POP avaliadas, a detecção SERS compostos formados bem

como seus experimentos de degradação fotocatalítica, foram ineficientes, apesar da detecção sensível dos compostos puros, ressaltando a problemática que estas substâncias possuem comparadas a outras classes de POP, considerando mais persistentes e difíceis de se remover comparado aos demais.

A relevância desta abordagem torna-se ainda mais evidente ao considerarmos as limitações inerentes ao ramo da fotocatalise heterogênea tradicional. Comumente, a caracterização de subprodutos de degradação exige o uso de técnicas de alta complexidade, como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS). Embora precisas, essas técnicas envolvem custos operacionais elevados, preparos de amostra demorados e equipamentos de manutenção dispendiosa. O uso da espectroscopia SERS nesta tese demonstrou que é possível obter informações químicas detalhadas de forma direta, rápida e com mínimo preparo e mínima quantidade de amostra, este último que se resume basicamente à mistura da amostra líquida com as nanopartículas, eliminando etapas morosas e onerosas como processos de extração e separação com auxílio de solventes orgânicos (também tóxicos em alguns casos) que muitas vezes mascaram a realidade do processo reacional.

Por fim, esta pesquisa entrega à comunidade científica metodologias para o tratamento e análise de águas residuárias. A integração de catalisadores plasmônicos com a espectroscopia SERS soluciona o gargalo da detecção de metabólitos, que muitas vezes são ignorados em estudos de fotocatalise por serem "invisíveis" à espectroscopia UV-VIS ou por apresentarem sobreposição de bandas. Conclui-se que o monitoramento molecular refinado aqui apresentado é o caminho para a validação real de tecnologias de remediação ambiental, auxiliando na verificação de que a degradação levou ou não à redução da periculosidade química dadas as estruturas observadas, e não apenas à descoloração de soluções, como frequentemente é feito no caso de corantes, por exemplo.

REFERÊNCIAS

ABEBE, B.; MURTHY, H. C. A.; AMARE, E. Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 14, p. 100336, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100336>.

ACHARYA, L. K. et al. Pesticide contamination in groundwater: processes, risks, and mitigation strategies. **Discover Agriculture**, [s. l.], v. 3, n. 1, 2025.

AKERDI, A. G.; BAHRAMI, S. H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103283, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103283>.

AL-TOHAMY, R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 231, p. 113160, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.

ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1977. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00457a071>.

ALEHASHEM, M. et al. Herbicides and pesticides synergistically interact at low concentrations in complex mixtures. **Chemosphere**, [s. l.], v. 353, n. November 2023, p. 141431, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141431>.

ALI, I. O. et al. Silver nanoparticles @ titanate nanotubes composite: Synthesis, characterization, applications and docking. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 137, n. November 2021, p. 109187, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109187>.

ALI, H. M.; SHEHATA, S. F.; RAMADAN, K. M. A. Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 2917–2926, 2016.

AMENDOLA, V. et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 29, p. 203002, 2017.

ANI, I. J. et al. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 205, p. 930–954, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.189>.

ARISEKAR, U. et al. Accumulation of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fish, water, and sediments in the Thamirabarani river system of southern peninsular India. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.11.003>.

AROTIBA, O. A.; ORIMOLADE, B. O.; KOIKI, B. A. Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 22, p. 25–34, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.018>.

BALAPURE, A.; RAY DUTTA, J.; GANESAN, R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials. **RSC Applied Interfaces**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 43–69, 2024.

BANTI, C. N. et al. Study of penicillin degradation mechanism upon interaction with silver(I) ions. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 509, n. April, p. 119683, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119683>.

BAVYKIN, D. V. et al. Application of magic-angle spinning NMR to examine the nature of protons in titanate nanotubes. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 2458–2465, 2010.

BHASKAR REDDY, A. V. et al. Simulation of a conventional water treatment plant for the minimization of new emerging pollutants in drinking water sources: process optimization using response surface methodology. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 19, p. 11550–11560, 2017.

BLANDRE, E. et al. Limit of efficiency of generation of hot electrons in metals and their injection inside a semiconductor using a semiclassical approach. **ACS Photonics**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 3613–3620, 2018.

BONANCÊA, C. E. et al. Substrate development for surface-enhanced Raman study of photocatalytic degradation processes: Congo red over silver modified titanium dioxide films. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 69, n. 1–2, p. 34–42, 2006.

BONANCÊA, C. E. et al. Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 77, n. 3–4, p. 339–345, 2008.

BUENO, R. et al. SEMICONDUTORES HETEROESTRUTURADOS: UMA ABORDAGEM SOBRE OS PRINCIPAIS DESAFIOS PARA A OBTENÇÃO E APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOQUÍMICOS AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS.

Química Nova, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6928&nomeArquivo=RV20190055.pdf.

BURASO, W. et al. Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 5, n. 11, 2018.

CALDAS, E. D. Toxicological Aspects of Pesticides. In: SUSTAINABLE AGROCHEMISTRY. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 275–305. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-17891-8_9.

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

CAMPOSECO, R. et al. Tailoring surface nanotube properties with copper nanoparticles for hydrogen production performance. **Materials Letters**, [s. l.], v. 290, p. 129500, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129500>.

CAMPOSECO, R.; HINOJOSA-REYES, M.; ZANELLA, R. Behavior of the Energy Levels of Hydrogen Titanate Nanotubes Decorated with Au, Ag, Mn, and Ni and Their Effect on the H₂ Evolution. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 65, n. 9–12, p. 989–999, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01639-w>.

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

CARENA, L. et al. Phototransformation of the fungicide tebuconazole, and its predicted fate in sunlit surface freshwaters. **Chemosphere**, [s. l.], v. 303, n. P2, p. 134895, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134895>.

CAREY, D. M.; KORENOWSKI, G. M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 108, n. 7, p. 2669–2675, 1998. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jcp/article/108/7/2669/182520/Measurement-of-the-Raman-spectrum-of-liquid-water>.

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

CEBALLOS-CHUC, M. C. et al. Influence of brookite impurities on the raman spectrum of TiO₂ anatase nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 34, p. 19921–19930, 2018.

CESARATTO, A.; LOMBARDI, J. R.; LEONA, M. Tracking photo-degradation of triarylmethane dyes with surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 418–424, 2017.

CHAKRAVORTY, A.; ROY, S. Sustainable Chemistry for the Environment A review of photocatalysis , basic principles , processes , and materials. **Sustainable Chemistry for the Environment**, [s. l.], v. 8, p. 100155, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>.

CHE, T. et al. Detecting a Quasi-stable Imine Species on the Reaction Pathway of SHV-1 β -Lactamase and 6 β -(Hydroxymethyl)penicillanic Acid Sulfone. **Biochemistry**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 734–743, 2015.

CHEN, C. H. et al. Biodegradation of crystal violet by a *Shewanella* sp. NTOU1. **Chemosphere**, [s. l.], v. 72, n. 11, p. 1712–1720, 2008.

CHEN, M. et al. Multisite Pt/H₂Ti₂O₅-TiO₂ catalyst for formaldehyde oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 363, n. November 2024, 2025.

CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. Bin. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 33–38, 2005.

CLARKE, S. J. et al. Rapid monitoring of antibiotics using Raman and surface enhanced Raman spectroscopy. [s. l.], p. 1019–1026, 2005.

CLAVERO, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. **Nature Photonics**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 95–103, 2014.

COLUMBUS, S. et al. Assessing the efficiency of photocatalytic removal of alizarin red using copper doped zinc oxide nanostructures by combining SERS optical detection. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 432, n. February, p. 114123, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114123>.

CONFORTIN, D. et al. Crystal violet: Study of the photo-fading of an early synthetic dye in aqueous solution and on paper with HPLC-PDA, LC-MS and FORS. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 231, n. 1, 2010.

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

COYLE, C. M.; CHUMANOV, G.; JAGODZINSKI, P. W. Surface-Enhanced Raman Spectra of the Reduction Product of 4-Cyanopyridine on Copper Colloids. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 757–762, 1998.

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

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.

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

DA COSTA, A. J. M. et al. Treatment of Tebuthiuron in synthetic and real wastewater using electrochemical flow-by reactor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 882, p. 114978, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.114978>.

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

DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Vibrational Spectroscopy Raman spectroscopy : Recent advancements , techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 57, n. 2, p. 163–176, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>.

DE CARVALHO, D. F. et al. Surface-enhanced Raman scattering study of the redox adsorption of p-phenylenediamine on gold or copper surfaces. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 103, p. 108–113, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.059>.

DE OLIVEIRA, R.; MARTINI, W. da S.; SANT'ANA, A. C. Combined effect involving semiconductors and plasmonic nanoparticles in photocatalytic degradation of pesticides. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 17, n. December 2021, p. 100657, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100657>.

DE OLIVEIRA, R.; SANT'ANA, A. C. Crystal violet degradation by visible light-driven AgNP/TiO₂ hybrid photocatalyst tracked by SERRS spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 133, n. February, p. 103694, 2024. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2024.103694>.

DE OLIVEIRA, R.; SANT'ANA, A. C. Featured Properties of the Adsorption of Tebuconazole on Ag Surface Characterized through SERS Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–8, 2023. Disponível em: https://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=11469&nomeArquivo=2022-0345AR.pdf.

DE OLIVEIRA, R.; SANT'ANA, A. C. Surface control in the adsorption of tebuthiuron on modified silver surfaces tracked by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 322, n. March, p. 124832, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124832>.

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

DIETZEK, B. et al. Introduction to the Fundamentals of Raman Spectroscopy. In: DIEING, T.; HOLLRICHER, O.; TOPORSKI, J. (org.). **Confocal Raman Microscopy**. Berlin, Heidelberg: Springer Nature, 2010. p. 21–42.

DOS SANTOS, D. P.; GRASSESCHI, D. NANOMATERIAIS PLASMÔNICOS: PARTE II. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE SUPERFÍCIE E SUA APLICAÇÃO EM SENSORES E CATALISADORES. **Química Nova**, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 1482–1499, 2020.

DU, Y. et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 308, p. 58–66, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.035>.

EDWARDS, H. G. M. **Handbook of Vibrational Spectroscopy - Spectra–Structure Correlations in Raman Spectroscopy**. [S. l.: s. n.], 2001.

EL-NAGGAR, M. E.; WASSEL, A. R.; SHOUAIR, K. Visible-light driven photocatalytic effectiveness for solid-state synthesis of ZnO/natural clay/TiO₂ nanoarchitectures towards complete decolorization of methylene blue from aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 15, n. October 2020, p. 100425, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100425>.

EL-ZAHRY, M. R. et al. Utility of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) for elucidation and simultaneous determination of some penicillins and penicilloic acid using hydroxylamine silver nanoparticles. **Talanta**, [s. l.], v. 144, p. 710–716, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.015>.

ESPORRÍN-UBIETO, D. et al. Engineered Plasmonic and Fluorescent Nanomaterials for

Biosensing, Motion, Imaging, and Therapeutic Applications. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 37, n. 49, 2025. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202502171>.

FAN, H. J. et al. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 171, n. 1–3, p. 1032–1044, 2009.

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

FAN, M.; ANDRADE, G. F. S.; BROLO, A. G. A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1097, p. 1–29, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.049>.

FANG, W.; XING, M.; ZHANG, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 32, p. 21–39, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>.

FAVARO, G. et al. Application of LC-MS and LC-MS-MS to the analysis of photo-decomposed crystal violet in the investigation of cultural heritage materials aging. **Journal of Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 1660–1670, 2012.

FAWZY, A.; TOGHAN, A. Unprecedented Treatment Strategy of Aquatic Environments: Oxidative Degradation of Penicillin G by Chromium Trioxide in Acidic Media and the Impact of Metal Ion Catalysts: Kinetics and Mechanistic Insights. **ACS Omega**, [s. l.], v. 5, n. 50, p. 32781–32791, 2020.

FENG, Y. et al. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. **Chemosphere**, [s. l.], v. 189, p. 643–651, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.109>.

FERREIRA, V. C. et al. Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 142, n. 1, p. 355–362, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.029>.

FILGUEIRAS, A. L. et al. Adsorption study of antibiotics on silver nanoparticle surfaces by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 136, n. PB, p. 979–985, 2015.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine

adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 163–166, 1974.

FLEISCHMANN, M.; HILL, I. R. Surface enhanced raman scattering from silver electrodes: Formation and photolysis of chemisorbed pyridine species. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, [s. l.], v. 146, n. 2, p. 353–365, 1983. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072883805956>.

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

FRIEDMANN, D. et al. Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: State-of-the-art and future perspectives. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 20, p. 5391–5411, 2016.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Inc., Wallingford CT**. Wallingford CT, USA: Gaussian Inc., 2016.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, [s. l.], v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/238037a0>.

FYTORY, M. et al. Photocatalytic Nanocomposite Based on Titanate Nanotubes Decorated with Plasmonic Nanoparticles for Enhanced Broad-Spectrum Antibacterial Activity. **ACS Applied Bio Materials**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 6720–6729, 2024.

GADHI, T. A.; MAHAR, R. B.; BONELLI, B. Actual mineralization versus partial degradation of wastewater contaminants. In: **NANOMATERIALS FOR THE DETECTION AND REMOVAL OF WASTEWATER POLLUTANTS**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020. p. 331–350. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00012-8>.

GAJOVIĆ, A. et al. High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 924–926, n. C, p. 183–191, 2009.

GAL, G. et al. Band gap determination of semiconductor powders via surface photovoltage spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 86, n. 10, p. 5573–5577, 1999.

GAO, T.; FJELLVÅG, H.; NORBY, P. Crystal Structures of Titanate Nanotubes : A Raman Scattering Study. [s. l.], v. 48, n. 4, p. 1423–1432, 2009.

GAUTAM, P.; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, S. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 237, p. 117639, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639>.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications. [s. l.], 2007.

GOLAB, J. T. et al. A surface enhanced hyper-Raman scattering study of pyridine adsorbed onto silver: Experiment and theory. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 88, n. 12, p. 7942–7951, 1988.

GONÇALVES, B. R. et al. Influence of water matrix components and peroxide sources on the transformation products and toxicity of tebuthiuron under UVC-based advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 859, n. September 2022, 2023.

GOTIĆ, M. et al. Raman investigation of nanosized TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 28, n. 7, p. 555–558, 1997.

GOZZI, F. et al. Influence of chelation on the Fenton-based electrochemical degradation of herbicide tebuthiuron. **Chemosphere**, [s. l.], v. 199, p. 709–717, 2018.

GOZZI, F. et al. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 310, p. 503–513, 2017.

GRANONE, L. I. et al. Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: A meaningful approach?. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 1169–1192, 2018.

GRASSESCHI, D.; TOMA, H. E. The SERS effect in coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 333, p. 108–131, 2017.

HAMZA REGUIG, S. et al. Activity of copper nanoparticles supported on titanate nanotubes to synthesize 1,2,3-triazoles by microwave irradiation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 138, n. 4, p. 2329–2350, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-025-02845-9>.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HAO, E.; SCHATZ, G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 120, n. 1, p. 357–366, 2004. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jcp/article/120/1/357/534157/Electromagnetic-fields-around-silver-nanoparticles>.

HARRAZ, F. A. et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates from

silver plated-porous silicon for detection of crystal violet. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 331, p. 241–247, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.042>.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001078>.

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

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, [s. l.], v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01198136>.

HONG, C. et al. Analytical Methods Novel analysis based on Raman spectroscopy in nutrition science. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 17, p. 1977–1996, 2025.

HU, W. et al. Atomic-scale control of TiO₆ octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 4, p. 1–9, 2014.

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

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

ITOH, T. et al. Toward a New Era of SERS and TERS at the Nanometer Scale: From Fundamentals to Innovative Applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 123, n. 4, p. 1552–1634, 2023.

JAMRÓZ, M. H. **Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4**. Warsaw, Poland: [s. n.], 2010. Disponível em: <http://www.smmg.pl>.

JAMRÓZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 114, p. 220–230, 2013.

JANG, J. H. et al. Formation of Trititanate Nanotubes by Non-Hydrothermal Methods Optical Properties and Surface-Exciton Dynamics Studied by Photoluminescence Spectroscopy. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [s. l.], v. 53, p. 123–130, 2006.

JEANMAIRE, D. L.; VAN DUYNE, R. P. Surface Raman Spectroelectrochemistry PART I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 84, p. 1–20, 1977. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072877802246>.

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

JIANG, X. et al. Rapid monitoring of benzylpenicillin sodium using Raman and surface enhanced Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 140, p. 474–478, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.016>.

JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 129, n. 2, p. 021102, 2021. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0030809>.

KALP, M. et al. Different Intermediate Populations Formed by Tazobactam , Sulbactam , and Clavulanate Reacting with SHV-1 -Lactamases : Raman Crystallographic Evidence. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 2338–2347, 2009.

KASUGA, T. et al. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

KATOH, R.; TAKAHASHI, K.; SUGAWA, K. Quantum Yields of Photoluminescence of TiO₂ Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 126, n. 49, p. 20954–20959, 2022.

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

KHALID, M. S. et al. 0D/1D Heterostructure of Bismuth Molybdate Cluster-Anchored Sodium Titanate Nanotubes for Blue-Light-Driven Photooxidation. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 6201–6209, 2025.

KHAN, S. H.; PATHAK, B. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 13, n. October 2019, p. 100290, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100290>.

KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.

KITADAI, N. et al. Effects of ions on the oh stretching band of water as revealed by atr-ir spectroscopy. **Journal of Solution Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 1055–1077, 2014.

KITANO, M. et al. Protonated titanate nanotubes with Lewis and Brønsted acidity: Relationship between nanotube structure and catalytic activity. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 385–393, 2013.

KNEIPP, K. et al. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 78, n. 9, p. 1667–1670, 1997. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1667>.

KNEIPP, K. et al. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 99, n. 10, p. 2957–2975, 1999.

KOŁĄTAJ, K.; KRAJCZEWSKI, J.; KUDELSKI, A. Plasmonic nanoparticles for environmental analysis. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 529–542, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00962-1>.

KUMAR, R. et al. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 6, p. 100219, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S266601642200041X>.

KUNDU, S. et al. Microstructure characterization of biocompatible heterojunction hydrogen titanate-Ag₂O nanocomposites for superior visible light photocatalysis and antibacterial activity. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 99, n. January, p. 374–386, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.124>.

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

LANGER, J. et al. Present and future of surface-enhanced Raman scattering. **ACS Nano**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 28–117, 2020.

LI, Q. et al. 0D/1D p-n heterostructured composite of bismuth ferrite perovskite clusters on sodium titanate nanotube arouse exceptional blue-light-driven photooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 361, n. July 2024, p. 124706, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124706>.

LI, M. et al. Mechanism and kinetics of ClO[rad]-mediated degradation of aromatic compounds in aqueous solution: DFT and QSAR studies. **Chemical Engineering Journal**, [s.

l.], v. 412, n. January, p. 128728, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128728>.

LI, Q. et al. Photoluminescence (PL) Spectroscopy. In: [S. l.: s. n.], 2023. p. 295–321.
Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-07125-6_14.

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

LIANG, E. J.; ENGERT, C.; KIEFER, W. Surface-enhanced Raman spectroscopy of p-aminobenzoic acid with excitation in the visible and near infrared spectral region. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 79–85, 1993.

LIMA, D. S. D. et al. Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped titanate nanotube heterostructures decorated with Cu₂O-CuO nanoparticles for organic pollutant degradation under UV and visible irradiation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 563, n. February, p. 150313, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150313>.

LIU, N. et al. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 225, p. 34–51, 2014. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>.

LIU, W. et al. DFT insights into the degradation mechanism of carbendazim by hydroxyl radicals in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 431, n. February, 2022.

LIU, R. et al. Self-catalysed breakdown of titanate nanotubes by graphitic carbon nitride resulting in enhanced hydrogen production. **Next Materials**, [s. l.], v. 7, n. June 2024, p. 100358, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nxmater.2024.100358>.

LIU, J. Y. et al. Synthesis, structure, and characterization of a series of Ag(i), Cu(ii) and Ni(ii) complexes based on 2,5-dimethyl-1,3,4-thiodiazole. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 15, n. 32, p. 6413–6423, 2013.

LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 20, p. 1–20, 2017.

MA, Q. et al. Construction of CuS/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic decomposition and mechanism of penicillin G. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 283, p. 1154–1162, 2018.

MA, R. et al. Structural Features of Titanate Nanotubes / Nanobelts Revealed by Raman , X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations. [s. l.], p. 6210–6214, 2005.

MAEKAWA, M. et al. Synthesis and crystal structure of tetranuclear copper(I) and silver(I) complexes bridged by 2-amino-1,3,4-thiadiazole (atdz): $[\text{Cu}_4(\text{atdz})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and $[\text{Ag}_4(\text{atdz})_6](\text{ClO}_4)_4$. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 290, n. 2, p. 153–158, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002016939900122X>.

MAHLALELA, L. C. et al. Coupling biological and photocatalytic treatment of atrazine and tebutiuron in aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 40, n. November 2020, 2021.

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

MARQUES, T. M. F. et al. Hydrogen production from aqueous glycerol using titanate nanotubes decorated with au nanoparticles as photocatalysts. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, [s. l.], v. 91, n. 4, p. 1–15, 2019.

MARQUES, T. M. F. et al. Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2017, 2017.

MARQUES, F. C. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of one and a few molecules of acid 4-mercaptobenzoic in AgNP enabled by hot spots generated by hydrogen bonding. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], 2022. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2CP03375E>.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. ESTRATÉGIAS E MATERIAIS UTILIZADOS EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA ÁGUA. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MÉNDEZ-GALVÁN, M. et al. Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M = Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study. **Nanoscale Advances**, [s. l.], v. 3, p. 1382–1391, 2021.

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

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater

treatment – A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 139, p. 118–131, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

MIN, W.; GAO, X. The Duality of Raman Scattering. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 57, p. 1896–1905, 2024.

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

MISHRA, S.; SUNDARAM, B. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 102, p. 393–409, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>.

MONDAL, K.; SHARMA, A. Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 87, p. 83589–83612, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA18102C>.

MONTES, I. J. S.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 200, p. 237–245, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.003>.

MOON, J. et al. **Raman Spectroscopy**. [S. l.]: Springer Nature, 2023.

MOREIRA, A. J. et al. UV–Vis spectrophotometry coupled to chemometric analysis for the performance evaluation of atrazine photolysis and photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 29, p. 24010–24023, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17687-w>.

MORGAN, D. L. et al. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of Titania/ Titanate nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 1, p. 101–110, 2010.

MORIN-CRINI, N. et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants : a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 2311–2338, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>.

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

MOSCA, S. et al. Spatially offset Raman spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 21, 2021. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s43586-021-00019-0>.

MOSKOVITS, M. Surface selection rules. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 77, n. 9, p. 4408–4416, 1982. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jcp/article/77/9/4408/775477/Surface-selection-rules>.

MOSKOVITS, M.; MAYNARD, K. J.; DILELLA, D. P. Surface raman spectroscopy of a number of cyclic aromatic molecules adsorbed on silver: Selection rules and molecular reorientation. **Langmuir**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 67–76, 1988.

MOSKOVITS, M.; SUH, J. S. Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: calculations and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 88, n. 23, p. 5526–5530, 1984. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150667a013>.

MOSTAFA, N. Y. et al. Electrical and optical properties of hydrogen titanate nanotube/PANI hybrid nanocomposites. **Colloid and Polymer Science**, [s. l.], v. 294, n. 1, p. 215–224, 2016.

MOTA, D. R.; MARTINI, W. da S.; PELLOSI, D. S. Influence of Ag size and shape in dye photodegradation using silver nanoparticle/ZnO nanohybrids and polychromatic light. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], n. 0123456789, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26580-7>.

MUNIZ-MIRANDA, M. SERS monitoring of the catalytic reduction of 4-nitrophenol on Ag-doped titania nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 146, p. 147–150, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.008>.

MUNIZ-MIRANDA, M. et al. Stable and efficient silver substrates for SERS spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 314, n. 2, p. 540–544, 2007.

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

NGUYEN, V. M.; CAI, Q.; GRIMES, C. A. Towards efficient visible-light active photocatalysts: CdS/Au sensitized TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 483, p. 287–294, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.042>.

NIKLAS, C.; WACKERBARTH, H.; CTISTIS, G. A short review of cavity-enhanced raman

spectroscopy for gas analysis. **Sensors**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 1–21, 2021.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z — What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 157–178, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>.

OLIVEIRA, R. de; SANT'ANA, A. C. Plasmonic photocatalytic degradation of tebuconazole and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ag nanoparticles-decorated TiO₂ tracked by SERS analysis. **Chemosphere**, [s. l.], v. 338, n. July, p. 139490, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139490>.

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

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

PANG, S. et al. Insights into the Toxicity and Degradation Mechanisms of Imidacloprid Via Physicochemical and Microbial Approaches. **Toxics**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 65, 2020.

PARVATHI, V. P. et al. Environmental photochemistry by plasmonic semiconductor decorated GO nanocomposites: SERS detection and visible light driven degradation of aromatic dyes. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 473, n. December 2018, p. 864–872, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.241>.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

PEREIRA, G. F. et al. Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 247, p. 860–870, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.054>.

PETRY, R.; SCHMITT, M.; POPP, J. Raman Spectroscopy – A Prospective Tool in the Life Sciences. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 4, p. 14–30, 2003.

PICININI-ZAMBELLI, J.; GARCIA, A. L. H.; DA SILVA, J. Emerging pollutants in the aquatic environments: A review of genotoxic impacts. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, [s. l.], v. 795, n. November 2024, 2025.

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

PINHEIRO, L. S.; TEMPERINI, M. L. A. Coadsorption of 2-mercaptopyrimidine and 1,10'-phenanthroline on Au(111) as seen by STM. **Surface Science**, [s. l.], v. 441, n. 1, p. 53–64, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602899007864>.

PINHEIRO, L. .; TEMPERINI, M. L. . Coadsorption of 2-mercaptopyrimidine and 2,2'-bipyridine on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, [s. l.], v. 441, n. 1, p. 45–52, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602899007852>.

PONCE-VEJAR, G. et al. Detection and Concentration of Neonicotinoids and Other Pesticides in Honey from Honey Bee Colonies Located in Regions That Differ in Agricultural Practices: Implications for Human and Bee Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 19, n. 13, 2022.

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

RAYAROTH, M. P. et al. Singlet oxygen in the removal of organic pollutants: An updated review on the degradation pathways based on mass spectrometry and DFT calculations. **Chemosphere**, [s. l.], v. 345, n. July, p. 140203, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140203>.

REKEB, L. et al. Highly broadband plasmonic Cu film modified Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 21, p. 10541–10553, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.188>.

RENGIFO-HERRERA, J. A.; PULGARIN, C. Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis , especially on TiO₂ , has not yet driven to water disinfection and detoxification applications ? Critical review of drawbacks and challenges. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 477, p. 146875, 2024.

RESTAINO, S. M.; BERGER, A.; WHITE, I. M. Inkjet-Printed Paper Fluidic Devices for Onsite Detection of Antibiotics Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In: **BIOSENSORS AND BIODETECTION**. Springer Ped. New York, NY: Springer Nature, 2017. v. 1572, p. 525–540. Disponível em: https://link.springer.com/protocol/10.1007/978-1-4939-6911-1_33.

RIMOLDI, L. et al. Emerging pollutant mixture mineralization by TiO₂ photocatalysts. The role of the water medium. **Photochemical and Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 60–66, 2017.

RÍOS-REINA, R.; AZCARATE, S. M. How Chemometrics Revives the UV-Vis Spectroscopy Applications as an Analytical Sensor for Spectralprint (Nontargeted) Analysis. **Chemosensors**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 1–22, 2023.

ROCHA, J. M. et al. Superparamagnetic titanate nanocomposites obtained from a polymorphic mixture of titanium dioxide. **Ceramics International**, [s. l.], v. 50, n. 7, p. 11259–11272, 2024.

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

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

SAKER, R.; SHAMMOUT, H.; REGDON, G. An Overview of Hydrothermally Synthesized Titanate Nanotubes: The Factors Affecting Preparation and Their Promising Pharmaceutical Applications. [s. l.], 2024.

SANCHES-NETO, F. O. et al. Aqueous picloram degradation by hydroxyl radicals: Unveiling mechanism, kinetics, and ecotoxicity through experimental and theoretical approaches. **Chemosphere**, [s. l.], v. 278, 2021.

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

SÁNCHEZ-MONTES, I. et al. Effective Fenton-like degradation of the tebuthiuron herbicide by ferrocene functionalized g-C₃N₄. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 435, n. March 2022, 2023.

SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, [s. l.], v. 198, p. 22–30, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.007>.

SANT'ANA, A. C. et al. The adsorption of 2,2':6',2''-terpyridine, 4'-(5-mercaptopentyl)-2,2':6',2''-terpyridinyl, and perchlorate on silver and copper surfaces monitored by SERS. **Polyhedron**, [s. l.], v. 22, n. 13, p. 1673–1682, 2003.

SANTOS, P. B. et al. Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study. **Journal of Photochemistry and**

Photobiology A: Chemistry, [s. l.], v. 371, n. August 2018, p. 159–165, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.005>.

SANTOS, P. B.; DOS SANTOS, H. F.; ANDRADE, G. F. S. Photodegradation mechanism of the RB5 dye: A theoretical and spectroscopic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 416, n. September 2020, 2021.

SAVIELLO, D. et al. Raman Spectroscopy and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the Analysis of Blue and Black Writing Inks: Identification of Dye Content and Degradation Processes. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. October, p. 1–9, 2019.

SBRANA, G. et al. Salt-induced orientation of diazanaphthalenes adsorbed on silver sols, as detected by SERS. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 218, n. 58, p. 429–434, 1990. Disponível em: <https://www.unhcr.org/publications/manuals/4d9352319/unhcr-protection-training-manual-european-border-entry-officials-2-legal.html?query=excom> 1989.

SBRANA, G. et al. Surface-enhanced Raman spectra of 2,2'-bipyrimidine adsorbed on silver sol. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 94, n. 9, p. 3706–3710, 1990. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100372a064>.

SHA, H.; YAN, B. Eu³⁺ functionalized metal-organic framework for selective monitoring of emerging environmental pollutants non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1272, n. March, p. 341525, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341525>.

SHARMA, V.; SCHLÜCKER, S.; SRIVASTAVA, S. K. Origin of the blue-shifted hydrogen bond in the vibrational Raman spectra of pyridine–water complexes: A density functional theory study. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 52, n. 10, p. 1722–1734, 2021. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.6205>.

SHATTUCK, A. Generic, growing, green?: The changing political economy of the global pesticide complex. **Journal of Peasant Studies**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 231–253, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03066150.2020.1839053>.

SHI, Y. et al. Efficient degradation of organic dyes using peroxymonosulfate activated by magnetic graphene oxide. **RSC Advances**, [s. l.], v. 12, n. 33, p. 21026–21040, 2022.

SHI, H. et al. Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Aniline Adsorbed on Silver Electrodes: A DFT Study of the Anharmonic Effects of Amino Wagging Vibrational Modes. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 127, n. 25, p. 12357–12366, 2023.

SHOUEIR, K. et al. Tailoring the surface reactivity of plasmonic Au@TiO₂ photocatalyst bio-based chitosan fiber towards cleaner of harmful water pollutants under visible-light irradiation. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 230, p. 383–393, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.103>.

SILVA, M. R. A. et al. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.025>.

SILVA, J. B. et al. Structural and optoelectronic properties of molecular α -D-glucose , β -D-fructose , D-sucrose and α -maltose crystals : Experimental (XRD, DSC, UV–Vis) studies and DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1349, p. 143891, 2026.

SINGH, R. C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. **Physics in Perspective**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 399–420, 2002.

SPADARO, L.; ARENA, F.; PALELLA, A. Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂ , the New Challenge in the Solar Energy Exploitation. In: METHANOL. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 429–472. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00016-9>.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60125a006>.

STEWART, J. E. Vibrational Spectra of Primary and Secondary Aliphatic Amines. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1259-, 1959.

SUDRAJAT, H.; NOBATOVA, M. Heterojunction photocatalysts: where are they headed?. **RSC Applied Interfaces**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 599–619, 2025.

SUH, J. S.; MOSKOVITS, M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Amino Acids and Nucleotide Bases Adsorbed on Silver. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 108, n. 17, p. 4711–4718, 1986.

SYAFRUDIN, M. et al. Pesticides in Drinking Water—A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 468, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/2/468>.

TAN, S. et al. Plasmonic coupling at a metal/semiconductor interface. **Nature Photonics**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 806–812, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41566-017-0049-4>.

TANNOR, D. J.; HELLER, E. J. Polyatomic Raman scattering for general harmonic potentials Polyatomic Raman scattering for general harmonic. **The Journal of Biochemistry**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 202–218, 1982.

TONG, X. et al. Source, fate, transport and modelling of selected emerging contaminants in the aquatic environment: Current status and future perspectives. **Water Research**, [s. l.], v. 217, n. April, p. 118418, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118418>.

TOTIR, M. A. et al. Why Clinically Used Tazobactam and Sulbactam Are Poor Inhibitors of OXA-10 -Lactamase : Raman Crystallographic Evidence †. **Biochemistry**, [s. l.], v. 47, p. 4094–4101, 2008.

TRIVEDI, D. J.; BARROW, B.; SCHATZ, G. C. Understanding the chemical contribution to the enhancement mechanism in SERS: Connection with Hammett parameters. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 153, n. 12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0023359>.

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

VIANA, B. C. et al. Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons. [s. l.], v. 20, n. 1, p. 167–175, 2009.

VIANA, B. C. et al. Vibrational Spectroscopy Alkali metal intercalated titanate nanotubes : A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.11.007>.

VIVONI, A. et al. Ab initio frequency calculations of pyridine adsorbed on an adatom model of a SERS active site of a silver surface. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 107, n. 23, p. 5547–5557, 2003.

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

WANG, Z. et al. In situ fabrication of silver nanoparticlefilled hydrogen titanate nanotube layer on metallic titanium surface for bacteriostatic and biocompatible implantation. **International Journal of Nanomedicine**, [s. l.], v. 8, p. 2903–2916, 2013.

WANG, H. et al. Modified plasmonic response of dimer nanoantennas with nonlocal effects: From near-field enhancement to optical force. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, [s. l.], v. 245, 2020.

WANG, L. S. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 161, n. 1, p. 49–54, 2009.

WEI, H.; HOSSEIN ABTAHI, S. M.; VIKESLAND, P. J. Plasmonic colorimetric and SERS sensors for environmental analysis. **Environmental Science: Nano**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 120–135, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4EN00211C>.

WRIGHT, A. M. et al. Charge transfer and blue shifting of vibrational frequencies in a hydrogen bond acceptor. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 117, n. 26, p. 5435–5446, 2013.

WU, Y. et al. GO/Bi₂O₂CO₃/NiWO₄ with Z-scheme heterojunction: Efficiently enhanced degradation of organic pollutants under visible light and DFT studies. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 190, n. PA, p. 173–185, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.07.021>.

WU, W. et al. Photoinduced reactions of surface-bound species on titania nanotubes and platinumized titania nanotubes: An in situ FTIR study. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 40, p. 20643–20655, 2013.

WU, N. Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: A review. **Nanoscale**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 2679–2696, 2018.

WYDRO, U. et al. A Review on Pharmaceuticals and Personal Care Products Residues in the Aquatic Environment and Possibilities for Their Remediation. **Sustainability (Switzerland)**, [s. l.], v. 16, n. 1, 2024.

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

XIE, Z. et al. Effects of Molecular Structure on Organic Contaminants' Degradation Efficiency and Dominant ROS in the Advanced Oxidation Process with Multiple ROS. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 56, n. 12, p. 8784–8795, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.2c00464>.

XU, S. et al. Piezotronic Effect Enhanced Plasmonic Photocatalysis by AuNPs/BaTiO₃ Heterostructures. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 29, n. 13, p. 1808737, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201808737>.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange – correlation functional using the. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 393, n. 2004, p. 51–57, 2004.

YANG, H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 142, n. April, p. 111406, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>.

YANG, H. et al. Surface enhanced Raman scattering, in situ spectro-electrochemical, and electrochemical impedance spectroscopic investigations of 2-amino-5-mercapto-1, 3,4-thiadiazole monolayers at a silver electrode. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 111, n. 22, p. 7986–7991, 2007.

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

YI, J. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a half-century historical perspective. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 1453–1551, 2025. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D4CS00883A>.

YIN, J. et al. Effect of the surface-plasmon-exciton coupling and charge transfer process on the photoluminescence of metal-semiconductor nanostructures. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, n. 10, p. 4436–4442, 2013.

YOO, H. et al. Understanding photoluminescence of monodispersed crystalline anatase TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 18, p. 9726–9732, 2014.

ZAGO, A. M. et al. Pesticide exposure and risk of cardiovascular disease: A systematic review. **Global Public Health**, [s. l.], v. 17, n. 12, p. 3944–3966, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17441692.2020.1808693>.

ZANASI, G. et al. Sensing Atrazine Herbicide Degradation Products through Their Interactions with Humic Substances by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Chemosensors**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 148, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9040/9/6/148>.

ZHANG, Z. et al. Au/Pt Nanoparticle-Decorated TiO₂ Nanofibers with Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activities for Solar-to-Fuel Conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 49, p. 25939–25947, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp409311x>.

ZHANG, D. et al. Detection of systemic pesticide residues in tea products at trace level based on SERS and verified by GC–MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 411, n. 27, p. 7187–7196, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-019-02103-7>.

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

ZHANG, Q. et al. Paracetamol Degradation Performance and Mechanisms Using Microwave-Assisted Heat-Activated Persulfate in Solutions. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 230, n. 12, 2019.

ZHANG, H. M. et al. Preparation of sodium titanate nanotubes modified by CdSe quantum dots and their photovoltaic characteristics. **Science in China, Series B: Chemistry**, [s. l.], v. 51, n. 10, p. 976–982, 2008.

ZHANG, L. et al. Structure-selective hot-spot Raman enhancement for direct identification and detection of trace penicilloic acid allergen in penicillin. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 58, p. 165–171, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.02.052>.

ZHANG, Q. et al. Synthesis and Crystal Structure of Complexes Copper(II) and Silver(I) with 1,3,4-Thiadiazole-Based Ligands. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [s. l.], v. 57, n. 5A, p. 992–997, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jccs.201000138>.

ZHANG, Y. et al. Type II heterojunction of spinel ferrite-anchored titanate nanotubes for blue-light-driven photocatalytic oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 1042, n. August, p. 184012, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.184012>.

ZHONG, Z. et al. Construction of Cu-bridged Cu₂O/MIL(Fe/Cu) catalyst with enhanced interfacial contact for the synergistic photo-Fenton degradation of thiacloprid. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 395, n. January, p. 125184, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125184>.

ZHOU, X. et al. Degradation mechanism and kinetic modeling for UV/peroxydisulfate treatment of penicillin antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 341, n. November 2017, p. 93–101, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.137>.

ZHU, K. R. et al. Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 403, n. 1–2, p. 87–93, 2005.

**APÊNDICE A – TABELAS DE COORDENADAS CARTESIANAS PARA AS
ESTRUTURAS OTIMIZADAS POR CÁLCULOS DFT**

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de TBH
em fase gasosa

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	1,732873	0,252419	-0,000024
2	C	-0,633198	-0,276327	0,000037
3	S	0,822902	-1,262798	0,000201
4	C	3,246749	0,287612	-0,000015
5	C	3,780177	-0,426289	1,260183
6	H	3,480741	-1,485180	1,286749
7	H	4,880101	-0,388472	1,275407
8	H	3,408453	0,055399	2,176381
9	C	3,780204	-0,426713	-1,259961
10	H	3,408494	0,054661	-2,176329
11	H	4,880128	-0,388894	-1,275178
12	H	3,480776	-1,485615	-1,286174
13	C	3,719350	1,750414	-0,000256
14	N	-1,881506	-0,849250	0,000114
15	C	-3,138784	-0,131868	-0,000008
16	O	-4,195376	-0,760610	0,000079
17	N	-3,051242	1,214912	-0,000215
18	H	-2,116819	1,643644	-0,000272
19	C	-1,965990	-2,306876	0,000340
20	H	-1,483468	-2,725192	0,897567
21	H	-3,027779	-2,571761	0,000370
22	H	-1,483451	-2,725471	-0,896749
23	C	-4,259482	2,018067	-0,000351

24	H	-4,875206	1,814440	-0,889175
25	H	-4,875227	1,814710	0,888520
26	H	-3,970674	3,076021	-0,000509
27	N	-0,371584	1,019055	-0,000160
28	N	0,959387	1,301528	-0,000192
29	H	4,819593	1,776586	-0,000247
30	H	3,357073	2,289064	-0,886164
31	H	3,357051	2,289363	0,885460

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de TBH em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	1,730206	0,261355	-0,000038
2	C	-0,634406	-0,267111	0,000008
3	S	0,819964	-1,248025	0,000148
4	C	3,244480	0,285702	-0,000002
5	C	3,769898	-0,434377	1,260736
6	H	3,463238	-1,491002	1,283584
7	H	4,869668	-0,403502	1,273435
8	H	3,401738	0,049589	2,177317
9	C	3,769981	-0,434947	-1,260377
10	H	3,401865	0,048590	-2,177202
11	H	4,869751	-0,404057	-1,273028
12	H	3,463346	-1,491589	-1,282759
13	C	3,736728	1,741817	-0,000315
14	N	-1,881629	-0,847929	0,000077
15	C	-3,131429	-0,139072	-0,000010
16	O	-4,194575	-0,772455	0,000076

17	N	-3,058599	1,206267	-0,000161
18	H	-2,127997	1,642382	-0,000212
19	C	-1,943971	-2,310150	0,000260
20	H	-1,455297	-2,717410	0,897906
21	H	-2,997872	-2,599067	0,000279
22	H	-1,455268	-2,717633	-0,897269
23	C	-4,265956	2,012789	-0,000240
24	H	-4,880433	1,814897	-0,891064
25	H	-4,880422	1,815085	0,890634
26	H	-3,973098	3,068776	-0,000353
27	N	-0,378117	1,030171	-0,000174
28	N	0,957279	1,314009	-0,000200
29	H	4,836745	1,749359	-0,000270
30	H	3,387785	2,284771	-0,889518
31	H	3,387707	2,285181	0,888607

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização do complexo TBH–Ag₁₀ em fase aquosa em uma orientação perpendicular. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	Ag	-0,813766	-2,448688	-1,925890
2	Ag	1,738870	-1,070905	-1,504612
3	Ag	-0,609813	-0,493646	0,295863
4	Ag	0,806534	-2,933313	0,400585
5	Ag	-0,492895	0,349079	-2,438756
6	Ag	3,132004	2,147159	1,592043
7	Ag	2,087115	-0,565614	1,278931
8	Ag	1,245315	1,570521	-0,575640
9	Ag	3,909035	0,526653	-0,619281

10	Ag	0,397903	1,528830	2,112125
11	C	-3,976914	-0,849644	1,513806
12	C	-4,741801	1,064417	0,233342
13	S	-5,521424	-0,026261	1,365800
14	C	-3,768185	-2,076555	2,383141
15	C	-5,006913	-2,344756	3,253297
16	H	-5,902072	-2,541013	2,642727
17	H	-4,831906	-3,235039	3,874436
18	H	-5,221081	-1,502564	3,928715
19	C	-3,517283	-3,288544	1,459316
20	H	-2,629303	-3,130010	0,828339
21	H	-3,353238	-4,190105	2,069235
22	H	-4,380575	-3,472164	0,801960
23	C	-2,544907	-1,847262	3,293882
24	N	-5,422397	2,096355	-0,366344
25	C	-4,853257	3,042824	-1,289857
26	O	-5,567852	3,935029	-1,763306
27	N	-3,547261	2,889118	-1,583436
28	H	-3,031579	2,115799	-1,143922
29	C	-6,840632	2,248058	-0,039092
30	H	-6,971855	2,438835	1,036657
31	H	-7,224230	3,100349	-0,605483
32	H	-7,399894	1,343236	-0,320313
33	C	-2,877320	3,790768	-2,503646
34	H	-3,344498	3,768855	-3,499501
35	H	-2,896631	4,828102	-2,137146
36	H	-1,833673	3,463550	-2,593561
37	N	-3,467845	0,775388	0,044470
38	N	-3,052505	-0,299212	0,768296
39	H	-2,374968	-2,742199	3,911546

40	H	-1,633787	-1,656032	2,706151
41	H	-2,705959	-0,990609	3,965458

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização do complexo TBH–Ag₁₀ em fase aquosa em uma orientação paralela, Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-3,977556	-0,780660	0,328762
2	C	-3,032432	1,007489	1,797621
3	S	-3,927113	1,070608	0,180111
4	C	-4,591886	-1,618272	-0,766921
5	C	-6,135847	-1,636455	-0,581337
6	H	-6,544389	-0,611953	-0,634939
7	H	-6,587080	-2,243991	-1,385789
8	H	-6,396695	-2,078876	0,395645
9	C	-4,231000	-1,026007	-2,154006
10	H	-3,130021	-0,959996	-2,257593
11	H	-4,634656	-1,684259	-2,943581
12	H	-4,660989	-0,015181	-2,285419
13	C	-4,020972	-3,056434	-0,666424
14	N	-2,413572	2,122243	2,289910
15	C	-1,229281	2,053322	3,152284
16	O	-0,417298	3,024820	3,162896
17	N	-1,165851	0,945527	3,928934
18	H	-1,828174	0,171245	3,698294
19	C	-2,710206	3,441340	1,673987
20	H	-3,797190	3,617203	1,690699
21	H	-2,184211	4,201386	2,265919
22	H	-2,324413	3,469539	0,635831

23	C	0,043601	0,667244	4,721962
24	H	0,424325	1,603690	5,156815
25	H	-0,213735	-0,044913	5,519994
26	H	0,829844	0,227255	4,069074
27	N	-2,911068	-0,219127	2,302750
28	N	-3,429980	-1,244609	1,428272
29	H	-4,448362	-3,667142	-1,480570
30	H	-2,920336	-3,025729	-0,769377
31	H	-4,272777	-3,512394	0,304744
32	Ag	-0,426785	-1,175439	-2,445039
33	Ag	-0,566367	-0,969176	0,287468
34	Ag	1,393240	0,804958	-1,768679
35	Ag	1,653375	-0,992058	1,878543
36	Ag	3,289183	0,466399	0,160853
37	Ag	1,890469	-1,778375	-0,869575
38	Ag	-1,255081	1,291973	-1,198732
39	Ag	0,694575	1,468535	0,883332
40	Ag	0,607055	-3,428497	0,945689
41	C	-3,977556	-0,780660	0,328762

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de IMD em fase gasosa

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	3,4027080	-0,337901	-0,138219
2	C	2,3604010	-1,2791140	-0,131657
3	C	1,1462210	-0,890029	0,433691
4	C	1,0137800	0,406207	0,969438
5	C	2,1380180	1,2411260	0,906655

6	N	3,3174480	0,887476	0,362634
7	H	0,298042	-1,5849890	0,466291
8	H	2,5063210	-2,2784870	-0,552258
9	H	2,0996520	2,2577840	1,3260030
10	Cl	4,9420780	-0,791935	-0,85243
11	C	-0,288211	0,889349	1,5795650
12	H	-0,10297	1,7754640	2,2148710
13	H	-0,736496	0,106837	2,2141330
14	C	-1,1369320	2,4158350	-0,295003
15	C	-2,1605440	0,359064	0,019619
16	C	-2,4166330	2,3437960	-1,1498950
17	H	-1,0571730	3,3516500	0,28405
18	H	-0,222846	2,3048100	-0,91493
19	H	-2,2532020	2,6718250	-2,1890930
20	H	-3,2338680	2,9486040	-0,707959
21	N	-1,3044810	1,2641480	0,596306
22	N	-2,7276220	0,915511	-1,0851440
23	H	-3,5985490	0,484051	-1,4057620
24	N	-2,2700800	-0,856183	0,55586
25	N	-3,2426270	-1,6943970	0,035792
26	O	-4,0980490	-1,2839580	-0,791419
27	O	-3,2113940	-2,8511080	0,458002

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de IMD em fase aquosa, Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	2,1354150	1,4319820	0,9016150
2	C	1,0109010	0,5862110	1,0053390

3	C	1,1211630	-0,7278210	0,5118920
4	C	3,2953260	-0,3708450	-0,1258530
5	C	3,3207030	0,9505480	0,3201120
6	H	2,0913210	2,4574170	1,2776300
7	H	0,2649440	-1,4057050	0,5674430
8	H	4,2122030	1,5681110	0,2211750
9	Cl	4,8609620	-1,0281620	-0,8981560
10	N	2,2696870	-1,2026870	-0,0525970
11	C	-0,3106000	1,0669610	1,5965950
12	H	-0,7341090	0,2915780	2,2557770
13	H	-0,1592970	1,9941180	2,1732590
14	C	-2,1295770	0,3527410	0,0315220
15	C	-1,2089300	2,4715650	-0,4031260
16	C	-2,4743900	2,2595730	-1,2976330
17	H	-0,2773720	2,3874680	-0,9924670
18	H	-1,2317540	3,4299100	0,1351170
19	H	-3,4947050	0,2058670	-1,4672170
20	H	-2,2694740	2,4549990	-2,3592970
21	H	-3,3178910	2,8820680	-0,9523150
22	N	-1,3145270	1,3298510	0,5534240
23	N	-2,7667690	0,8194120	-1,0647700
24	N	-2,1703860	-0,8615060	0,6387980
25	N	-3,1220850	-1,7718710	0,0965800
26	O	-3,9138590	-1,4600740	-0,9277000
27	O	-3,1551060	-2,9280470	0,6735390

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PG protonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
-----------------	----------	-----------------------------	--	--

		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-0,007370	-1,746480	-0,215350
2	C	0,867400	-1,452790	1,020254
3	N	1,896964	-0,963370	0,237977
4	C	1,073343	-0,928180	-0,980100
5	C	2,679928	0,214672	0,556874
6	C	2,447927	1,258977	-0,594580
7	S	0,752190	0,843739	-1,237800
8	C	3,466701	1,117379	-1,727300
9	C	2,443373	2,682999	-0,051810
10	C	4,158738	-0,045480	0,782181
11	O	4,865084	0,729358	1,376369
12	O	4,596180	-1,183620	0,250641
13	N	-1,359350	-1,299810	-0,186520
14	C	-2,399500	-2,095200	-0,543350
15	C	-3,791860	-1,486450	-0,449490
16	O	-2,249640	-3,247940	-0,920490
17	O	0,732623	-1,511830	2,211185
18	C	-3,890380	-0,046760	-0,015730
19	C	-3,873380	0,981492	-0,957300
20	C	-3,946440	2,309873	-0,558800
21	C	-4,038090	2,628393	0,790280
22	C	-4,059260	1,612031	1,737068
23	C	-3,987420	0,284436	1,335384
24	H	0,005433	-2,798320	-0,495790
25	H	1,516970	-1,398480	-1,853700
26	H	2,308575	0,635164	1,493627
27	H	3,211432	1,801573	-2,535950
28	H	3,497457	0,105418	-2,132970
29	H	4,468645	1,376354	-1,375690
30	H	2,240211	3,396052	-0,852300
31	H	3,423858	2,918526	0,366688
32	H	1,692684	2,809344	0,729264

33	H	-1,557000	-0,355960	0,114433
34	H	-4,348940	-2,132770	0,232498
35	H	-4,239650	-1,623110	-1,436010
36	H	-3,805280	0,739136	-2,012230
37	H	-3,934760	3,096625	-1,303610
38	H	-4,096510	3,664212	1,102310
39	H	-4,135970	1,852000	2,790806
40	H	-4,009590	-0,504730	2,079108
41	H	5,547851	-1,259870	0,423001

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PG desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	0,009041	-1,776546	-0,260585
2	C	0,907972	-1,530545	0,970943
3	N	1,906495	-0,991752	0,202649
4	C	1,076272	-0,923679	-1,003858
5	C	2,728261	0,161374	0,548332
6	C	2,458713	1,245267	-0,550085
7	S	0,751112	0,855496	-1,201646
8	C	3,454609	1,166966	-1,708521
9	C	2,445396	2,648561	0,043909
10	C	4,239969	-0,139412	0,722772
11	O	4,874274	0,760984	1,319492
12	O	4,686147	-1,208392	0,263336
13	N	-1,340480	-1,319799	-0,190754
14	C	-2,399178	-2,099512	-0,517843
15	C	-3,780854	-1,472865	-0,381824
16	O	-2,279069	-3,255497	-0,899194
17	O	0,789439	-1,662707	2,163167

18	C	-3,847011	-0,021062	0,016215
19	C	-3,846798	0,981406	-0,953064
20	C	-3,889554	2,320838	-0,588956
21	C	-3,933455	2,676803	0,753235
22	C	-3,937466	1,686654	1,727496
23	C	-3,896219	0,347745	1,360069
24	H	0,007778	-2,815268	-0,585140
25	H	1,515535	-1,359911	-1,897963
26	H	2,367122	0,542258	1,506022
27	H	3,190918	1,895214	-2,476123
28	H	3,474813	0,177196	-2,166210
29	H	4,460492	1,394784	-1,349809
30	H	2,224939	3,393479	-0,723339
31	H	3,429498	2,865660	0,461744
32	H	1,703957	2,736096	0,839582
33	H	-1,516346	-0,371860	0,110908
34	H	-4,314862	-2,094057	0,340990
35	H	-4,271844	-1,631193	-1,344089
36	H	-3,815443	0,709853	-2,002652
37	H	-3,891206	3,087081	-1,354962
38	H	-3,967938	3,721368	1,038567
39	H	-3,976866	1,955865	2,776237
40	H	-3,904947	-0,420701	2,125487

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PCA protonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	0,214675	1,648985	0,165518
2	C	0,243192	3,095926	-0,317778
3	N	0,846550	-0,624616	-0,545183

4	C	1,031126	0,779712	-0,817889
5	C	1,852728	-1,068697	0,405301
6	C	3,258154	-0,540519	-0,027256
7	S	2,846459	1,142740	-0,690666
8	C	3,890467	-1,385118	-1,133323
9	C	4,203067	-0,414154	1,163327
10	C	1,849044	-2,569619	0,595683
11	O	2,290568	-3,116280	1,573392
12	O	1,338697	-3,228400	-0,446554
13	N	-1,141084	1,148867	0,177161
14	C	-2,127655	1,786728	0,834845
15	C	-3,491000	1,113319	0,882424
16	O	-1,949127	2,880762	1,360560
17	O	-0,305539	3,481109	-1,317110
18	C	-3,592372	-0,270977	0,296068
19	C	-3,343917	-1,394854	1,083024
20	C	-3,418150	-2,671576	0,541155
21	C	-3,745323	-2,841873	-0,798205
22	C	-3,998539	-1,729349	-1,590717
23	C	-3,922897	-0,454065	-1,045883
24	H	0,654636	1,611272	1,163979
25	H	0,689655	0,998411	-1,828238
26	H	1,629238	-0,644280	1,385892
27	H	4,791925	-0,896935	-1,504897
28	H	3,214356	-1,524735	-1,977747
29	H	4,178353	-2,368257	-0,750341
30	H	5,146913	0,041723	0,860046
31	H	4,424103	-1,404301	1,567940
32	H	3,764549	0,194775	1,954743
33	H	-1,262899	0,189686	-0,120975
34	H	-4,176262	1,796625	0,375263
35	H	-3,783549	1,109410	1,934311
36	H	-3,093262	-1,269150	2,130836

37	H	-3,224419	-3,534181	1,167503
38	H	-3,806398	-3,837249	-1,221527
39	H	-4,259715	-1,853817	-2,634871
40	H	-4,125864	0,410112	-1,668986
41	H	0,890730	-1,167874	-1,399147
42	O	1,004933	3,871576	0,452137
43	H	1,024596	4,763572	0,072024
44	H	1,389863	-4,181762	-0,276153

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PCA desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	0,234266	1,643085	0,159112
2	C	0,268604	3,084015	-0,334522
3	N	0,842860	-0,637902	-0,530095
4	C	1,046490	0,754818	-0,815150
5	C	1,837258	-1,133505	0,408883
6	C	3,243544	-0,583747	0,013522
7	S	2,862065	1,103349	-0,668681
8	C	3,922429	-1,412970	-1,076801
9	C	4,157176	-0,453358	1,227965
10	C	1,812208	-2,678955	0,464660
11	O	2,287782	-3,196755	1,499306
12	O	1,344859	-3,269630	-0,534319
13	N	-1,123890	1,148389	0,175367
14	C	-2,111028	1,791841	0,823490
15	C	-3,474175	1,117707	0,879583
16	O	-1,937716	2,893730	1,336629
17	O	-0,274567	3,465886	-1,339063
18	C	-3,578697	-0,270260	0,302975

19	C	-3,330547	-1,389199	1,096875
20	C	-3,408935	-2,669518	0,564120
21	C	-3,740153	-2,848439	-0,773050
22	C	-3,993018	-1,740817	-1,572561
23	C	-3,913075	-0,462006	-1,036782
24	H	0,675310	1,606802	1,156969
25	H	0,715806	0,977528	-1,828984
26	H	1,606287	-0,757870	1,408201
27	H	4,830855	-0,914513	-1,419394
28	H	3,268443	-1,557994	-1,937070
29	H	4,200285	-2,395145	-0,686217
30	H	5,115039	-0,006194	0,954177
31	H	4,347651	-1,445687	1,641637
32	H	3,698217	0,161941	2,003350
33	H	-1,234603	0,181563	-0,104990
34	H	-4,161395	1,797594	0,370480
35	H	-3,763290	1,120537	1,932497
36	H	-3,076225	-1,256778	2,142972
37	H	-3,214310	-3,528098	1,195664
38	H	-3,803780	-3,846574	-1,189413
39	H	-4,256760	-1,871958	-2,615275
40	H	-4,115457	0,398348	-1,665390
41	H	0,860939	-1,217735	-1,361980
42	O	1,029139	3,866894	0,431247
43	H	1,051105	4,754064	0,040442

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PCA duplamente desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	0,152468	2,184034	-0,220319

2	C	-0,301577	2,788269	-1,579533
3	N	1,401524	0,227493	-1,133098
4	C	1,506294	1,480298	-0,413732
5	C	1,540779	-0,939495	-0,273485
6	C	2,629046	-0,659572	0,806308
7	S	2,319250	1,114427	1,217597
8	C	4,050985	-0,827205	0,270226
9	C	2,428173	-1,510901	2,055774
10	C	1,866723	-2,195600	-1,114447
11	O	1,612154	-3,298212	-0,577957
12	O	2,376130	-2,008619	-2,243317
13	N	-0,850594	1,301107	0,329715
14	C	-1,490322	1,514866	1,487950
15	C	-2,635626	0,566367	1,836456
16	O	-1,202259	2,418406	2,272768
17	O	-1,353979	2,349041	-2,088921
18	C	-2,947577	-0,543238	0,866698
19	C	-2,356646	-1,798404	1,006256
20	C	-2,632354	-2,819025	0,105827
21	C	-3,506545	-2,598232	-0,951228
22	C	-4,103923	-1,352921	-1,099362
23	C	-3,826309	-0,334992	-0,195852
24	H	0,283198	3,010222	0,477767
25	H	2,136180	2,172885	-0,967781
26	H	0,603478	-1,123713	0,253703
27	H	4,777127	-0,500652	1,016768
28	H	4,209854	-0,242388	-0,636731
29	H	4,248606	-1,877088	0,038272
30	H	3,145954	-1,242017	2,834085
31	H	2,571955	-2,563336	1,804878
32	H	1,421238	-1,387478	2,458129
33	H	-1,249431	0,637911	-0,318686
34	H	-3,511055	1,204034	1,979844

35	H	-2,391169	0,156295	2,818611
36	H	-1,675997	-1,978859	1,831213
37	H	-2,164835	-3,788404	0,231123
38	H	-3,723290	-3,393556	-1,654297
39	H	-4,790158	-1,173256	-1,918456
40	H	-4,299648	0,633619	-0,315296
41	H	2,093107	0,148753	-1,869859
42	O	0,456559	3,670697	-2,043369

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PLA protonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	0,100997	-1,903335	-0,452870
2	N	1,009811	0,191815	0,459478
3	C	0,971175	-1,246938	0,613824
4	C	2,123366	0,555497	-0,400255
5	C	3,410767	-0,213276	0,043702
6	S	2,718916	-1,872916	0,484987
7	C	4,077083	0,415354	1,267359
8	C	4,408373	-0,351784	-1,101751
9	C	2,351326	2,049742	-0,458215
10	O	2,924003	2,601198	-1,363312
11	O	1,885508	2,696091	0,613154
12	N	-1,264372	-1,434543	-0,333247
13	C	-2,333920	-2,245147	-0,258161
14	C	-3,699583	-1,581284	-0,112965
15	O	-2,254668	-3,470036	-0,307011
16	C	-3,733384	-0,079600	0,001508
17	C	-3,838965	0,719666	-1,136083
18	C	-3,852853	2,104819	-1,032932

19	C	-3,763494	2,711404	0,213569
20	C	-3,661799	1,925195	1,354603
21	C	-3,647660	0,540657	1,247515
22	H	0,494208	-1,679976	-1,448134
23	H	0,577305	-1,491786	1,598652
24	H	1,900229	0,250592	-1,424282
25	H	4,881251	-0,228662	1,624747
26	H	3,373345	0,556295	2,088812
27	H	4,515078	1,385145	1,014150
28	H	5,254814	-0,972368	-0,802940
29	H	4,795122	0,631087	-1,379557
30	H	3,943477	-0,802704	-1,979413
31	H	-1,401805	-0,435129	-0,283377
32	H	-4,159734	-2,043044	0,763081
33	H	-4,282057	-1,912036	-0,975892
34	H	-3,914422	0,252286	-2,111934
35	H	-3,938071	2,710412	-1,927351
36	H	-3,776651	3,791588	0,295825
37	H	-3,596889	2,390282	2,331084
38	H	-3,572356	-0,067378	2,142524
39	H	1,091417	0,651311	1,358328
40	H	0,100247	-2,984542	-0,328963
41	H	2,087451	3,640539	0,525477

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de PLA desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-0,234266	1,643085	-0,159112
2	N	-0,842860	-0,637902	0,530095
3	C	-1,046490	0,754818	0,815150

4	C	-1,837258	-1,133505	-0,408883
5	C	-3,243544	-0,583747	-0,013522
6	S	-2,862065	1,103349	0,668681
7	C	-3,922429	-1,412970	1,076801
8	C	-4,157176	-0,453358	-1,227965
9	C	-1,812208	-2,678955	-0,464660
10	O	-2,287782	-3,196755	-1,499306
11	O	-1,344859	-3,269630	0,534319
12	N	1,123890	1,148389	-0,175367
13	C	2,111028	1,791841	-0,823490
14	C	3,474175	1,117707	-0,879583
15	O	1,937716	2,893730	-1,336629
16	C	3,578697	-0,270260	-0,302975
17	C	3,330547	-1,389199	-1,096875
18	C	3,408935	-2,669518	-0,564120
19	C	3,740153	-2,848439	0,773050
20	C	3,993018	-1,740817	1,572561
21	C	3,913075	-0,462006	1,036782
22	H	-0,654333	1,582515	-1,141342
23	H	-0,715806	0,977528	1,828984
24	H	-1,606287	-0,757870	-1,408201
25	H	-4,830855	-0,914513	1,419394
26	H	-3,268443	-1,557994	1,937070
27	H	-4,200285	-2,395145	0,686217
28	H	-5,115039	-0,006194	-0,954177
29	H	-4,347651	-1,445687	-1,641637
30	H	-3,698217	0,161941	-2,003350
31	H	1,234603	0,181563	0,104990
32	H	4,161395	1,797594	-0,370480
33	H	3,763290	1,120537	-1,932497
34	H	3,076225	-1,256778	-2,142972
35	H	3,214310	-3,528098	-1,195664
36	H	3,803780	-3,846574	1,189413

37	H	4,256760	-1,871958	2,615275
38	H	4,115457	0,398348	1,665390
39	H	-0,860939	-1,217735	1,361980
40	H	-0,246743	2,658137	0,179139

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de FAA protonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-2,165744	0,065917	-0,062811
2	C	-1,167794	0,012781	1,066775
3	O	-2,755556	1,054084	-0,424278
4	C	0,252748	0,016368	0,539683
5	C	0,871704	1,218024	0,202187
6	C	2,167311	1,228963	-0,297415
7	C	2,860431	0,036332	-0,463812
8	C	2,251235	-1,165431	-0,125911
9	C	0,954724	-1,174344	0,372545
10	H	-1,349405	-0,889528	1,651055
11	H	-1,343551	0,882239	1,697961
12	H	0,337939	2,152479	0,335399
13	H	2,637223	2,171163	-0,553153
14	H	3,872452	0,044081	-0,850385
15	H	2,786981	-2,099391	-0,247065
16	H	0,485792	-2,115168	0,637517
17	O	-2,323272	-1,123560	-0,658602
18	H	-2,944494	-1,021728	-1,395732

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de FAA desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	2,222962	-0,009091	-0,151408
2	C	1,221540	0,032033	1,027090
3	O	2,535292	-1,142775	-0,586608
4	C	-0,203347	0,017700	0,533530
5	C	-0,869483	-1,186254	0,302511
6	C	-2,169596	-1,202097	-0,186327
7	C	-2,831653	-0,009084	-0,450978
8	C	-2,182363	1,197180	-0,218319
9	C	-0,881887	1,207934	0,270722
10	H	1,400475	0,936888	1,608861
11	H	1,398247	-0,835790	1,664023
12	H	-0,361425	-2,121327	0,510045
13	H	-2,668691	-2,149115	-0,356972
14	H	-3,846995	-0,019521	-0,829225
15	H	-2,691279	2,134067	-0,413956
16	H	-0,385096	2,154206	0,454569
17	O	2,629424	1,094106	-0,588175

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de FAM em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	N	-1,8497950	-0,0726560	1,3775150
2	C	-2,2593740	-0,0028230	0,0996940
3	C	-1,1861950	0,0369720	-0,9819880
4	O	-3,4454300	0,0271920	-0,2110530
5	C	0,2510460	0,0201970	-0,5306590

6	C	0,9266640	-1,1860530	-0,3500570
7	C	2,2463260	-1,2033200	0,0828020
8	C	2,9111400	-0,0106740	0,3389120
9	C	2,2495680	1,1974560	0,1575950
10	C	0,9298380	1,2109320	-0,2748390
11	H	-0,8731460	-0,0983180	1,6217280
12	H	-1,3937870	0,9327430	-1,5710580
13	H	-1,3940000	-0,8137640	-1,6346900
14	H	0,4151600	-2,1206320	-0,5534310
15	H	2,7568200	-2,1497100	0,2158700
16	H	3,9412850	-0,0224940	0,6741100
17	H	2,7627710	2,1322650	0,3492610
18	H	0,4205600	2,1576260	-0,4189380
19	H	-2,5377290	-0,1027770	2,1142180

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de 6AP protonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-2,507900	-0,473952	-0,558306
2	C	-1,550571	-1,328580	0,306587
3	N	-0,431817	-0,789412	-0,305834
4	C	-1,206602	0,263172	-0,979770
5	C	0,774846	-0,392966	0,393886
6	C	0,959181	1,152030	0,174613
7	S	-0,777408	1,774391	-0,059476
8	C	1,785987	1,470827	-1,072789
9	C	1,568947	1,814250	1,404357
10	C	2,022289	-1,163215	0,000389
11	O	3,001774	-1,205544	0,701873
12	O	1,940978	-1,761491	-1,185350

13	N	-3,561696	0,284680	0,047666
14	O	-1,652167	-2,088065	1,233298
15	H	-2,905240	-1,052357	-1,392407
16	H	-1,016827	0,368461	-2,045069
17	H	0,636827	-0,583228	1,460440
18	H	1,811902	2,549113	-1,227911
19	H	1,376483	1,006537	-1,970739
20	H	2,816248	1,127291	-0,948788
21	H	1,652933	2,891915	1,255109
22	H	2,572581	1,419554	1,574362
23	H	0,967682	1,630367	2,295563
24	H	-3,300968	0,654347	0,954134
25	H	-4,402977	-0,267894	0,154527
26	H	2,782749	-2,209850	-1,362814

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de 6AP desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-2,515316	-0,408221	-0,552268
2	C	-1,567008	-1,312103	0,272560
3	N	-0,450247	-0,779333	-0,320700
4	C	-1,198567	0,301335	-0,970260
5	C	0,803011	-0,452620	0,347868
6	C	1,012855	1,089442	0,172556
7	S	-0,708044	1,784368	-0,034182
8	C	1,835911	1,432046	-1,070664
9	C	1,646212	1,709962	1,411968
10	C	2,033161	-1,270777	-0,124416
11	O	3,004091	-1,237591	0,667347
12	O	1,965389	-1,863520	-1,218786

13	N	-3,534600	0,366959	0,097486
14	O	-1,691422	-2,111719	1,169554
15	H	-2,949396	-0,946931	-1,394798
16	H	-1,015151	0,420805	-2,035877
17	H	0,668968	-0,664652	1,410871
18	H	1,902009	2,514537	-1,185585
19	H	1,399991	1,015452	-1,979420
20	H	2,848372	1,035561	-0,968480
21	H	1,755251	2,789936	1,293306
22	H	2,637490	1,278150	1,557775
23	H	1,048560	1,515023	2,303846
24	H	-3,226069	0,727560	0,992877
25	H	-4,373403	-0,180460	0,245905

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de AP protonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	2,8560380	-0,1114660	0,3745680
2	C	1,9664760	-1,1401270	-0,3195050
3	N	0,8236240	-0,6558400	0,2913660
4	C	1,5252630	0,4993770	0,8670750
5	C	-0,4565820	-0,4344920	-0,3438230
6	C	-0,8108870	1,0866030	-0,1567730
7	S	0,8496690	1,9153570	-0,0569030
8	C	-1,5905980	1,3423830	1,1346950
9	C	-1,5669210	1,6386470	-1,3597830
10	C	-1,5359130	-1,3516960	0,2073580
11	O	-2,6073510	-1,3504650	-0,5926240
12	O	-1,4623920	-1,9962940	1,2178730
13	O	2,1093320	-2,0086790	-1,1399140

14	H	3,4958190	-0,5144000	1,1577900
15	H	1,4038450	0,6191700	1,9405780
16	H	-0,3665790	-0,6486660	-1,4115780
17	H	-1,7324830	2,4142380	1,2705590
18	H	-1,0746120	0,9525630	2,0134250
19	H	-2,5793220	0,8788980	1,0850770
20	H	-1,7513150	2,7067570	-1,2338740
21	H	-2,5329520	1,1395180	-1,4511940
22	H	-1,0079540	1,4879890	-2,2842050
23	H	3,4360520	0,5019500	-0,3115990
24	H	-3,2885500	-1,9247080	-0,2096380

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Coordenadas cartesianas para a estrutura de equilíbrio obtida na otimização de AP desprotonado em fase aquosa. Modelo IEFPCM foi utilizado na simulação de solvatação implícita

Número do átomo	Elemento	Coordenadas cartesianas (Å)		
		Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
1	C	-2,832186	0,049444	-0,371153
2	C	-2,001627	-1,039269	0,308659
3	N	-0,836731	-0,607364	-0,272370
4	C	-1,464546	0,582433	-0,852880
5	C	0,471923	-0,481791	0,352857
6	C	0,905920	1,010310	0,159205
7	S	-0,699970	1,956927	0,064644
8	C	1,689596	1,227967	-1,136526
9	C	1,705151	1,518617	1,352676
10	C	1,544680	-1,479792	-0,158217
11	O	2,544642	-1,583207	0,589514
12	O	1,338206	-2,070355	-1,236198
13	O	-2,211316	-1,918927	1,110841
14	H	-3,499482	-0,298586	-1,158017
15	H	-1,331538	0,693530	-1,926747

16	H	0,348610	-0,668285	1,422115
17	H	1,911016	2,288292	-1,263114
18	H	1,138335	0,884857	-2,012945
19	H	2,635261	0,682842	-1,097692
20	H	1,974722	2,568338	1,219850
21	H	2,622465	0,934842	1,440497
22	H	1,140269	1,417762	2,280870
23	H	-3,368742	0,689525	0,326485

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

APÊNDICE B – TABELAS DE ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL

Tabela – Tentativa de atribuição completa dos espectros Raman e SERS de TBH Todos os números de onda são dados em cm^{-1}

Experimental			Teórico		% PED	Atribuição
Raman (s)	Raman (aq)	SERS (aq)	Raman (g/aq)	SERS (aq)		
3382	–	–	3292 / 3290	3281	$\nu(\text{N}_{17}\text{H}_{18})$ 99%	$\nu(\text{NH})_{\text{ureia}}$
	–	–	3086 / 3102	3101	$\nu(\text{C}_{19}\text{H}_{21})$ 91%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
3007	–	–	3063 / 3069	3053	$\nu(\text{C}_{23}\text{H}_{26})$ 91%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
–	–	–	3053 / 3045	3034	$\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{30})$ 50% + $\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{31})$ 50%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
2976	–	–	3041 / 3038	3028	$\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{29})$ 43% + $\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{30})$ 23% + $\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{31})$ 23%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
2970		2964	3034 / 3033	3026	$\nu(\text{C}_5\text{H}_8)$ 32% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{10})$ 32% $\nu(\text{C}_5\text{H}_6)$ 27% +	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
2929	2926	2926	3027 / 3029	3022	$\nu(\text{C}_5\text{H}_7)$ 22% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{11})$ 22% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{12})$ 27%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
2904 F	2908	2904	3014 / 3020	3014	$\nu(\text{C}_{23}\text{H}_{24})$ 50% + $\nu(\text{C}_{23}\text{H}_{25})$ 50%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
–	–	–	3007 / 3014	3021	$\nu(\text{C}_{19}\text{H}_{20})$ 50% + $\nu(\text{C}_{19}\text{H}_{22})$ 50%	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
2865	2884	2855	2969 / 2968	2944	$\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{29})$ 49% + $\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{30})$ 23% + $\nu(\text{C}_{13}\text{H}_{31})$ 23%	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
–	2870	–	–	–	–	–
–	2842	–	–	–	–	–

2808 f	–	–	2957 / 2958	–	v(C ₅ H ₆) 17% + v(C ₅ H ₇) 17% + v(C ₅ H ₈) 13% + v(C ₉ H ₁₀) 13% + v(C ₉ H ₁₁) 17% + v(C ₉ H ₁₂) 17%	v _s (CH ₃) _{t-but}
1670	–	–	1712 / 1659	1659	v(C ₁₅ O ₁₆) 71% + v(C ₁₅ N ₁₇) 17%	v(CO) _{ureia} + v(CN) _{ureia}
1528	1556	–	1544 / 1534	1527	v(C ₁₅ N ₁₇) 14% + δ(H ₁₈ N ₁₇ C ₂₃) 65%	v(CN) _{ureia} + ρ(NH) _{ureia}
1494	1502	1514	1494 / 1482	1488	v(C ₁ N ₂₈) 14% + v(C ₂ N ₂₇) 27% + v(C ₂ N ₁₄) 35%	v(CN) _{anel} + v(CN)
1474	1468	–	1480 / 1469	1466	v(C ₁ N ₂₈) 30%	v(CN) _{anel}
1463	1464	1464	1462 / 1450	1448	δ(H ₂₄ C ₂₃ H ₂₅) 62% + δ(C ₁₅ N ₁₇ C ₂₃ H ₂₄) 10% + δ(C ₁₅ N ₁₇ C ₂₃ H ₂₅) 10%	δ(CH ₃) _{ureia}
1459	1459	–	1458 / 1448	1447	v(C ₁ N ₂₈) 28% + δ(H ₆ C ₅ H ₈) 12% + δ(H ₁₀ C ₉ H ₁₂) 12%	v(CN) _{anel} + δ(CH ₃) _{t-but}
1450	1452	1444	1453 / 1443	1445	δ(H ₆ C ₅ H ₇) 17% + δ(H ₇ C ₅ H ₈) 15% + δ(H ₁₀ C ₉ H ₁₁) 15% + δ(H ₁₁ C ₉ H ₁₂) 17%	δ(CH ₃) _{t-but}
1424	1429	–	1430 / 1422	1422	δ(H ₂₄ C ₂₃ H ₂₆) 36% + δ(H ₂₅ C ₂₃ H ₂₆) 36% + γ(C ₁₅ N ₁₇ C ₂₃ H ₂₆) 18%	δ(CH ₃) _{ureia}

1410	1419	1416	1374 / 1370	1365	$\delta(\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_8)$ 10% + $\delta(\text{H}_{10}\text{C}_9\text{H}_{11})$ 10% + $\delta(\text{H}_{29}\text{C}_{13}\text{H}_{31})$ 12% + $\delta(\text{H}_{29}\text{C}_{13}\text{H}_{30})$ 12% $\nu(\text{C}_2\text{N}_{27})$ 11% +	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{t-but}}$
1328	1334	–	1369 / 1367	1371	$\delta(\text{H}_{20}\text{C}_{19}\text{H}_{21})$ 34% + $\delta(\text{H}_{21}\text{C}_{19}\text{H}_{22})$ 34% $\nu(\text{C}_2\text{N}_{27})$ 18% + $\nu(\text{C}_2\text{N}_{14})$ 16%	$\nu(\text{CN})_{\text{anel}}$ + $\delta(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
1308 f	1314	–	1288 / 1290	1294	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ 16%	$\nu(\text{CN})_{\text{anel}}$
1266	1270	1272	1245 / 1242	1240	$\nu(\text{C}_{15}\text{O}_{16})$ 12% + $\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 30% + $\delta(\text{H}_{18}\text{N}_{17}\text{C}_{23})$ 14%	$\nu(\text{CO})_{\text{ureia}}$ + $\nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$
1204	1208	1204	1203 / 1199	1205	$\nu(\text{N}_{14}\text{C}_{19})$ 13%	$\nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$
–	–	–	1195 / 1190	1196	$\nu(\text{N}_{14}\text{C}_{19})$ 18%	$\nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$
1162	1166	1160	1156 / 1151	1152	$\delta(\text{H}_{24}\text{C}_{23}\text{H}_{25})$ 17% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{C}_{23})$ 10% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{C}_{23}\text{H}_{25})$ 24% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{C}_{23}\text{H}_{24})$ 24% $\gamma(\text{C}_2\text{N}_{14}\text{C}_{19}\text{H}_{21})$ 17% +	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{CN})_{\text{ureia}}$
1112	1119	1134	1116 / 1112	1113	$\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{C}_{23}\text{H}_{26})$ 16%	$\gamma(\text{NCH})_{\text{ureia}}$
1092	1100	1106	1114 / 1107	1119	$\nu(\text{N}_{27}\text{N}_{28})$ 44% $\nu(\text{N}_{27}\text{N}_{28})$ 20% + $\nu(\text{N}_{17}\text{C}_{23})$ 10% + $\delta(\text{C}_2\text{N}_{14}\text{C}_{19}\text{H}_{20})$ 12% +	$\nu(\text{NN})_{\text{anel}}$ $\nu(\text{NN})_{\text{anel}}$ + $\nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{CH}_3)_{\text{ureia}}$
1065	1066	1067	1078 / 1070	1076		

					$\delta(\text{C}_2\text{N}_{14}\text{C}_{19}\text{H}_{22})$ 12%	
1026	1024	1023	1048 / 1046	1054	$\nu(\text{N}_{17}\text{C}_{23})$ 14% + $\delta(\text{C}_1\text{N}_{28}\text{N}_{27})$ 20%	$\nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{CN})_{\text{anel}}$
–	1000	999	998 / 997	1001	$\delta(\text{C}_1\text{N}_{28}\text{N}_{27})$ 16% + $\gamma(\text{H}_6\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9)$ 13% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9\text{H}_{12})$ 13%	$\delta(\text{CN})_{\text{anel}}$ + $\gamma(\text{CH})_{\text{t-but}}$
–	948	–	931 / 932	933	$\gamma(\text{H}_7\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9)$ 15% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9\text{H}_{11})$ 15% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_{13}\text{H}_{29})$ 18%	$\gamma(\text{CH})_{\text{t-but}}$
938	938	940	918 / 918	919	$\nu(\text{C}_4\text{C}_{13})$ 30%	$\nu(\text{CC})_{\text{t-but}}$
932	931	930	909 / 909	909	$\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$ 25% + $\nu(\text{C}_4\text{C}_9)$ 25%	$\nu(\text{CC})_{\text{t-but}}$
906	910	906	881 / 886	886	$\nu(\text{N}_{14}\text{C}_{15})$ 29% + $\delta(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{N}_{28})$ 10%	$\nu(\text{CN})_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{CN})_{\text{anel}}$
826	828	827	813 / 812	811	$\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$ 21% + $\nu(\text{C}_4\text{C}_9)$ 21%	$\nu(\text{CC})_{\text{t-but}}$
770	770	769	754 / 753	762	$\delta(\text{O}_{16}\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 17% + $\delta(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{N}_{28})$ 31%	$\delta(\text{NCO})_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{CN})_{\text{anel}}$
–	–	–	733 / 730	731	$\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{N}_{14}\text{O}_{16})$ 86%	$\gamma(\text{CNO})_{\text{ureia}}$
762	–	761	727 / 729	730	$\nu(\text{C}_2\text{S}_3)$ 40% + $\delta(\text{O}_{16}\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 16%	$\nu(\text{CS})_{\text{anel}}$ + $\delta(\text{NCO})_{\text{ureia}}$
659	664	695;671*	641 / 644	652	$\delta(\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_{27})$ 45%	$\delta(\text{CNS})_{\text{re.anel}}$
652	–	685;651*	653 / 636	641	$\gamma(\text{N}_{14}\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{H}_{18})$ 61% + $\gamma(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{S}_3\text{N}_{14})$ 20%	$\gamma(\text{CNH})_{\text{ureia}}$ + $\gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$
–	–	641;632 *	628 / 626	623	$\gamma(\text{C}_1\text{N}_{28}\text{N}_{27}\text{C}_2)$ 47% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_{28}\text{S}_3\text{C}_4)$ 20%	$\gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$

					$\gamma(\text{N}_{14}\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{H}_{18})$ 27% +	
616	623	618;608 *	594 / 587	586	$\gamma(\text{S}_3\text{C}_2\text{N}_{27}\text{N}_{28})$ 18% +	$\gamma(\text{CNH})_{\text{ureia}}$ + $\gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$
					$\gamma(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{S}_3\text{N}_{14})$ 33%	
590	589	588	586 / 585	584	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ 15%	$\nu(\text{CC})$
					$\nu(\text{C}_2\text{S}_3)$ 18% +	$\nu(\text{CS})_{\text{anel}}$ +
568	568	570	522 / 522	520	$\delta(\text{N}_{14}\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 14%	$\delta(\text{NCN})_{\text{ureia}}$
					$\gamma(\text{C}_1\text{N}_{28}\text{N}_{27}\text{C}_2)$ 33% +	
458	–	459	450 / 450	442	$\gamma(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_{13})$ 20% +	$\gamma(\text{CNS})_{\text{anel}}$ + $\delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
					$\gamma(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{S}_3\text{N}_{14})$ 17%	
451	454	454	439 / 439	437	$\delta(\text{N}_{14}\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 11% + $\gamma(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_{13})$ 23%	$\delta(\text{NCN})_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
					$\delta(\text{S}_3\text{C}_2\text{N}_{27})$ 17% +	$\delta(\text{CNS})_{\text{anel}}$ +
408	406	–	412 / 412	409	$\delta(\text{O}_{16}\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 12% + $\delta(\text{N}_{14}\text{C}_{15}\text{N}_{17})$ 12% +	$\delta(\text{CN})_{\text{ureia}}$ + $\delta(\text{NCO})_{\text{ureia}}$ +
					$\delta(\text{C}_1\text{C}_4\text{C}_{13})$ 10%	$\delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
390	390	389	390 / 388	387	$\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{14}\text{C}_{19})$ 57%	$\delta(\text{CNC})_{\text{ureia}}$
368	–	362	352 / 351	355	$\delta(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_{13})$ 39% + $\gamma(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_{13})$ 20%	$\delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$ + $\gamma(\text{CC})_{\text{t-but}}$
					$\nu(\text{C}_2\text{S}_3)$ 14% +	$\nu(\text{CS})_{\text{anel}}$ +
334	–	340	337 / 337	337	$\delta(\text{C}_2\text{N}_{14}\text{C}_{15})$ 12% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{C}_{23})$ 10% +	$\delta(\text{CN})$ + $\delta(\text{CN})_{\text{ureia}}$ +
					$\gamma(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_9)$ 12%	$\delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
–	–	323	316 / 316	317	$\delta(\text{C}_2\text{N}_{14}\text{C}_{15})$ 11% + $\delta(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9)$ 51%	$\delta(\text{CN})$ + $\delta(\text{CC})_{\text{t-but}}$
					$\gamma(\text{H}_6\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9)$ 11% + $\gamma(\text{H}_8\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9)$ 13% +	
278	–	–	273 / 273	275	$\gamma(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9\text{H}_{10})$ 13% +	$\gamma(\text{CH})_{\text{t-but}}$
					$\gamma(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_9\text{H}_{12})$ 11%	

262	–	–	253 / 253	256	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ 11% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{17}\text{C}_{23})$ 25%	$\nu(\text{CC}) +$ $\delta(\text{CN})_{\text{ureia}}$
220	–	–	245 / 243	238	$\delta(\text{N}_{14}\text{C}_2\text{N}_{27})$ 15% + $\delta(\text{C}_1\text{C}_4\text{C}_{13})$ 28%	$\delta(\text{CN}) + \delta(\text{CC})$
–	–	224	–	–	–	$\nu(\text{AgN})$ ($\nu\text{AgCl} + \nu\text{AgO}$)

v: vibração do tipo estiramento; ν_s : vibração do tipo estiramento simétrico; ν_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mF: muito forte; F: forte; m: médio; f: fraco; mf: muito fraco; o: ombro; t-but: grupo terc-butil; anel: anel 1,3,4-tiadiazol; ureia: grupo 1,3-dimetilureia; re.anel: respiração do anel 1,3,4-tiadiazol

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Tentativa de atribuição completa dos espectros Raman e SERS de IMD. Todos os números de onda são dados em cm^{-1}

Experimental		Teórico		Atribuição
Raman (s)	SERS (aq)	Raman (g / aq)	% PED	
3380	–	3447 / 3490	$\nu(\text{N}_{22}\text{H}_{23})$ 99%	$\nu(\text{NH})_{\text{di}}$
3092	–	3137 / 3145	$\nu(\text{C}_2\text{H}_8)$ 94%	$\nu(\text{CH})_{\text{py}}$
3059	3065	3107 / 3104	$\nu(\text{C}_3\text{H}_7)$ 94%	$\nu(\text{CH})_{\text{py}}$
3049	–	3056 / 3089	$\nu(\text{C}_5\text{H}_9)$ 99%	$\nu(\text{CH})_{\text{py}}$
2989	–	3042 / 3055	$\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 17% + $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})$ 83%	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
2970	2970	3035 / 3054	$\nu(\text{C}_{16}\text{H}_{19})$ 89%	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
2955	–	3018 / 3039	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{17})$ 70%	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
2950	–	2973 / 2988	$\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 83% + $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})$ 17%	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
2930	2928	2941 / 2970	$\nu(\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ 88%	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
2900	–	2926 / 2954	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 90%	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
1585	1592	1583 / 1548	$\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{24})$ 42% + $\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{22})$ 18% +	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \rho(\text{NH})_{\text{di}}$

			$\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{H}_{23})$ 12%	
1568	1572	1572 / 1570	$\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$ 40%	$\nu(\text{CC})_{\text{py}}$
			$\nu(\text{C}_1\text{N}_6)$ 27% +	
1552	1557	1549 / 1554	$\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$ 26% + $\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$ 10%	$\nu(\text{CN})_{\text{py}} + \nu(\text{CC})_{\text{py}}$ + $\delta(\text{CCC})_{\text{py}}$
			$\nu(\text{N}_{25}\text{O}_{27})$ 15% +	
1484	1492	1483 / 1460	$\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{21})$ 12% + $\delta(\text{H}_{17}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 43%	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{CN})_{\text{di}}$ + $\sigma(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
			$\delta(\text{H}_{17}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 18% +	
1474	–	1469 / 1449	$\delta(\text{H}_{19}\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ 64% $\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{21})$ 12% +	$\sigma(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
			$\delta(\text{H}_{19}\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ 15% +	
1468	1457	1444 / 1418	$\delta(\text{H}_{17}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 25% $\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 23% +	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \sigma(\text{CH}_2)_{\text{di}}$
			$\delta(\text{N}_6\text{C}_5\text{H}_9)$ 27%	$\delta(\text{CCC})_{\text{py}} + \delta(\text{CNH})_{\text{py}}$
1448	–	1441 / 1435		
1418	–	1411 / 1409	$\delta(\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{13})$ 83% $\nu(\text{C}_5\text{N}_6)$ 13% +	$\sigma(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
			$\nu(\text{C}_1\text{C}_2)$ 15% +	
1372	1362	1369 / 1371	$\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$ 10% + $\delta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_7)$ 17% + $\delta(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 14%	$\nu(\text{CN})_{\text{py}} + \nu(\text{CC})_{\text{py}} +$ $\delta(\text{CCH})_{\text{py}} + \delta(\text{CCH})$
			$\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ 12% +	
1339	1333	1351 / 1347	$\gamma(\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_6)$ 22%	$\delta(\text{CCN})_{\text{py}} + \delta(\text{CNH})_{\text{di}}$
			$\gamma(\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 20% +	
1321	–	1334 / 1333	$\gamma(\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{11}\text{H}_{13})$ 47% $\nu(\text{C}_1\text{N}_6)$ 13% +	$\omega(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
			$\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$ 16% +	
1304	–	1319 / 1316	$\nu(\text{C}_5\text{N}_6)$ 34% + $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$ 11%	$\nu(\text{CN})_{\text{py}} + \nu(\text{CC})_{\text{py}}$
			$\nu(\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ 10% +	
1293	1290	1294 / 1289	$\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{H}_{23})$ 19%	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) + \delta(\text{CNH})_{\text{di}}$
			$\nu(\text{C}_1\text{C}_2)$ 13% +	
1278	1277	1275 / 1274	$\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 20% +	$\nu(\text{CC})_{\text{py}} + \delta(\text{CCH})_{\text{py}}$ + $\delta(\text{CNH})_{\text{py}}$

			$\delta(\text{N}_6\text{C}_5\text{H}_9)$ 47% $\nu(\text{C}_{16}\text{N}_{22})$ 12% +	
1246	–	1260 / 1257	$\delta(\text{C}_{11}\text{N}_{21}\text{C}_{14}\text{H}_{17})$ 15% + $\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16}\text{H}_{19})$ 10% + $\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16}\text{H}_{20})$ 15%	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \delta(\text{CNH})_{\text{di}}$
1234	1230	1242 / 1245	$\nu(\text{C}_{11}\text{N}_{21})$ 13% + $\delta(\text{C}_{16}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 16%	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CCH})_{\text{di}}$
1202	1220	1206 / 1214	$\nu(\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ 18% + $\nu(\text{C}_4\text{C}_{11})$ 11%	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{CC})$
1190	–	1194 / 1194	$\nu(\text{C}_4\text{C}_{11})$ 22%	$\nu(\text{CC})$
1183	1180	1184 / 1185	$\delta(\text{H}_{19}\text{C}_{16}\text{N}_{22})$ 38%	$\delta(\text{CNH})_{\text{di}}$
1152	–	1160 / 1167	$\nu(\text{C}_{11}\text{N}_{21})$ 10% + $\delta(\text{C}_{16}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 20% + $\gamma(\text{C}_{11}\text{N}_{21}\text{C}_{14}\text{H}_{17})$ 16%	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNH})_{\text{di}}$ + $\gamma(\text{CNCH})_{\text{di}}$
1142	1143	1129 / 1127	$\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$ 23% + $\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 15% + $\delta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_7)$ 42%	$\nu(\text{CC})_{\text{py}} + \delta(\text{CCH})_{\text{py}}$
1110	1108	1111 / 1113	$\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{22})$ 10% + $\nu(\text{C}_{14}\text{N}_{21})$ 13% + $\delta(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 12%	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \delta(\text{CCH})$
1098	1089	1091 / 1076	$\nu(\text{C}_1\text{N}_6)$ 20% + $\nu(\text{C}_1\text{C}_2)$ 17% + $\nu(\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 11% + $\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 13%	$\nu(\text{CN})_{\text{py}} + \nu(\text{CC})_{\text{py}}$ + $\nu(\text{CCl})_{\text{py}} + \delta(\text{CCH})_{\text{py}}$
–	1071	1086 / 1084	$\delta(\text{C}_{16}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 13% + $\delta(\text{H}_{19}\text{C}_{16}\text{N}_{22})$ 12% + $\gamma(\text{C}_{11}\text{N}_{21}\text{C}_{14}\text{H}_{18})$ 20% + $\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16}\text{H}_{19})$ 10% + $\gamma(\text{C}_{16}\text{N}_{22}\text{C}_{15}\text{N}_{21})$ 10% + $\gamma(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C}_{15}\text{N}_{21})$ 14%	$\delta(\text{CCH})_{\text{di}} + \delta(\text{CNH})_{\text{di}}$ + $\gamma(\text{CNCH})$
1054	1053	1029 / 1031	$\nu(\text{C}_{16}\text{N}_{22})$ 34% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16})$ 15% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{H}_{23})$ 10%	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \delta(\text{CNC})_{\text{di}}$ + $\delta(\text{CNH})_{\text{di}}$

1000	1034/1023/998	1002 / 1002	$\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 12% + $\delta(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5)$ 21% + $\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$ 34% + $\delta(\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_6)$ 15%	$\delta(\text{CCC} + \text{CNC})_{\text{reanel}}$
980	–	975 / 960	$\gamma(\text{N}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 21% + $\gamma(\text{H}_7\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{11})$ 65%	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{py}} + \gamma(\text{CCCH})$
960	962	955 / 976	$\nu(\text{N}_{24}\text{N}_{25})$ 34% + $\nu(\text{C}_{14}\text{N}_{21})$ 12% $\nu(\text{C}_{16}\text{N}_{22})$ 13% +	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN})_{\text{di}}$
948	948	949 / 950	$\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16})$ 10% + $\delta(\text{N}_{21}\text{C}_{15}\text{N}_{22})$ 12% + $\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{21}\text{C}_{15})$ 14%	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} + \delta(\text{CNC})_{\text{di}}$ + $\delta(\text{NCN})_{\text{di}}$
942	939	922 / 936	$\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5\text{H}_9)$ 65% $\nu(\text{C}_{14}\text{N}_{21})$ 10% +	$\gamma(\text{CNCH})_{\text{py}}$ $\nu(\text{CN})_{\text{di}} +$
908	908	907 / 909	$\delta(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 14% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5\text{H}_9)$ 11% + $\gamma(\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{11}\text{H}_{12})$ 19%	$\delta(\text{CCH}) +$ $\gamma(\text{CNCH})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CCCH})$
887	884	890 / 887	$\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{21})$ 14% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{C}_{16})$ 12%	$\nu(\text{CN})_{\text{di}} +$ $\delta(\text{CNC})_{\text{di}}$
838	850	843 / 833	$\gamma(\text{N}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8)$ 44% + $\gamma(\text{H}_7\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{11})$ 21%	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{py}} + \gamma(\text{CCCH})$
832	828	833 / 838	–	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{di}} +$ $\gamma(\text{NCCH})_{\text{py}} +$ $\gamma(\text{CCCH})_{\text{di}}$
817	807	808 / 805	$\nu(\text{C}_4\text{C}_{11})$ 13% + $\delta(\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_6)$ 25%	$\nu(\text{CC}) +$ $\delta(\text{CCN})_{\text{py}}$
780	–	763 / 762	$\gamma(\text{N}_{25}\text{O}_{26}\text{N}_{24}\text{O}_{27})$ 85%	$\gamma(\text{NONO})$
774	776	754 / 751	$\gamma(\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_6)$ 15% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5\text{C}_4)$ 19% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10})$ 10% + $\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_3\text{C}_{11})$ 10%	$\gamma(\text{CCCN})_{\text{py}} +$ $\gamma(\text{CNCC})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CNCCI})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CCCC})_{\text{py}}$
752	746	734 / 734	$\delta(\text{O}_{26}\text{N}_{25}\text{O}_{27})$ 48% + $\delta(\text{N}_{24}\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ 10%	$\delta(\text{ONO}) +$ $\delta(\text{NNO})$

–	733	728 / 729	$\delta(\text{N}_{21}\text{C}_{15}\text{N}_{22})$ 11%	$\delta(\text{NCN})_{\text{di}}$
691	690	699 / 696	$\gamma(\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{N}_{21}\text{N}_{24})$ 70% $\delta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_6)$ 10% +	$\gamma(\text{CN NN})_{\text{di}}$ $\delta(\text{CCN})_{\text{py}}$ +
659	674	668 / 662	$\delta(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{N}_{21})$ 14% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5\text{C}_4)$ 12% $\nu(\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 10% +	$\delta(\text{CCN})$ + $\gamma(\text{CNCC})_{\text{py}}$ $\nu(\text{CCl})_{\text{py}}$ +
634	645	639 / 636	$\delta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_6)$ 12% + $\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{21}\text{C}_{15})$ 13%	$\delta(\text{CCN})_{\text{py}}$ + $\delta(\text{CNC})_{\text{di}}$
–	–	621 / 555	$\gamma(\text{N}_{21}\text{C}_{15}\text{N}_{22}\text{H}_{23})$ 72% $\delta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_6)$ 18% +	$\gamma(\text{NCNH})_{\text{di}}$ $\delta(\text{CCN})_{\text{py}}$ +
629	622	614 / 615	$\delta(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5)$ 27% + $\delta(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$ 19%	$\delta(\text{CCC})_{\text{py}}$
476	–	512 / 508	$\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10})$ 19% + $\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_3\text{C}_{11})$ 15% $\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{24})$ 16% + $\nu(\text{N}_{24}\text{N}_{25})$ 17% +	$\gamma(\text{CNCCl})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CCCC})$ $\nu(\text{CN})_{\text{di}}$ + $\nu(\text{NN})$ +
468	465	461 / 461	$\delta(\text{O}_{26}\text{N}_{25}\text{O}_{27})$ 10% + $\delta(\text{N}_{24}\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ 10% + $\delta(\text{C}_{11}\text{N}_{21}\text{C}_{15})$ 11% $\nu(\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 10% +	$\delta(\text{ONO})$ + $\delta(\text{NNO})$ + $\delta(\text{CNC})$ $\nu(\text{CCl})_{\text{py}}$ +
422	421	444 / 439	$\delta(\text{N}_{24}\text{N}_{25}\text{O}_{26})$ 11% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_5\text{C}_4)$ 14% + $\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10})$ 17%	$\delta(\text{NNO})$ + $\gamma(\text{CNCC})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CNCCl})_{\text{py}}$ $\nu(\text{CCl})_{\text{py}}$ +
382	–	408 / 405	–	$\gamma(\text{CNCC})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CCCC})_{\text{py}}$ + $\gamma(\text{CNCH})$
377	373	404 / 397	$\nu(\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 17% + $\gamma(\text{C}_3\text{C}_2\text{N}_1\text{C}_6)$ 11% + $\gamma(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6\text{N}_5)$ 13%	$\nu(\text{CCl})_{\text{py}}$ + + $\gamma(\text{CCCN})_{\text{py}}$
354	–	364 / 367	$\delta(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_{11})$ 36% + $\delta(\text{N}_6\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 18%	$\delta(\text{CCC})$ + $\delta(\text{NCCl})_{\text{py}}$
322	–	324 / 316	$\nu(\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 11% +	$\nu(\text{CCl})_{\text{py}}$ +

284	–	297 / 296	$\gamma(\text{C}_1\text{N}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10})$ 10% $\delta(\text{C}_{11}\text{N}_{21}\text{C}_{15})$ 14% + $\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{24}\text{N}_{25})$ 17% + $\delta(\text{N}_6\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 37%	$\gamma(\text{CNCCl})_{\text{py}}$ $\delta(\text{CNC})_{\text{di}}$ + $\delta(\text{CNN})$ + $\delta(\text{NCCl})_{\text{py}}$
258	–	262 / 258	$\gamma(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C}_{15}\text{N}_{21})$ 22% + $\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_3\text{C}_{11})$ 15% $\delta(\text{N}_{21}\text{C}_{15}\text{N}_{22})$ 16% +	$\gamma(\text{CCCN})$ + $\gamma(\text{CCCC})$ $\delta(\text{NCN})_{\text{di}}$ +
245	–	240 / 236	$\delta(\text{C}_{15}\text{N}_{24}\text{N}_{25})$ 33% + $\delta(\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_1)$ 10% + $\delta(\text{N}_6\text{C}_1\text{Cl}_{10})$ 11%	$\delta(\text{CNN})$ + $\delta(\text{CCC})_{\text{py}}$ + $\delta(\text{NCCl})_{\text{py}}$
–	232			$\nu(\text{AgN})$

v: vibração do tipo estiramento; ν_s : vibração do tipo estiramento simétrico; ν_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mF: muito forte; F: forte; m: médio; f: fraco; mf: muito fraco; o: ombro; di: grupo diidroimidazol; py: grupo piridina; alif: grupo alifático; re.anel: respiração do anel piridina.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Tentativa de atribuição das bandas de absorção no infravermelho médio de TiNT

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
463	$\delta(\text{Ti-O})$ [TiO_6]
692	$\nu(\text{Ti-O-Ti})$
901	$\nu(\text{Ti-O}_{\text{np}}) + \nu(\text{Ti-O}\cdots\text{Na}^+/\text{H}^+)$
1630	$\delta(\text{H-O-H})_{\text{água ads.}}$
3169	$\nu(\text{O-H})$ Ti-OH
3358	$\nu(\text{O-H})_{\text{água ads.}}$

v: vibração do tipo estiramento; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; TiO_4 : unidade tetraédrica átomo de titânio ligado quatro átomos de oxigênio; TiO_6 : unidade octaédrica átomo de titânio ligado seis átomos de oxigênio; O_{np} : oxigênio não ponteante

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela – Tentativa de atribuição completa dos espectros Raman e SERS de PG. Todos os números de onda são dados em cm^{-1}

Experimental		Teórico			
Raman (s)	SERS (s)	Raman (g)	Raman(g) escalonado	% PED	Atribuição
3356	–	3464	3534	$\nu(\text{N}_{13}\text{H}_{33})$ 100% + $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{38})$ 44% +	$\nu(\text{NH})_{\text{ami}}$
3061	3060	3117	3180	$\nu(\text{C}_{20}\text{H}_{37})$ 21% + $\nu(\text{C}_{22}\text{H}_{39})$ 28% + $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{38})$ 42% +	$\nu(\text{CH})_{\text{fe}}$
3044	–	3095	3158	$\nu(\text{C}_{19}\text{H}_{36})$ 23% + $\nu(\text{C}_{23}\text{H}_{40})$ 21% + $\nu(\text{C}_{19}\text{H}_{36})$ 23% +	$\nu(\text{CH})_{\text{fe}}$
3031	3032	3084	3146	$\nu(\text{C}_{22}\text{H}_{39})$ 17% + $\nu(\text{C}_{23}\text{H}_{40})$ 54% + $\nu(\text{C}_8\text{H}_{27})$ 10% +	$\nu(\text{CH})_{\text{fe}}$
3003	–	3052	3113	$\nu(\text{C}_8\text{H}_{28})$ 80% + $\nu(\text{C}_8\text{H}_{29})$ 10% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{31})$ 38% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{32})$ 46% +	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2980	2977	3034	3096	$\nu(\text{C}_9\text{H}_{30})$ 54% +	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2959	–	3020	3080	$\nu(\text{C}_9\text{H}_{31})$ 28% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{32})$ 15% +	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2938	–	2995	3056	$\nu(\text{C}_4\text{H}_{25})$ 99%	$\nu(\text{CH})_{\text{lac}}$
2919	2916	2982	3043	$\nu(\text{C}_5\text{H}_{26})$ 99%	$\nu(\text{CH})_{\text{tiaz}}$
2897	–	2971	3031	$\nu(\text{C}_{15}\text{H}_{34})$ 62% + $\nu(\text{C}_{15}\text{H}_{35})$ 38% + $\nu(\text{C}_8\text{H}_{27})$ 43% +	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
2880	–	2957	3018	$\nu(\text{C}_8\text{H}_{28})$ 19% + $\nu(\text{C}_8\text{H}_{29})$ 36% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{30})$ 43% +	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2861	2851	2943	3003	$\nu(\text{C}_9\text{H}_{31})$ 30% + $\nu(\text{C}_9\text{H}_{32})$ 25% +	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1777	–	1779	1816	$\nu(\text{C}_2\text{O}_{17})$ 83% + $\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$ 12%	$\nu(\text{CO})_{\text{lac}} + \nu(\text{CN})_{\text{lac}}$

1702	1682	1686	1719	$\nu(\text{C}_{14}\text{O}_{16})$ 82%	$\nu(\text{CO})_{\text{ami}}$
1638	1638	1662	1695	$\nu(\text{C}_{10}\text{O}_{11})$ 52% + $\nu(\text{C}_{10}\text{O}_{12})$ 43%	$\nu(\text{CO})$
1602	1599	1595	1627	$\nu(\text{C}_{19}\text{C}_{20})$ 10% + $\nu(\text{C}_{22}\text{C}_{23})$ 30%	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}}$
1584	1587	1574	1606	$\nu(\text{C}_{20}\text{C}_{21})$ 29% + $\nu(\text{C}_{18}\text{C}_{19})$ 19% + $\delta(\text{C}_{18}\text{C}_{19}\text{C}_{20})$ 10%	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}}$
1557	1554	–	–	–	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
1501	1494	1488	1518	$\nu(\text{C}_{14}\text{N}_{13})$ 24% + $\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{13}\text{H}_{33})$ 52%	$\nu(\text{CN})_{\text{ami}} + \rho(\text{NH})_{\text{ami}}$
1468	1480	1455	1485	$\delta(\text{H}_{28}\text{C}_8\text{H}_{29})$ 20% + $\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{31})$ 10% + $\delta(\text{H}_{31}\text{C}_9\text{H}_{32})$ 29%	$\delta(\text{CH}_3)$
1455	1448	1444	1473	$\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{13}\text{H}_{33})$ 10% + $\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{32})$ 43% + $\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{31})$ 11% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_9\text{H}_{30})$ 10%	$\delta(\text{CNH})_{\text{ami}} + \delta(\text{CH}_3)$
1445	–	1433	1463	$\nu(\text{C}_{19}\text{C}_{20})$ 10% + $\nu(\text{C}_{22}\text{C}_{23})$ 10% + $\delta(\text{C}_{22}\text{C}_{21}\text{H}_{38})$ 25% + $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{20}\text{H}_{37})$ 10%	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}} + \delta(\text{CCH})_{\text{fe}}$
1438	–	1418	1446	$\delta(\text{H}_{27}\text{C}_8\text{H}_{29})$ 12% + $\delta(\text{H}_{27}\text{C}_8\text{H}_{28})$ 46% + $\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{32})$ 12% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_8\text{H}_{27})$ 10%	$\delta(\text{CH}_3)$
1420	–	1407	1436	$\delta(\text{H}_{34}\text{C}_{15}\text{H}_{35})$ 84%	$\sigma(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
	1398	–		–	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$
1372	1379	1358	1386	$\delta(\text{H}_{27}\text{C}_8\text{H}_{29})$ 31% + $\delta(\text{H}_{27}\text{C}_8\text{H}_{28})$ 16% + $\delta(\text{H}_{28}\text{C}_8\text{H}_{29})$ 24% + $\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{31})$ 12%	$\delta(\text{CH}_3)$
1330	1336	1335	1362	$\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{32})$ 17% + $\delta(\text{H}_{30}\text{C}_9\text{H}_{31})$ 28% + $\delta(\text{H}_{31}\text{C}_9\text{H}_{32})$ 27% +	$\delta(\text{CH}_3)$

1308	–	1316	1343	$\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$ 24% + $\nu(\text{N}_3\text{C}_5)$ 18% $\delta(\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 13% +	$\nu(\text{CN})_{\text{lac}}$ + $\nu(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{N}_{\text{lac}})$
1293	–	1309	1336	$\gamma(\text{O}_{12}\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 51%	$\gamma(\text{OCC}_{\text{tiaz}}\text{H})$
1254	–	1286	1313	$\delta(\text{N}_{13}\text{C}_1\text{H}_{24})$ 36%	$\delta(\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{lac}}\text{H})$
1247	1244	1277	1303	$\nu(\text{C}_{10}\text{O}_{11})$ 28% + $\nu(\text{C}_{10}\text{O}_{12})$ 40% $\nu(\text{C}_{15}\text{C}_{18})$ 11% + $\delta(\text{N}_{13}\text{C}_1\text{H}_{24})$ 10% +	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$
1234	1221	1262	1288	$\gamma(\text{C}_{19}\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{H}_{34})$ 17% + $\gamma(\text{C}_{19}\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{H}_{35})$ 25%	$\nu(\text{C}_{\text{alif}}\text{C}_{\text{fe}})$ + $\delta(\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{lac}}\text{H})$ + $\omega(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
1202	1202 1183	1216	1240	$\delta(\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 30%	$\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{H})$
1180	1176	1198	1222	$\delta(\text{C}_{14}\text{N}_{13}\text{H}_{33})$ 12% + $\delta(\text{S}_7\text{C}_4\text{H}_{25})$ 36% $\nu(\text{C}_{15}\text{C}_{18})$ 26% +	$\delta(\text{CNH})_{\text{ami}}$ + $\delta(\text{SCH})_{\text{tiaz}}$
1172	–	1192	1217	$\gamma(\text{C}_{19}\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{H}_{35})$ 12% $\gamma(\text{N}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{24})$ 11% + $\gamma(\text{C}_6\text{S}_7\text{C}_4\text{H}_{25})$ 21%	$\nu(\text{C}_{\text{alif}}\text{C}_{\text{fe}})$ + $\omega(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$
1158	1156	1175	1198	$\nu(\text{C}_1\text{N}_{13})$ 16% + $\delta(\text{N}_{13}\text{C}_1\text{H}_{24})$ 14% + $\delta(\text{S}_7\text{C}_4\text{H}_{25})$ 15% + $\gamma(\text{N}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{24})$ 10%	$\gamma(\text{NCCH})_{\text{lac}}$ + $\gamma(\text{CSCH})_{\text{tiaz}}$
1124	1112	1139	1162	$\nu(\text{C}_1\text{N}_{13})$ 12% + $\delta(\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 21% $\gamma(\text{N}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{24})$ 33% + $\gamma(\text{C}_6\text{S}_7\text{C}_4\text{H}_{25})$ 11%	$\nu(\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}})$ + $\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{H})$
1092	–	1131	1154	$\nu(\text{C}_1\text{N}_{13})$ 12% + $\delta(\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 21% $\gamma(\text{N}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{24})$ 33% + $\gamma(\text{C}_6\text{S}_7\text{C}_4\text{H}_{25})$ 11%	$\nu(\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}})$ + $\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{H})$
1077	1075	1119	1142	$\nu(\text{C}_1\text{N}_{13})$ 12% + $\delta(\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 21% $\gamma(\text{N}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{24})$ 33% + $\gamma(\text{C}_6\text{S}_7\text{C}_4\text{H}_{25})$ 11%	$\nu(\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}})$ + $\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{H})$
1061	–	1098	1119	$\gamma(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_8\text{H}_{28})$ 19% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_9\text{H}_{32})$ 20%	$\gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{CH})$

1047	1047	1072	1094	$\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$ 14% + $\nu(\text{N}_3\text{C}_4)$ 22% + $\gamma(\text{O}_{12}\text{C}_{10}\text{C}_5\text{H}_{26})$ 12%	$\nu(\text{CN})_{\text{lac}}$ + $\gamma(\text{OCC}_{\text{tiazH}})$
1031	1030	1025	1046	$\nu(\text{C}_{20}\text{C}_{21})$ 25% + $\nu(\text{C}_{21}\text{C}_{22})$ 26% + $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{20}\text{H}_{37})$ 10% $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{22}\text{C}_{23})$ 30% +	$\nu(\text{CC})_{\text{fe}}$ + $\delta(\text{CCH})_{\text{fe}}$
1004	1002	984	1004	$\delta(\text{C}_{19}\text{C}_{20}\text{C}_{21})$ 16% + $\delta(\text{C}_{20}\text{C}_{21}\text{C}_{22})$ 19%	$\delta(\text{CC})_{\text{re.fe}}$
986	989	961	981	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ 15% + $\delta(\text{C}_1\text{N}_{13}\text{C}_{14})$ 11%	$\nu(\text{CC})_{\text{lac}}$ + $\delta(\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}}\text{C}_{\text{ami}})$
962		929	948	$\nu(\text{C}_6\text{C}_9)$ 10% + $\nu(\text{C}_6\text{C}_8)$ 14%	$\nu(\text{C}_{\text{tiazC}})$
947		922	940	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ 17%	$\nu(\text{CC})_{\text{lac}}$
934	928	920	938	$\nu(\text{C}_6\text{C}_9)$ 23% + $\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ 11% + $\gamma(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_8\text{H}_{27})$ 15% $\delta(\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{H}_{34})$ 18% + $\gamma(\text{C}_{23}\text{C}_{22}\text{C}_{21}\text{H}_{38})$ 10% +	$\nu(\text{C}_{\text{tiazC}})$ + $\nu(\text{CC})_{\text{lac}}$ + $\gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{CH})$
920	919	898	917	$\gamma(\text{C}_{19}\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{H}_{34})$ 17% + $\gamma(\text{C}_{14}\text{O}_{16}\text{N}_{13}\text{C}_{15})$ 12% $\gamma(\text{C}_{23}\text{C}_{22}\text{C}_{21}\text{H}_{38})$ 21% +	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{alif}}$ + $\gamma(\text{CCCH})_{\text{fe}}$ + $\gamma(\text{C}_{\text{fe}}\text{C}_{\text{fe}}\text{C}_{\text{alif}}\text{H})$ + $\gamma(\text{CONC})_{\text{ami}}$
898	897	894	913	$\gamma(\text{C}_{21}\text{C}_{20}\text{C}_{19}\text{H}_{36})$ 15% + $\gamma(\text{C}_{21}\text{C}_{22}\text{C}_{23}\text{H}_{40})$ 17%	$\gamma(\text{CCCH})_{\text{fe}}$
876	862	858	876	$\nu(\text{N}_3\text{C}_4)$ 23% + $\nu(\text{C}_5\text{C}_{10})$ 15%	$\nu(\text{CN})_{\text{lac}}$ + $\nu(\text{C}_{\text{tiazC}})$
854	–	836	853	$\nu(\text{C}_5\text{C}_{10})$ 24% + $\delta(\text{O}_{11}\text{C}_{10}\text{O}_{12})$ 14% + $\delta(\text{N}_3\text{C}_5\text{C}_{10})$ 13%	$\nu(\text{C}_{\text{tiazC}})$ + $\delta(\text{OCO})$ + $\delta(\text{N}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{tiazC}})$

841	835	824	841	$\delta(\text{N}_3\text{C}_5\text{C}_6)$ 15% + $\delta(\text{N}_3\text{C}_4\text{S}_7)$ 17% $\delta(\text{N}_3\text{C}_2\text{O}_{17})$ 11% +	$\delta(\text{N}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C})$ + $\delta(\text{N}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{lac}}\text{S}_{\text{tiaz}})$
809	805	773	789	$\delta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$ 20% + $\gamma(\text{C}_5\text{O}_{11}\text{O}_{12}\text{C}_{10})$ 12% $\gamma(\text{C}_{23}\text{C}_{22}\text{C}_{21}\text{H}_{38})$ 10% + $\gamma(\text{C}_{22}\text{C}_{21}\text{C}_{20}\text{H}_{37})$ 12% +	$\delta(\text{NCO} + \text{CNC})_{\text{re.lac}}$ + $\gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{OOC})$
777	–	748	764	$\gamma(\text{C}_{18}\text{C}_{23}\text{C}_{22}\text{H}_{39})$ 13% + $\gamma(\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{C}_{23}\text{C}_{19})$ 10% $\nu(\text{C}_5\text{C}_6)$ 13% + $\delta(\text{N}_3\text{C}_5\text{C}_6)$ 11% +	$\gamma(\text{CCCH})_{\text{fe}}$ + $\gamma(\text{CCCC})$
764	765	741	757	$\delta(\text{O}_{11}\text{C}_{10}\text{O}_{12})$ 26% + $\gamma(\text{C}_5\text{O}_{11}\text{O}_{12}\text{C}_{10})$ 18%	$\nu(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C})$ + $\delta(\text{N}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C})$ + $\delta(\text{OCO})$ + $\gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{OOC})$
751	–	713	727	$\nu(\text{C}_4\text{S}_7)$ 13%	$\nu(\text{CS})_{\text{tiaz}}$
723	701	681	695	$\gamma(\text{C}_5\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_{25})$ $\nu(\text{C}_5\text{C}_6)$ 10% +	$\gamma(\text{CNCH})_{\text{tiaz}}$
663	658	646	659	$\delta(\text{O}_{11}\text{C}_{10}\text{O}_{12})$ 16% + $\gamma(\text{C}_5\text{O}_{11}\text{O}_{12}\text{C}_{10})$ 10% $\gamma(\text{C}_{15}\text{C}_{14}\text{N}_{13}\text{H}_{33})$ 34% +	$\nu(\text{CC})_{\text{tiaz}} + \delta(\text{OCO})$ + $\gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{OOC})$
649	652	627	640	$\gamma(\text{C}_{14}\text{O}_{16}\text{N}_{13}\text{C}_{15})$ 24%	$\gamma(\text{CCNH})_{\text{ami}}$ + $\gamma(\text{CONC})_{\text{ami}}$
623	619	611	622	$\gamma(\text{C}_{14}\text{O}_{16}\text{N}_{13}\text{C}_{15})$ 14% $\nu(\text{C}_{14}\text{C}_{15})$ 14% +	
602	–	591	603	$\delta(\text{N}_{13}\text{C}_{14}\text{O}_{16})$ 18% + $\delta(\text{C}_{18}\text{C}_{19}\text{C}_{20})$ 14% + $\delta(\text{C}_{20}\text{C}_{21}\text{C}_{22})$ 17%	$\nu(\text{CC})_{\text{alif}}$ + $\delta(\text{NCO})_{\text{ami}}$ + $\delta(\text{CCC})_{\text{re.fe}}$

584	581	574	585	$\gamma(\text{C}_{20}\text{C}_{21}\text{C}_{22}\text{H}_{39}) +$ $\gamma(\text{C}_{21}\text{C}_{20}\text{C}_{19}\text{H}_{36}) +$ $\gamma(\text{C}_4\text{C}_1\text{N}_{13}\text{H}_{24})$	$\gamma(\text{CCCH})_{\text{fe}} +$ $\gamma(\text{C}_{\text{lac}}\text{C}_{\text{lac}}\text{N}_{\text{ami}}\text{H})$
573	562	551	562	$\delta(\text{N}_3\text{C}_5\text{C}_6) 15\% +$ $\delta(\text{N}_3\text{C}_4\text{S}_7) 17\%$ $\gamma(\text{C}_{15}\text{C}_{14}\text{N}_{13}\text{H}_{33})$	$\delta(\text{NCC})_{\text{tiaz}} +$ $\delta(\text{NCS})_{\text{tiaz}}$
535	–	525	536	28% + $\gamma(\text{C}_{14}\text{O}_{16}\text{N}_{13}\text{C}_{15})$ 18%	$\gamma(\text{CCNH})_{\text{ami}} +$ $\gamma(\text{CONC})_{\text{ami}}$
517	519	494	504	$\delta(\text{N}_3\text{C}_4\text{S}_7) 29\%$ $\nu(\text{C}_4\text{S}_7) 13\% +$	$\delta(\text{NCS})_{\text{tiaz}}$ $\nu(\text{CS})_{\text{tiaz}} +$
481	–	484	494	$\delta(\text{N}_3\text{C}_2\text{O}_{17}) 10\% +$ $\gamma(\text{C}_{15}\text{C}_{14}\text{N}_{13}\text{H}_{33})$ 12% $\gamma(\text{C}_{19}\text{C}_{20}\text{C}_{21}\text{C}_{22})$ 15% +	$\delta(\text{NCO})_{\text{lac}} +$ $\gamma(\text{CCNH})_{\text{ami}}$
469	470	460	469	$\gamma(\text{C}_{18}\text{C}_{15}\text{C}_{23}\text{C}_{19})$ 14%	$\gamma(\text{CCCC})_{\text{fe}}$
450		436	445	$\gamma(\text{C}_5\text{S}_7\text{C}_8\text{C}_6) 22\%$	$\gamma(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{S}_{\text{tiaz}}\text{CC}_{\text{tiaz}})$
413	407	365	373	$\delta(\text{C}_5\text{C}_{10}\text{O}_{12}) 28\%$	$\delta(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{CO})$
394	–	339	346	$\delta(\text{C}_8\text{C}_6\text{O}_9) 36\% +$ $\gamma(\text{C}_5\text{S}_7\text{C}_8\text{C}_6) 13\%$	$\delta(\text{CC}_{\text{tiaz}}\text{O})$
323	–	313	320	$\delta(\text{C}_5\text{C}_{10}\text{O}_{12}) 15\% +$ $\delta(\text{C}_{15}\text{C}_{18}\text{C}_{23}) 18\%$ $\nu(\text{C}_5\text{C}_{10}) 14\% +$	$\delta(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{CO}) +$ $\delta(\text{C}_{\text{alif}}\text{C}_{\text{fe}}\text{C}_{\text{fe}})$ $\nu(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}) +$
275	–	291	297	$\delta(\text{N}_3\text{C}_5\text{C}_6) 13\% +$ $\delta(\text{C}_8\text{C}_6\text{C}_9) 22\%$	$\delta(\text{NCC})_{\text{tiaz}} +$ $\delta(\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C}_{\text{tiaz}}\text{C})$
	292				$\nu(\text{AgO})_{\text{lac}}$ ou carboxilato
–	233	–	–	–	$\nu(\text{AgN})_{\text{lac}}$

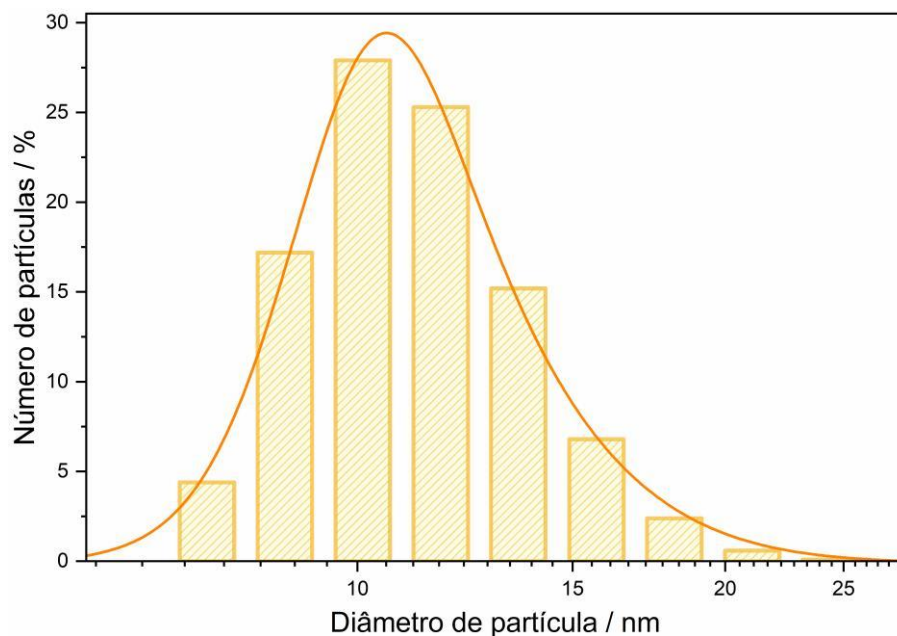
v: vibração do tipo estiramento; v_s : vibração do tipo estiramento simétrico; v_{as} : vibração do tipo estiramento antissimétrico; δ : vibração do tipo deformação angular no plano; γ : vibração do tipo deformação angular fora do plano; σ : vibração do tipo tesoura; τ : vibração do tipo torção; ω : vibração do tipo abano; mf: intensidade muito fraca; f: intensidade fraca; me: intensidade média; F: intensidade forte; mF: intensidade muito forte; o: banda ombro; alif: alifático; fe: grupo fenil; lac: grupo β -lactama ou 2-azetidiona (amida cíclica); ami: grupo amida alifática;

tiaz: grupo 1,3-tiazolidinil; re.fe: respiração do grupo fenil; re.tiaz: respiração do grupo 1,3-tiazolidinil; re.lac: respiração do grupo β -lactama.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

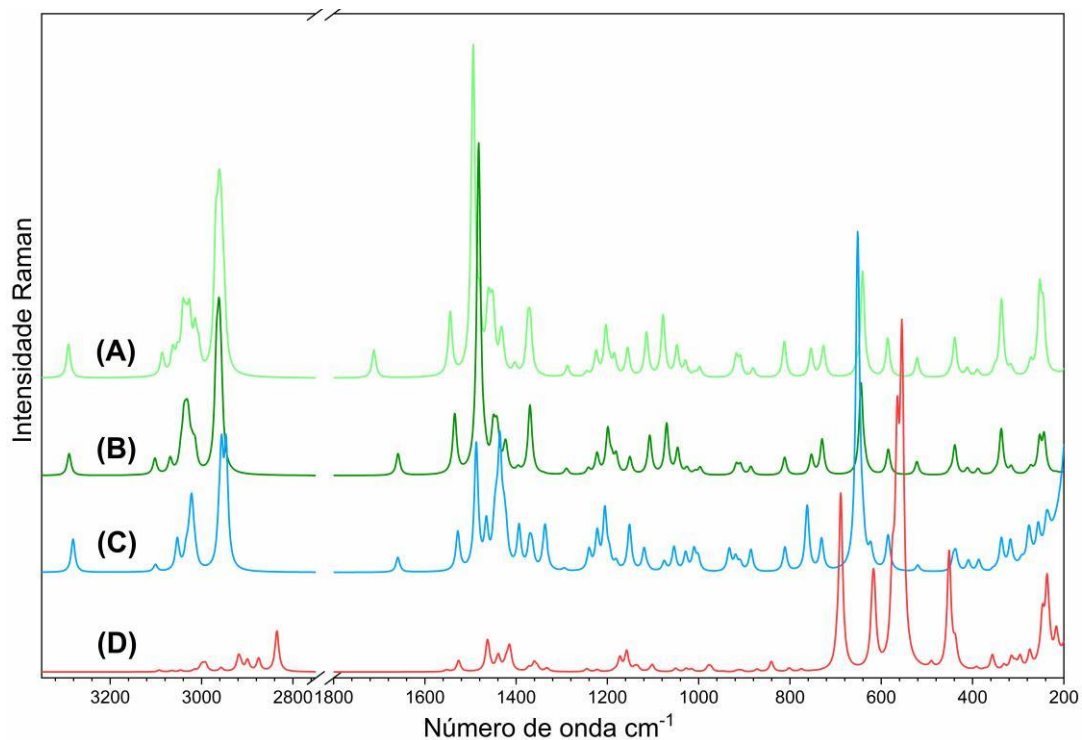
APÊNDICE C – DADOS ADICIONAIS

Figura – Variação de diâmetro hidrodinâmico de coloide de AgNP



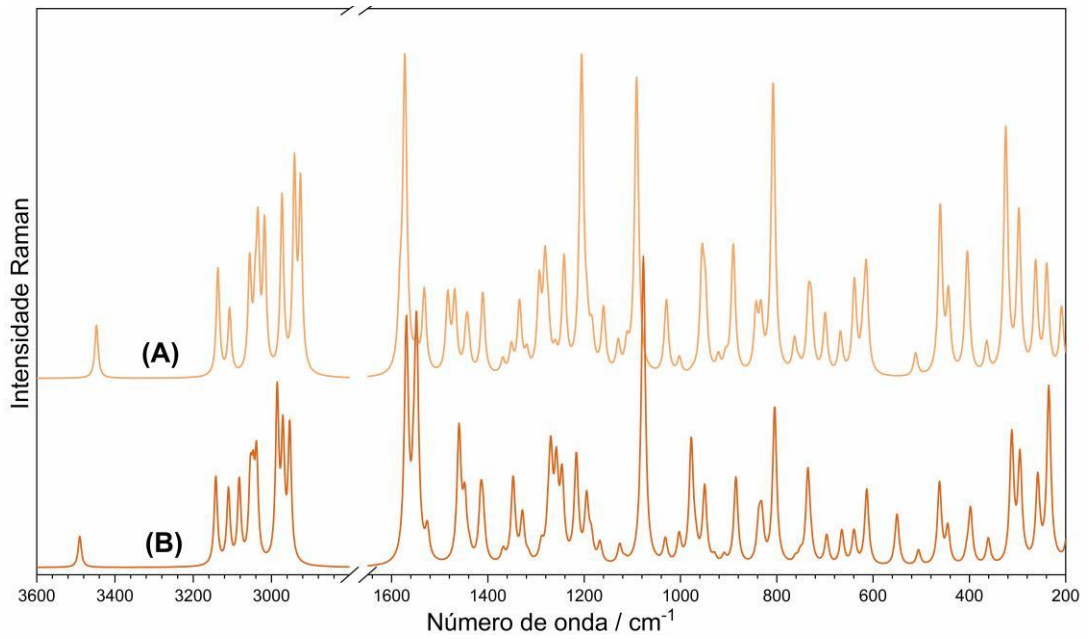
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura – Espectros Raman teóricos de TBH em fase (A) gasosa e (B) aquosa, Espectros SERS teóricos do complexo TBH–Ag₁₀ em orientação (C) perpendicular e (D) paralela



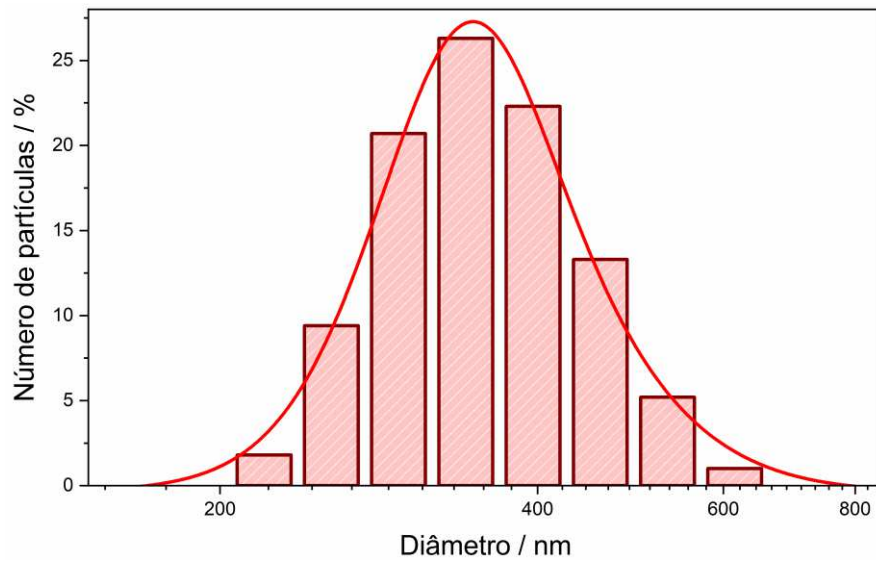
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura – Espectros Raman teóricos de IMD em fase (A) gasosa e (B) aquosa



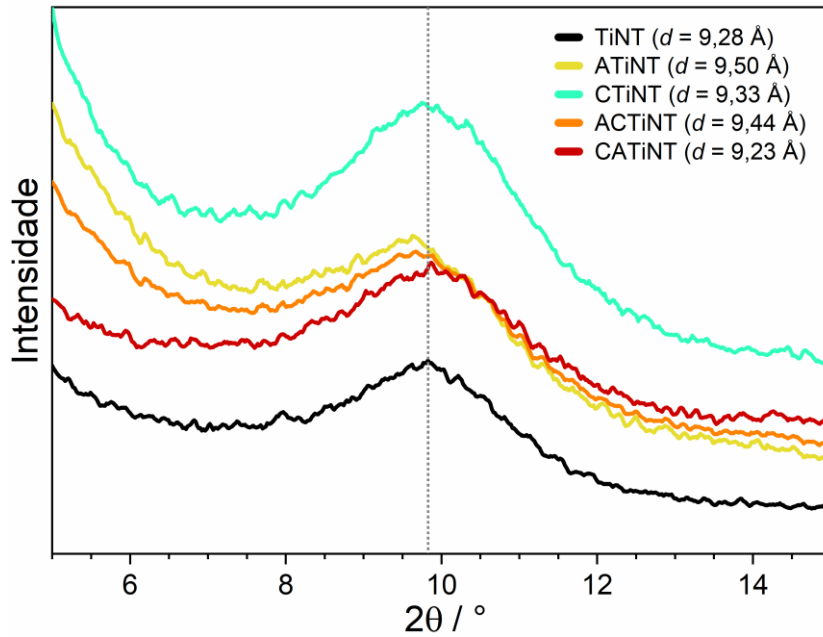
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura – Variação de diâmetro hidrodinâmico de TiO₂ calcinado à 640 °C por 1h



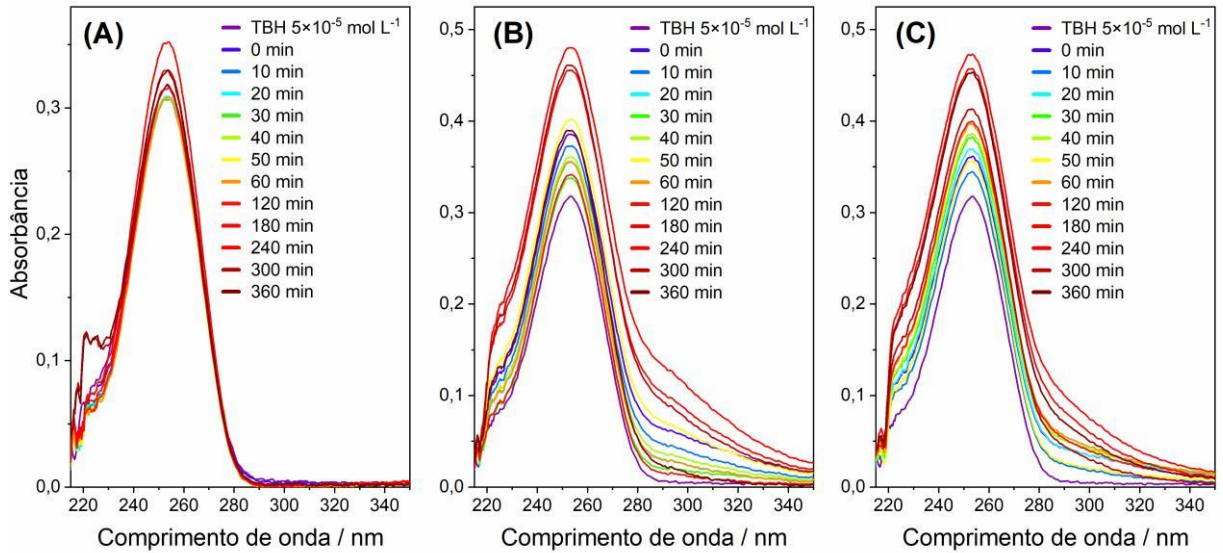
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura – Ampliação dos difratogramas de raios X de TiNT e suas modificações, ressaltando o deslocamento do pico de difração do plano (020)



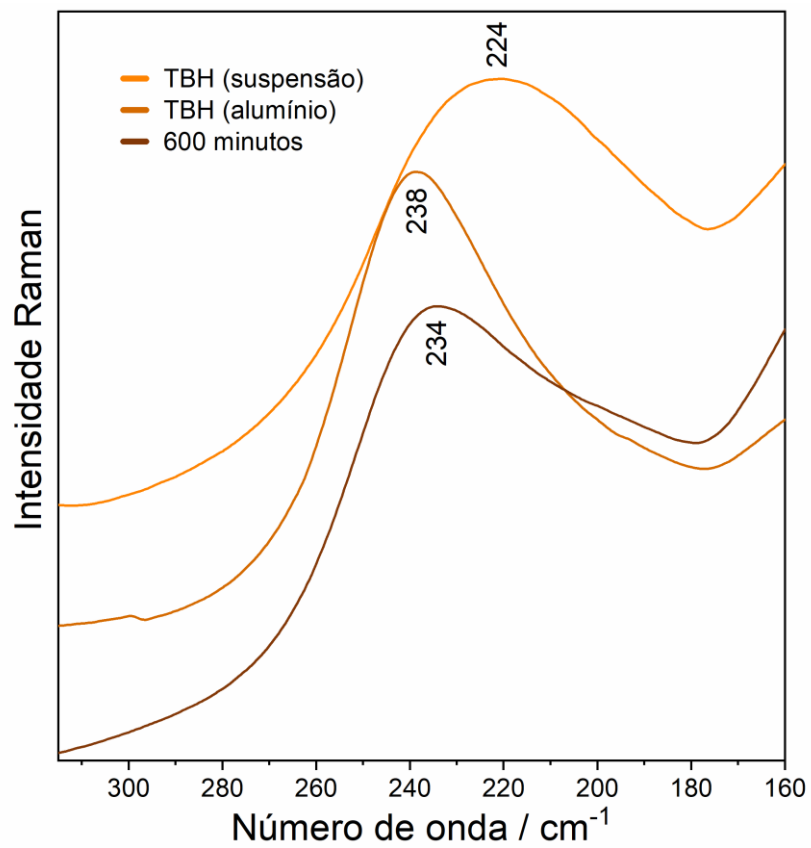
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura – Monitoramento UV-VIS dos experimentos de degradação de TBH em sistema (A) ATiNT/VIS, (B) ATiNT/UV+VIS e (C) CATiNT/UV+VIS



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura – Região de baixa frequência dos espectros SERS de TBH puro e seu degradado mostrados na Figura 41. $\lambda_0 = 532$ nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

APÊNDICE D – MATERIAS PUBLICADOS NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO

A seguir são apresentados todos materiais científicos produzidos no período de doutorado, de 2022 a 2026, incluindo artigos e capítulos de livros:

BARBERES, G. A.; MARQUES, F. C.; ALMEIDA, D. A. L.; HERCOLANO, L.; PEIXOTO, L. P. F.; MAIA, L. F.; **DE OLIVEIRA, R.**; SANT'ANA, A. C.; ANDRADE, G. F. S.; IZUMI, C. M. S.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; SALGADO-CAMPOS, V.; ALBUQUERQUE, A. L. Optimizing Raman Spectroscopy for Kerogen Maturity in Carbonate-Rich Source Rocks: The Critical Role of Targeted Decarbonation. *Journal of the Brazilian Chemical Society* (IF: 1,3), p. 1-27, 2026. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20260045>

MAIA, L. F.; CAMPOS, M. T. C.; **DE OLIVEIRA, R.**; RIBEIRO, R. C.; SANT'ANA, A. C.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; REZENDE, C. M. The metabolic fingerprint of green coffee beans assessed by Raman mapping. *Microchemical Journal* (IF: 5,1), v. 1, p. 113618, 2025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2025.113618>

BARBERES, G. A.; ALMEIDA, D. A. L.; MARQUES, F. C.; ALVES, J. F.; TOLEDO, P. H. M.; **DE OLIVEIRA, R.**; MAIA, L. F.; PEIXOTO, L. P. F.; SANT'ANA, A. C.; IZUMI, C. M. S.; ANDRADE, G. F. S.; DIAS FILHO, D. C.; MENEZES, T. R.; IBANEZ, D. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Assessing Thermal Maturity of the Pendência Formation (Potiguar Basin) Using Vitrinite Reflectance and Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* (IF: 1,9), v. 1, p. 1-12, 2025. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.6836>

ALMEIDA, D. A. L.; MARQUES, F. C.; **DE OLIVEIRA, R.**; BARBERES, G. A.; PEIXOTO, L. P. F.; MAIA, L. F.; FEITAL, T. S.; CÂMARA, M. M.; PINTO, J. C. C. S.; SANT'ANA, A. C.; IZUMI, C. M. S.; ANDRADE, G. F. S.; IBANEZ, D. M.; DIAS FILHO, D. C.; MENEZES, T. R.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Raman Spectroscopy Integrated with Machine Learning as a Tool for Maturity Assessment of Organic Matter: A Case Study in Santos Basin, Brazil. *ACS Earth and Space Chemistry* (IF: 2,9), v. 1, p. 1, 2025. <http://dx.doi.org/10.1021/acsearthspacechem.5c00068>

MACHADO, I. K.; **DE OLIVEIRA, R.**; TOTTI, M. C.; VICENTINI, N. C.; NASCIMENTO, W. W. G.; FRAGNEAUD, B.; MACIEL, I. O.; LEGNANI, C.; SANT'ANA, A. C.; QUIRINO, W. G. High-Performance Impedance Humidity Sensor Based on Au Nanoparticle-Modified Hydroxyl-Rich Graphene Oxide. *ACS Omega* (IF: 4,3), v. 1, p. 1, 2025. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.5c03897>

MAIA, L. F.; **DE OLIVEIRA, R.**; PEIXOTO, L. P. F.; BARBERES, G. A.; ALMEIDA, D. A. L.; MARQUES, F. C.; ALVES, J. F.; SANT'ANA, A. C.; IZUMI, C. M. S.; ANDRADE, G. F. S.; DIAS FILHO, D. C.; IBANEZ, D. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Raman Mapping as an Investigative Tool for Understanding the Origin of Silica Sphere-like Structures from a Pre-

salt Carbonate Reservoir of the Aptian Barra Velha Formation in the Santos Basin. ACS Omega (IF: 4,3), v. 1, p. 1, 2025. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.5c06632>

DE OLIVEIRA, R., SANT'ANA, A. C. Crystal Violet degradation by visible light-driven AgNP/TiO₂ hybrid photocatalyst tracked by SERRS spectroscopy. Vibrational Spectroscopy (IF: 3,1), v. 133, p. 103694-103694, 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2024.103694>

DE OLIVEIRA, R.; SANT'ANA, A. C. Surface control in the adsorption of tebuthiuron on modified silver surfaces tracked by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy (IF: 4,6), v. 1, p. 124832, 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2024.124832>

DE OLIVEIRA, R.; SANT'ANA, A. C. Featured Properties of the Adsorption of Tebuconazole on Ag Surface Characterized through SERS Spectroscopy. Journal of the Brazilian Chemical Society (IF: 1,3), v. 00, p. 1-8, 2023. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20230042>

DE OLIVEIRA, R.; SANT'ANA, A. C. Plasmonic photocatalytic degradation of tebuconazole and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ag nanoparticles-decorated TiO₂ tracked by SERS analysis. Chemosphere (IF: 8,4), v. 338, p. 139490, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139490>

ANDRADE, G. F. S.; **DE OLIVEIRA, R.**; MARQUES, F. C.; MARTINI, W. S.; OLIVEIRA, G. P.; SANTANA, A. C.; TOLEDO, P. H. M. Surface-Enhanced Raman Scattering Sensing of Food Contaminants. In: In: Roger Narayan. (Org.). Encyclopedia of Sensors and Biosensors. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2022, v. 6, p. 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00140-0>