

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

**ESTELA SALES HEILMANN
LARISSA DE PAULA LUCAS**

**APLICAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE MAGNETITA, DIÓXIDO DE
SILÍCIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DA
CIPROFLOXACINA EM MEIO AQUOSO**

**MEDIANEIRA
2025**

**ESTELA SALES HEILMANN
LARISSA DE PAULA LUCAS**

APLICAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE MAGNETITA, DIÓXIDO DE SILÍCIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA EM MEIO AQUOSO

Application of heterostructures based on magnetite, silicon dioxide, and titanium dioxide for the adsorption and photodegradation of ciprofloxacin in aqueous media.

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Ismael Laurindo Costa Junior

Coorientador: Renata Mello Giona

MEDIANEIRA

2025



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ESTELA SALES HEILMANN
LARISSA DE PAULA LUCAS**

APLICAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE MAGNETITA, DIÓXIDO DE SILÍCIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA EM MEIO AQUOSO

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Ismael Laurindo Costa Junior

Coorientador: Renata Mello Giona

Data de aprovação: 10/fevereiro/2025

Ismael Laurindo Costa Junior.
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Renata Mello Giona
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Daniel Walker Tondo
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ana Caroline Reis Meira
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**MEDIANEIRA -PR
2025**

Dedicamos este trabalho às nossas famílias, pelo amor e apoio incondicional, aos professores que nos guiaram com paciência e sabedoria, e a todos que acreditaram em nós ao longo do caminho.

AGRADECIMENTOS

Expressamos primeiramente nossa gratidão a Deus por nos fortalecer ao longo de toda jornada da graduação e por nos guiar nas decisões importantes e nos sustentar nos momentos desafiadores.

Ao nosso orientador Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior e nossa coorientadora Profa. Dra. Renata Mello Giona. Agradecemos imensamente pela oportunidade e confiança concedidas para a realização deste trabalho bem como toda dedicação, paciência e ensinamentos compartilhados ao longo dessa jornada.

Às nossas famílias em especial aos nossos pais, Sueli Firmina e Marino Lucas, Cleuza Sales de Araujo e Waldir Heilmann, expressamos nossa eterna gratidão por todo o esforço dedicado à nossa formação. Agradecemos pelo incentivo constante, pelo apoio incondicional e por nos fortalecerem nos momentos desafiadores, tornando possível a concretização desta conquista.

Aos nossos amigos e colegas, somos imensamente gratas por cada momento compartilhado ao longo dessa jornada. Pelas trocas de conhecimento, pelo apoio mútuo nos desafios, pelas risadas que tornaram os dias mais leves e pela amizade que tornou essa caminhada ainda mais especial.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira, ao corpo docente da Licenciatura em química e aos funcionários, expressamos nosso sincero agradecimento por toda ajuda e aprendizado proporcionados ao longo dessa jornada.

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e para a nossa formação acadêmica.

*"Estou entre aqueles que acham que a
ciência tem uma grande beleza."*

(Marie Curie)

RESUMO

A presença de contaminantes emergentes como os fármacos antibióticos em águas superficiais, tem gerado preocupações devido à sua baixa biodegradabilidade, que os torna resistentes aos processos convencionais de tratamento de água e aumenta os potenciais efeitos crônicos da exposição em organismos aquáticos e seres humanos. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo investigar a eficiência remoção do antibiótico Ciprofloxacina (CIP) em água residuária sintética por meio de técnicas de adsorção e fotodegradação utilizando matérias do tipo *core@shell*. Para isso, foram sintetizadas e caracterizadas heteroestruturas a base de magnetita, dióxido de silício e titânio pelo método () aplicando técnicas de caracterização como espectroscopia no infravermelho (FTIR), difratometria de raio X (DRX), microscopia de varredura (MEV), Composição semiquantitativa via EDS e Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}). Posteriormente, realizaram-se os ensaios de cinética adsorção do fármaco ciprofloxacina pelo método de bateladas em água residuária sintética nos pHs 5 e 8 com 0,1 g dos sólidos (Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ e Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂) acrescentados às soluções e os sistemas foram agitados por 24 horas em incubadora shaker a 30 °C à 100 rpm. Para os ensaios de fotodegradação as soluções contendo 10 mg L⁻¹ de cada fármaco, com pH ajustados em 5 e 8, foram acrescentadas à 0,1 g das partículas preparadas e irradiadas e nos intervalos de tempo de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 180 e 240 min. Os dados experimentais ajustados aos modelos cinéticos revelaram que a heteroestrutura completa (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂) foi capaz de remover aproximadamente 100% do contaminante em cerca de 150 min em ambos os pHs. Já os resultados referentes aos processos de fotodegradação, o material completo apresentou cerca de 80% de remoção da ciprofloxacina em pH 5 e 70% em pH 8 após 250 min de irradiação ultravioleta. Dessa forma, os resultados deste estudo evidenciam que o material apresenta um grande potencial na adsorção e fotodegradação do antibiotico ciprofloxacina.

Palavras-chave: *core@shell*; contaminantes emergentes; adsorção; fotodegradação.

ABSTRACT

The presence of emerging contaminants such as the antibiotic drug Ciprofloxacin (CIP) in surface waters has raised concerns due to its low biodegradability, which makes it resistant to conventional water treatment processes and increases the potential chronic effects of exposure in aquatic organisms and humans. In this context, the present study aimed to investigate the efficiency of Ciprofloxacin removal in synthetic wastewater through adsorption and photodegradation techniques using core@shell type materials. For this, magnetite, silica dioxide, and titanium-based heterostructures were synthesized and characterized using techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), semi-quantitative composition via EDS, and the Zero Point of Charge (pH_{pzc}) method. Subsequently, batch adsorption kinetic tests of Ciprofloxacin were conducted in synthetic wastewater at pH 5 and 8 with 0.1 g of solids (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) added to the solutions, which were stirred for 24 hours at 30 °C and 100 rpm in a shaker incubator. For the photodegradation tests, solutions containing 10 mg L⁻¹ of each drug, with pH adjusted to 5 and 8, were added to 0.1 g of the prepared particles and irradiated, with samples taken at time intervals of 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 180, and 240 minutes. The experimental data adjusted to kinetic models revealed that the complete heterostructure ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) was able to remove approximately 100% of the contaminant in about 150 minutes at both pH levels. Regarding the photodegradation processes, the complete material achieved around 80% removal of Ciprofloxacin at pH 5 and 70% at pH 8 after 250 minutes of ultraviolet irradiation. Thus, the results of this study highlight that the material has significant potential for the adsorption and photodegradation of the antibiotic Ciprofloxacin.

Keywords: core@shell; emerging contaminants; adsorption; photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis rotas de exposição ambiental dos fármacos	14
Figura 2 - a) estrutura da ciprofloxacina; b) diagrama de especiação em função do pH	17
Figura 3 - Tipos partículas. a) esféricas; b) não esféricas; c) múltiplos núcleos pequeno revestidos por uma única camada; d) núcleo dielétrico com vários revestimentos e) núcleo móvel	19
Figura 4 - Formas mais comuns de isotermas de adsorção	24
Figura 5 - Etapas da cinética de adsorção	25
Figura 6 - Esquema ilustrativo do processo de fotocatalise	28
Figura 7 - Síntese das partículas Fe_3O_4	31
Figura 8 - Recobrimento das partículas de Fe_3O_4 com SiO_2	32
Figura 9 - Recobrimento das partículas de $Fe_3O_4@SiO_2$ com o TiO_2	33
Figura 10 - Fluxograma da realização da análise do Ponto de Carga Zero.....	34
Figura 11 - Fluxograma para o preparo dos padrões, soluções e determinações analíticas	35
Figura 12 - Fluxograma do ensaio cinético de adsorção.....	36
Figura 13 - Fluxograma do ensaio de cinética de fotodegradação.....	37
Figura 14 - Sólidos sintetizados.....	39
Figura 15 - Espectro infravermelho para o Fe_3O_4	41
Figura 16 - Espectro infravermelho para $Fe_3O_4@SiO_2$	42
Figura 17 - Espectro infravermelho para $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	42
Figura 18 - Espectros de difração de raio-X para os sólidos Fe_3O_4 a), $Fe_3O_4@SiO_2$ b), $Fe_3O_2@SiO_2@TiO_2$ e a sobreposição dos compostos d)	43
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura para Fe_3O_4	45
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura para $Fe_3O_4@SiO_2$	46
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura para $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	46
Figura 22 - Espectro EDS para os sólidos sintetizados.....	47
Figura 23 - Espectro EDS para a) Fe_3O_4 ; b) $Fe_3O_4@SiO_2$; c) $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	48
Figura 24 - pH _{pzc} das partículas Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	49
Figura 25 - Curva de calibração CIP	50
Figura 26 - Remoção da CIP em pH 5 (a) e pH 8 (b)	51

Figura 27 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber e Morris para adsorção da CIP em Fe₃O₄ (a) Fe₃O₄@SiO₂ (b) e Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ (c) em pH 5.....	52
Figura 28 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber e Morris para adsorção da CIP em Fe₃O₄ (a) Fe₃O₄@SiO₂ (b) e Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ (c) em pH 8.....	53
Figura 29 - Possíveis mecanismos envolvidos em pH 5 (a) e pH 8 (b)	55
Figura 30 - Remoção da CIP em pH 5 (a) e pH 8 (b)	56
Figura 31 - Modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção da CIP em Fotólise a), Fe₃O₄ b), Fe₃O₄@SiO₂ c), e Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ d) em pH 5	58
Figura 32 - Modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para fotodegradação da CIP em Fotólise a), Fe₃O₄ b), Fe₃O₄@SiO₂ c), e Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ d) em pH 8	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Antibióticos encontrados em matrizes ambientais	16
Quadro 2 - Concentração da CIP em matrizes ambientais	18
Quadro 3 - Modelos cinéticos para adsorção	25
Quadro 4 - Processos oxidativos avançados	27
Quadro 5 - Modelos cinéticos para concentração.....	29
Quadro 6 - Parâmetros cinéticos de adsorção da CIP utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Weber e Morris a 35° C	54
Quadro 7 - Parâmetros cinéticos fotodegradação da CIP utilizando os modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difrações de raios X
ETEs	Estações de tratamento de esgoto
IVTF	Espectroscopia no infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CIP	Ciprofloxacina
PCZ	Ponto de carga zero
RPm	Rotações por minuto
POA	Processos oxidativos avançados
CE	Contaminantes emergentes
ETA	Estação de tratamento de água
nm	Nanômetro
cm	Centímetro
UV-Vis	Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo geral	10
2.2 Objetivos específicos	10
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1 Contaminantes emergentes	11
3.1.1 Fármacos no meio ambiente	12
3.1.2 Antibióticos como contaminantes	14
3.1.3 Ciprofloxacina	16
3.2 Partícula <i>core@shell</i>	18
3.2.1 Partículas a base de óxidos de ferro, silício e titânio	20
3.3 Adsorção	23
3.3.1 Cinética de adsorção	24
3.3.2 Partículas tipo <i>core@shell</i> aplicadas a adsorção de fármacos antibióticos ...	26
3.4 Fotodegradação	27
4 METODOLOGIA	31
4.1 Síntese da heteroestrutura $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	31
4.2 Caracterização da heteroestrutura $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	33
4.3 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	34
4.4 Padrões, soluções e determinações analíticas dos fármacos	35
4.5 Cinética de adsorção	36
4.6 Fotocatálise heterogênea	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Síntese da heteroestrutura $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	39
5.2 Caracterização da heteroestrutura $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	40
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IVTR)	40
5.2.2 Difração de raios-X (DRX)	43
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5.2.4 Composição semiquantitativa via EDS	47
5.2.5 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	49
5.3 Calibração analítica	50
5.4 Cinética de adsorção	50
5.5 Fotocatálise heterogênea	56

6 CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

Os desafios associados à poluição evoluíram consideravelmente devido ao crescimento contínuo da população, dos meios de produção e do descarte de resíduos, sobretudo devido a produção significativa de resíduos domésticos, industriais e agrícolas em larga escala.

Esses fatores desempenham um papel importante no incremento de contaminantes emergentes, tais como produtos de higiene pessoal, pesticidas, hormônios, medicamentos, desreguladores endócrinos entre outros, resultando na redução da qualidade dos recursos hídricos, em particular (Richardson; Kimura, 2016).

Os desafios associados à poluição evoluíram consideravelmente devido ao crescimento contínuo da população, dos meios de produção e do descarte de resíduos, especialmente pela significativa geração de resíduos domésticos, industriais e agrícolas em larga escala. Esses fatores desempenham um papel importantes para o aumento de contaminantes emergentes, como produtos de higiene pessoal, pesticidas, hormônios, medicamentos e desreguladores endócrinos, resultando na redução da qualidade dos recursos hídricos (Richardson; Kimura, 2016). Um exemplo desses contaminantes são os antibióticos, que são compostos químicos de origem natural como as penicilinas e tetraciclina, ou de origem semissintéticos como as sulfonamidas e quinolonas, e são utilizados essencialmente na medicina humana e veterinária (produção avícola, suína e aquicultura) para tratar infecções bacterianas (Locatelli; Sodré; Jardim, 2011).

Os antibióticos, em geral, são quimicamente estáveis, ou seja, podem ser excretados sem sofrer alterações e persistirem no meio ambiente, tornando sua presença nos ecossistemas aquáticos cada vez mais comum e favorecendo a resistência microbiana. Essas substâncias podem afetar consideravelmente o âmbito da ecotoxicologia, uma vez que apresentam um potencial intrínseco em causar interferências prejudiciais aos organismos aquáticos (Fent; Weston; Caminada, 2006). Além disso, apesar do reconhecimento da presença de resíduos de medicamento, como os antibióticos, em águas residuais, seu comportamento, os organismos afetados e quais os possíveis efeitos ecotoxicológicos de longo prazo, ainda são poucos conhecidos.

Pelo fato desses contaminantes atingirem os corpos hídricos e as águas de abastecimento, pode-se inferir que, tanto as estações de tratamento de esgoto (ETEs) quanto as de água (ETA), não demonstram eficiência satisfatória na eliminação de contaminantes emergentes como os antimicrobianos, visto que não estão munidas com técnicas e equipamentos capazes de eliminar esses contaminantes. Assim, se torna um problema relevante para a saúde pública, visto que levam ao fenômeno da resistência.. Por conta disso, faz-se necessário o desenvolvimento ou a adaptação de técnicas que garantam eficiência na remoção de contaminantes emergentes, principalmente do grupo dos medicamentos e em especial a classe dos antibióticos.

É nesse contexto que a adsorção e a fotodegradação, dentre as técnicas já existentes, surgem como alternativas promissoras, pois demonstram alta capacidade para a remoção dessas substâncias. Além disso, por serem considerados métodos não destrutivos, são passíveis a regeneração do adsorvente ou do catalisador.

Com isso, visando tornar os processos de adsorção e a fotodegradação mais eficientes e seletivos para as diversas categorias de contaminantes emergentes, uma das possibilidades de materiais a serem aplicados são as heteroestruturas à base de dióxido de silício (SiO_2) e dióxido de titânio (TiO_2). Essas substâncias são uma opção atraente devido às suas propriedades fotocatalíticas e adsorventes, além de sua capacidade de interagir com diversos grupo de moléculas orgânicas e inorgânicas. Ademais, compostos de óxidos de ferro (Fe_3O_4) também demonstram eficiência na adsorção, além de propriedades magnéticas que facilitam a recuperação e reutilização do adsorvente, baixa toxicidade e alto potencial catalítico (Bourikas; Kordulis; Lycourghiotis, 2014; Galeano *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2015)

Em vista disso, este trabalho se propõe a avaliar a utilização de heteroestruturas tipo *core@shell* constituído por um núcleo de (Fe_3O_4), revestido de dióxido de silício e de titânio em processos de adsorção e fotodegradação do fármaco antibacteriano ciprofloxacina (CIP) em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de heteroestruturas compostas de magnetita, dióxido de silício e dióxido de titânio para a remoção do antibiótico ciprofloxacina em meio aquoso, por meio de processos de fotodegradação e adsorção.

2.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar as heteroestruturas Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ preparada pelo método de coprecipitação;
- b) Caracterizar as heteroestruturas por diferentes técnicas com a finalidade de elucidar suas características morfológicas e propriedades físico-químicas;
- c) Realizar o estudo cinético para a adsorção do antibiótico ciprofloxacina utilizando a heteroestrutura produzida e ajustar os dados aos modelos matemáticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber e Morris;
- d) Estudar a cinética de fotodegradação do antibiótico ciprofloxacina utilizando a heteroestrutura como catalisador e ajustar os dados aos modelos matemáticos de Ordem zero, Primeira-ordem e Segunda-ordem.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminantes emergentes

Devido ao crescimento populacional e ao aumento da produção industrial, a geração e descarte de resíduos têm aumentado significativamente. De fato, vários estudos identificaram a ocorrência de contaminante nos recursos hídricos, tais como adoçantes, nanomateriais, perfluorados, hormônios, produtos farmacêuticos (antivirais, antibióticos, antidiabéticos e antidepressivos, entre outros), subprodutos de desinfecção de água, agrotóxicos, produtos de higiene pessoal e muitas outras substâncias xenobiontes (Aurélio *et al.*, 2001; Richardson; Kimura, 2016; Sodré, 2012). Esses compostos químicos são frequentemente encontrados na água, no solo e no ar, e podem ser de origem antrópica ou de ocorrência natural (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017; Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017) e recebem o nome de contaminantes emergentes (CE).

Os contaminantes emergentes são compostos de ocorrência ambiental não monitorada e que passaram a ser foco das pesquisas nas últimas décadas, quando começaram a ser identificados e associados ao risco de provocarem efeitos indesejáveis aos ecossistemas (Arsand *et al.*, 2020; Chaves *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2024; Morin-Crini *et al.*, 2022).

A maior parte das substâncias que se enquadram como CE não são contaminantes novos ou recentemente inseridos ao ambiente, mas sim, apenas recentemente foram identificados como poluentes hídricos em potencial. Não obstante, ainda não foram integrados nos programas de monitoramento regulatórios, ou seja, não são legislados (Kumar *et al.*, 2022; Rosenfeld; Feng, 2011).

No entanto, a possível necessidade de regulamenta o futura está associada aos estudos realizados, que avaliam os impactos dessas substâncias no meio ambiente, na saúde humana, na possibilidade de acumula o na natureza, na mobilidade e destino em diversos contextos ambientais (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017).

Seguindo essa linha de raciocínio e levando em considera o que a demanda por água tem aumentado significativamente, pode-se inferir que temas como reutiliza o e tratamentos de resíduos vem ganhando relevância. Logo,   mandat rio

que haja sistemas de descontaminação tanto para os poluentes convencionais quanto para os CE (Melo *et al.*, 2009; Rathi; Kumar; Show, 2021).

As ETEs, por meio dos processos ali realizados, não são capazes de eliminar esses contaminantes, visto que são planejadas para a remoção de nitrogênio, fosfato, patógenos, materiais particulados e íons metálicos (Stumpf *et al.*, 1999; Verlicchi; Al Aukidy; Zambello, 2012; Zorita; Mårtensson; Mathiasson, 2009). Assim, muitos contaminantes emergentes, com destaque os fármacos, resistem aos tratamentos convencionais (Bila; Dezotti, 2003), sendo uma problema à saúde pública, uma vez que falta compreensão acerca dos possíveis efeitos a longo prazo do consumo contínuo dessas substâncias, mesmo que em baixas concentrações sobre a biota e o ambiente físico (Stackelberg *et al.*, 2004).

3.1.1 Fármacos no meio ambiente

Fármacos ou drogas médicas são substâncias químicas ou compostos que têm propriedades medicinais e possuem capacidade de interação com o organismo vivo para produzir um efeito terapêutico desejado. Incluem compostos orgânicos e inorgânicos e podem ser usados para tratar e prevenir doenças, aliviar sintomas e melhorar a qualidade de vida (Larini, 2009; Lipinski *et al.*, 2001).

A detecção inicial da presença de produtos farmacêuticos não removidos pelas estações de tratamento de águas residuais e sua subsequente liberação no ambiente remonta às décadas de 1960 e 1970. No entanto, apenas na década de 1990, essa questão começou a receber atenção substancial, à medida que se tornou evidente que certos produtos farmacêuticos poderiam ter efeitos ecológicos significativos mesmo em concentrações extremamente baixas (Calisto; Esteves, 2009; Conley *et al.*, 2008; Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Purdom *et al.*, 1994).

Estudos que investigaram a composição de efluentes em ETEs reportaram uma grande diversidade de fármacos, entre os quais analgésicos, anticoncepcionais, hormônios, antibióticos, antidepressivos, sedativos, antiepiléticos, esteroides, quimioterápicos, entre outros (Fent; Weston; Caminada, 2006; Jones; Voulvoulis; Lester, 2006; Tambosi, 2008).

A principal preocupação pela ocorrência dessas substâncias no ambiente deve-se aos efeitos adversos provocados sob os ecossistema aquático, uma vez que

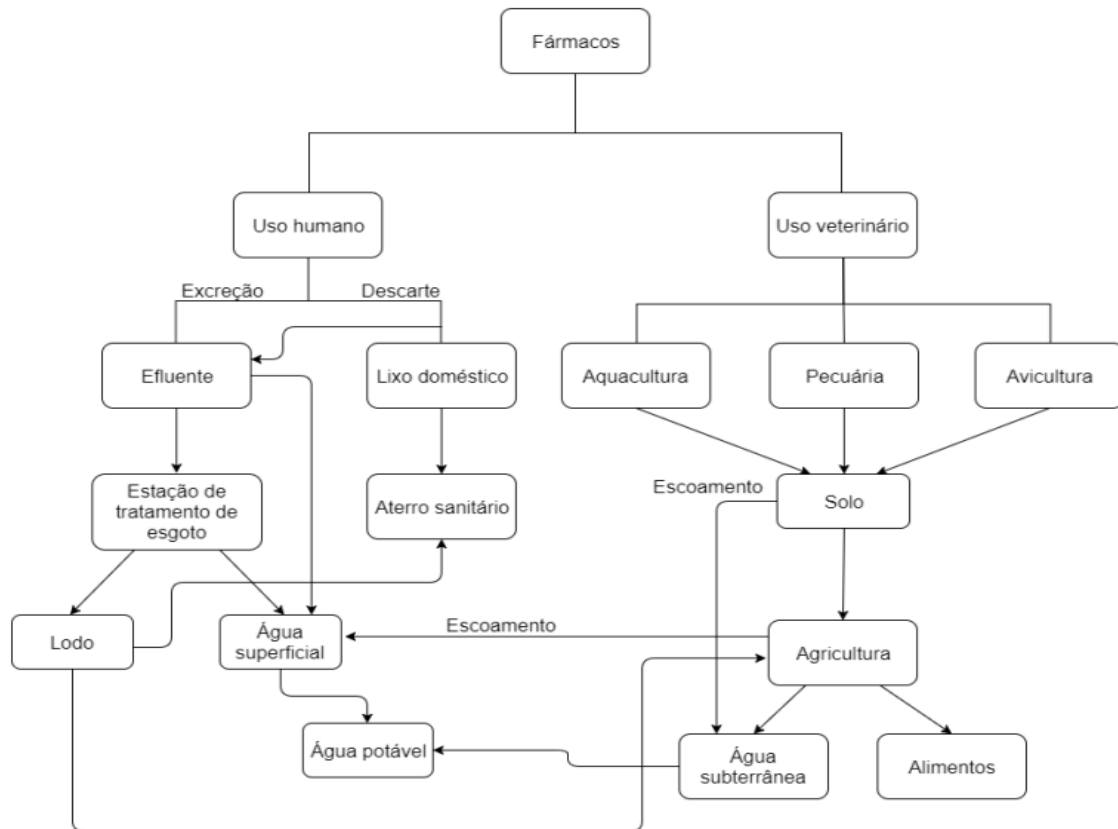
podem causar perturbações endócrinas e efeitos secundários, pois originalmente são usadas para causar efeitos biológicos específicos nas terapias em que são empregados (Clara *et al.*, 2005; Daughton; Ternes, 1999; Kasprzyk-Hordern; Dinsdale; Guwy, 2008; Sanderson *et al.*, 2004).

Comumente, a literatura indica que a entrada de fármacos no meio ambiente ocorre pela excreção (urina e fezes) proveniente do esgoto doméstico, visto que medicamentos não são totalmente metabolizados pelo corpo. Sua presença em ecossistemas aquáticos podem ser classificados em dois grupos: os destinados ao consumo humano e os de uso veterinário (Osawa, 2019). Além disso, considerando que não são encontrados em ambientes de forma isolada, mas sim como misturas complexas das formas originais e de metabólitos eventuais, sua toxicidade é preocupante devido aos efeitos combinados e sinérgicos (Bila; Dezotti, 2003; Delorenzo; Fleming, 2008; Henry; Black, 2007; Ikehata; Jodeiri Naghashkar; Gamal El-Din, 2006; Santos *et al.*, 2010).

Existem várias rotas (Figura 1) pelas quais os fármacos podem ser introduzidos no ambiente aquático, sendo as principais provenientes do descarte de lixo doméstico em aterros sanitários e do reaproveitamento de lodo digerido oriundos das ETEs, do uso na agricultura na prevenção de doenças de animais, como gado, aves, peixes, suínos e, posteriormente, da disposição dos dejetos como fertilizantes no solo e através da excreção. Além disso, ocorre o descarte incorreto de resíduos resultantes de indústrias e de medicamentos vencidos ou não utilizados pela população (Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Heberer, 2002; Radjenović; Petrović; Barceló, 2009).

Sendo assim, o processo de metabolismo dos fármacos compreende uma sequência de reações bioquímicas (hidroxilação, epoxidação, redução e hidrólise) que provocam modificações na estrutura da substância por meio da introdução de grupos funcionais. Em seguida, esses grupos são conjugados com moléculas endógenas polares, resultando em compostos solúveis em água prontos para serem excretados pelo corpo, seja pelo rim ou pelo fígado. No entanto, alguns medicamentos não passam por esse processo metabólico, pois são substâncias pobres para metabolização de enzimas, sendo eliminados de forma gradual pelo organismo sem sofrer biotransformação (Tambosi, 2008).

Figura 1 - Possíveis rotas de exposição ambiental dos fármacos



Fonte: Adaptado de Osawa (2019)

Com isso, essas características representam as principais dificuldades tanto no monitoramento quanto na proposição de técnicas de tratamentos capazes de remediar os fármacos residuais tanto à nível de descontaminação de compartimentos como as águas superficiais ou a remoção junto as ETEs.

3.1.2 Antibióticos como contaminantes

Das diversas categorias de fármacos que são encontradas no ambiente, o grupo dos antibióticos apresenta elevado interesse e preocupação. Esses medicamentos são muito utilizados, pois são capazes de inibir ou eliminar bactérias específicas ou de amplo espectro, bem como prevenir doenças e promover o crescimento de animais. Entretanto, o uso demasiado e indevido dessas substâncias incrementa a carga de contaminantes emergentes nos ecossistemas, visto que, assim como os demais medicamentos, não são totalmente removidos no tratamento e, por conta das suas propriedades físico-químicas como coeficientes de partição octanol-

água (k_{ow})), coeficiente de distribuição sólido-água (k_d) e constante de dissociação de ácido (pKa), podem persistir por longos períodos de tempo ou apresentarem comportamentos pseudo-persistentes pelo uso em larga escala (Evgenidou; Konstantinou; Lambropoulou, 2015; Richardson; Ternes, 2018; Subedi; Kannan, 2015).

Quando um grupo de bactérias é exposto a níveis baixos de um antibiótico, a maioria dessas bactérias perece, sobrevivendo apenas aquelas que possuem mutações genéticas que se tornam resistentes ao medicamento. Essas modificações são transmitidas de geração em geração, e as bactérias descendentes também herdam essa resistência ao antibiótico original. À medida que as concentrações do antibiótico são gradualmente aumentadas, as bactérias continuam a desenvolver essa resistência, o que eventualmente leva ao surgimento de cepas bacterianas resistentes em altas doses do medicamento (Urban-Chmiel *et al.*, 2022).

Com isso, certos microrganismos têm a capacidade de adquirir resistência aos antimicrobianos, o que resulta não apenas em alterações em seu material genético, mas também na transferência de material genético entre diferentes bactérias. Isso pode levar ao surgimento de infecções difíceis de serem tratadas, sendo então uma razão para reduzir ou eliminar a presença desses compostos no ambiente (Andersson, 2003; Bower; Daeschel, 1999).

A resistência bacteriana é um dos desafios mais prementes da saúde pública em todo o mundo, visto que reduzem as opções de fármacos efetivos para o tratamento de infecções, sendo um problema tão abrangente que suas ramificações são sentidas em escala global. Esse cenário está resultando em consequências devastadoras, incluindo o aumento da morbidade, custos elevados associados aos cuidados de saúde e, o mais preocupante, taxas de mortalidade crescentes decorrentes de infecções (Costa; Silva Junior, 2017; Dias; Monteiro, 2010; Loureiro *et al.*, 2016).

O uso inapropriado de antibióticos, especialmente o seu uso excessivo, é um dos principais contribuintes para a resistência microbiana, que pode ocorrer por conta da incerteza na hora do diagnóstico da infecção, pela pressão dos pacientes e seus familiares e sobrecarga de trabalho dos médicos. Além disso, a não adesão dos pacientes às prescrições médicas e à automedicação são práticas comuns. Nesse contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de novos antibióticos mais eficazes (Lima; Benjamim, 2017; Loureiro *et al.*, 2016; Teixeira; Figueiredo; França, 2019).

O Quadro 1 apresenta as concentrações médias de antibióticos detectados em diversas matrizes de água.

Quadro 1 - Antibióticos encontrados em matrizes ambientais

Antibiótico	Matriz/País	Concentração Média	REFERÊNCIA
Amoxicilina	Águas superficiais/ Brasil	290 ng L ⁻¹	(Monteiro <i>et al.</i> , 2018)
Azitromicina	Águas superficiais/ México	211 ng L ⁻¹	(Lesser <i>et al.</i> , 2018)
Azitromicina	Água residuais (efluentes)/ Peru	2440 ng L ⁻¹	(Nieto-Juárez <i>et al.</i> , 2021)
Cefalexina	Águas superficiais/ Colômbia	12930 ng L ⁻¹	(Cerón-Vivas e Mesa, 2024)
Ciprofloxacina	Água Potável/ Peru	384.4 ng L ⁻¹	(Vilca <i>et al.</i> , 2021)
Ciprofloxacina	Águas superficiais/ Argentina	475 ng L ⁻¹	(Beamud <i>et al.</i> , 2024)
Claritromicina	Água residuais (efluentes)/ Peru	5060 ng L ⁻¹	(Nieto-Juárez <i>et al.</i> , 2021)
Cloranfenicol	Águas superficiais/ China	2.1 ng L ⁻¹	(Deng <i>et al.</i> , 2018)
Eritromicina	Águas superficiais/ México	1140 ng L ⁻¹	(Lesser <i>et al.</i> , 2018)
Levofloxacina	Água superficiais/ África	130 ng g ⁻¹	(Nantaba <i>et al.</i> , 2024)
Oxitetraciclina	Água superficiais/ África	30 ng g ⁻¹	(Nantaba <i>et al.</i> , 2024)
Sulfametoxazol	Água residuais (efluentes)/ Peru	3130 ng L ⁻¹	(Nieto-Juárez <i>et al.</i> , 2021)
Sulfametoxazol	Águas superficiais/ Brasil	105 ng L ⁻¹	(Monteiro <i>et al.</i> , 2018)
Rifamicina	Águas superficiais/ China	0.8 ng L ⁻¹	(Deng <i>et al.</i> , 2018)
Tetraciclina	Águas superficiais/ México	51 ng L ⁻¹	(Lesser <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Autoria própria (2025)

Entre os antibióticos mais frequentemente prescritos, encontra-se a ciprofloxacina, dentre as atuais quinolonas, oferece melhor absorção, possui ampla distribuição em tecidos e amplo espectro em atividades *in vitro* contra bactérias gram-negativas, sendo a mais potente contra bacilos gram-negativos (Louie, 1994).

3.1.3 Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP) é um exemplo do grupo das fluoroquinolonas que fazem parte da terceira das quatro gerações da família das quinolonas, e foi patenteada em 1983 pela Bayer AG. Cada geração foi desenvolvida devido a resistência bacteriana às gerações anteriores. Consequentemente, a geração subsequente exibe um aprimoramento gradativo na ação antimicrobiana, maior capacidade bactericida e maior diversidade de capacidade farmacológicas se comparada com a anterior (Appelbaum; Hunter, 2000;).

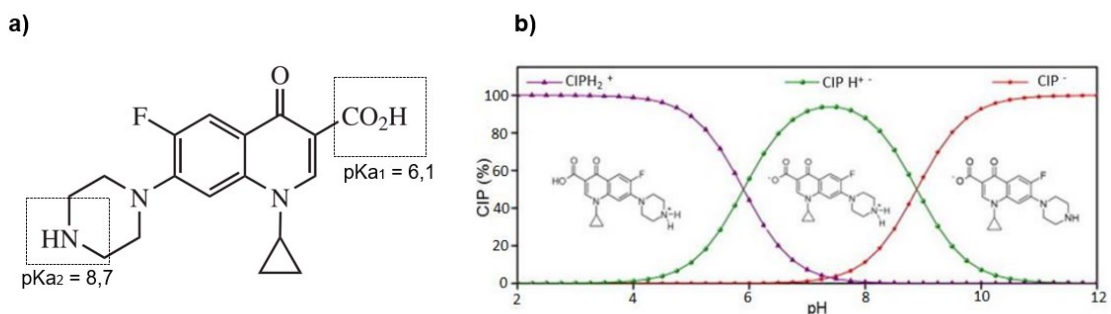
A CIP apresenta um espectro de atividade contra vários micro-organismos patogênicos, em seres humanos e animais, que são resistentes aos aminoglicosídeos,

penicilinas, cefalosporinas, tetraciclina e outros antibióticos. Quando comparada a outras fluoroquinolonas similares, como norfloxacina, ofloxacina, pefloxacina e enoxacina, a CIP demonstra uma eficácia aproximadamente quatro vezes superior contra diversas cepas bacterianas (Bongaerts; Hoogkamp-Korstanje, 1993; Rocha *et al.*, 2011; Thai; Salisbury; Zito, 2023; Van Caekenberghe; Pattyn, 1984).

Esse antibiótico apresenta uma fórmula molecular de $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ e uma massa molecular de $331,4 \text{ g mol}^{-1}$. O sal de ciprofloxacina, conhecido como cloridrato de ciprofloxacina ($C_{17}H_{18}FN_3O_3 \text{ HCl} \cdot H_2O$), é caracterizado como um pó cristalino amarelo claro, com ligeira higroscopicidade, com uma massa molecular de $385,5 \text{ g mol}^{-1}$. Além disso, é miscível em água, pouco solúvel em etanol e praticamente insolúvel em acetona, diclorometano e acetato de etila (Baptistucci, 2012; Patrick, 1995).

A CIP (Figura 2) possui um grupo ciclopropil, um grupo ácido carboxílico que atribui para uma constante de dissociação de $pK_{a1} = 6,1$ e um grupo amina com $pK_{a2} = 8,7$. Dessa forma, em um ambiente ácido, os grupos carboxílicos e amino presentes na molécula se encontram protonados (NH^+ , NH_2^+ , $COOH$), resultando em uma molécula catiônica. Em pH básico (geralmente acima de 10) esses mesmos grupos estão desprotonados (N , NH , COO^-), conferindo uma carga negativa, ou seja, aniônica. Já em pH próximo da neutralidade, permanece na sua forma zwitteriônica (N , NH_2^+ , COO^-), com uma carga total igual a zero (Baptistucci, 2012; Gu; Karthikeyan, 2005; Souza, 2016).

Figura 2 - a) estrutura da ciprofloxacina; b) diagrama de especiação em função do pH



Fonte: Adaptado de Zhu *et al.*, 2020; Souza, 2016

Por ser um dos antibióticos mais prescritos para tratamento, a sua presença no ecossistema aquático já foi comprovada, o que reforça a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de efluentes (Halling-Sørensen *et al.*, 2000; Kolpin *et al.*, 2002; Locatelli; Sodré; Jardim, 2011). O Quadro 2 representa as concentra es da CIP em diversas matrizes ambientais aquáticas.

Quadro 2 - Concentra o da CIP em matrizes ambientais

País	Matriz	Concentra�o m�dia	Referência
Argentina	�guas superficiais	475 ng L ⁻¹	(Beamud <i>et al.</i> , 2024)
África	�guas superficiais	120 ng g ⁻¹	(Nantaba <i>et al.</i> , 2024)
Brasil	�guas superficiais	199 ng L ⁻¹	(Locatelli; Sodré; Jardim, 2011)
Brasil	�guas superficiais	12 ng L ⁻¹	(Montagner <i>et al.</i> , 2019)
França	Efluente de ETE	60 ng L ⁻¹	(Andreozzi; Raffaele; Nicklas, 2003)
Gr�cia	Efluente de ETE	70 ng L ⁻¹	(Andreozzi; Raffaele; Nicklas, 2003)
Itàlia	Esgoto bruto	260 ng L ⁻¹	(Castiglioni <i>et al.</i> , 2006)
Itàlia	Efluente de ETE	97 ng L ⁻¹	(Castiglioni <i>et al.</i> , 2006)
Mexico	�guas residuais	373 ng L ⁻¹	(Estrada-Arriaga <i>et al.</i> , 2016)
Peru	Efluente de ETE	4230 ng L ⁻¹	(Nieto-Juárez <i>et al.</i> , 2021)
Peru	�gua Potável	384.4 ng L ⁻¹	(Vilca <i>et al.</i> , 2021)
Suécia	Efluente de ETE	30 ng L ⁻¹	(Andreozzi; Raffaele; Nicklas, 2003)

Fonte: Autoria própria (2025)

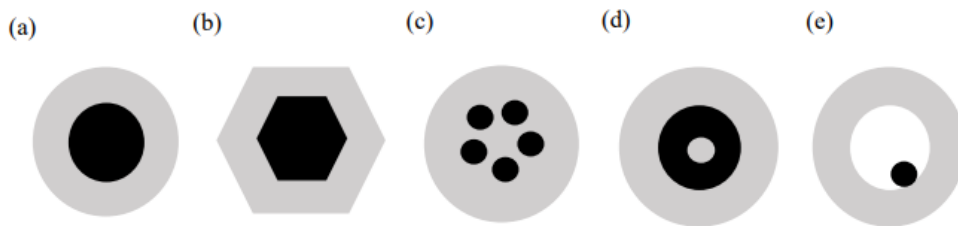
3.2 Partícula *core@shell*

As partículas tipo *core@shell*, ou seja, materiais com um núcleo central e um revestimento externo, têm sido cada vez mais estudada na área da nanotecnologia. Isso deve-se ao fato dos nanomateriais possuírem uma ou mais dimensões na escala nanométrica, conferindo propriedades únicas em rela o aos materiais em macro e microescala (Ghosh; Paria, 2012). Dentre essas características diferenciadas, notadamente o pequeno tamanho das partículas, levam a uma elevada rela o entre área superficial e volume, resultando em um cenário em que os efeitos quânticos predominam. Além disso, os nanomateriais aliados a forma o de estruturas *core@shell*, são capazes de combinar materiais com diferentes potencialidades e funcionalidades, como juntar compostos fotocatalíticos e magnéticos (Fu *et al.*, 2019; Noval; Carriazo, 2019)

As nanopartículas tipo *core@shell* podem ser categorizadas com base na sua constitui o e estrutura. A mais comum   caracterizada como esférica concêntrica simples (Figura 3a), cuja composi o   um núcleo completamente revestido por uma camada de um material diferente. A Figura 3b representa os sistemas que possuem

formas não esféricas, resultando em uma variedade de formas, como prismas ou cilíndricos. A Figura 3c ilustra sistemas nos quais um núcleo é formado por muitas partículas pequenas revestidas por uma camada idêntica. A formação de sistemas com mais de uma camada, feita de diferentes materiais, conhecida como nanoconchas concêntricas, é exemplificada na Figura 3d. Ademais, o sistema também possibilita a síntese de partículas que consistem em um núcleo móvel e uma camada/concha uniforme parcialmente vazia (oca). Essas partículas podem ser derivadas de estruturas representadas na Figura 3d, removendo a camada intermédia, como exemplificado na Figura 3e (Ghosh Chaudhuri; Paria, 2012; Radloff; Halas, 2004).

Figura 3 - Tipos partículas. a) esféricas; b) não esféricas; c) múltiplos núcleos pequeno revestidos por uma única camada; d) núcleo dielétrico com vários revestimentos e) núcleo móvel



Fonte: Adaptado de Ghosh Chaudhuri; Paria (2012)

A camada de revestimento (casca) desempenha um papel fundamental na alteração das propriedades do núcleo. Isso pode envolver a redução da reatividade ou o aumento da estabilidade térmica, além de contribuir para uma maior estabilidade geral e dispersão da partícula. Isso é particularmente relevante quando se trata da capacidade de ajustar as funções da superfície para atender a diversos requisitos de aplicação (Behrad *et al.*, 2015; Daniel; Astruc, 2004).

Em aplicações ambientais destacam-se as estratégias visando a remoção de metais pesados e poluentes em águas residuais. Tomando como embasamento os estudos de Naseem *et al.*, 2019 e Oliveira, 2021, chegou-se à conclusão que as partículas *core@shell* atuam de forma eficaz na remoção desses contaminantes, resultados adquiridos nos testes dos seus respectivos trabalhos.

Além disso, nanopartículas *core@shell* com propriedades de adsorção, catálise ou fotocatálise podem ser empregadas para a purificação de água, removendo contaminantes orgânicos e inorgânicos, como relatados nos estudos de Alimunnisa; Ravichandran; Meena, 2017, Fu *et al.*, 2015, Yang *et al.*, 2023b e Zhou *et al.*, 2023.

3.2.1 Partículas a base de óxidos de ferro, silício e titânio

As estratégias de remoção de contaminantes em meio aquoso, como os fármacos, devem considerar técnicas acessíveis e eficientes, sendo fundamental escolher o material adequado empregado em seus mecanismos de ação. O dióxido de titânio (TiO_2) pode apresentar tanto fases cristalinas quanto uma fase amorfa, dependendo das condições de síntese e tratamento térmico. Quando submetido a temperaturas elevadas ele apresenta três fases cristalinas distintas, nomeadamente a broquita, o rutilo e a anatase, sendo essas duas últimas altamente reconhecidas pelas suas aplicações em processos de fotocatalise (Sofronov *et al.*, 2020; Wei *et al.*, 2020). Quando a anatase demonstra fase cristalina, ela apresenta maior eficiência fotocatalítica devido à sua área superficial específica ser maior e, normalmente, a sua formação é favorecida em temperaturas médias acima de 300°C e abaixo de 600°C (Bourikas; Kordulis; Lycourghiotis, 2014; Guo *et al.*, 2019; Romeiro, 2019).

Ainda, por conta do valor do *band gap* do anatase ser limitada a aproximadamente 3,20 eV, o dióxido de titânio requer incidência de radiação ultravioleta, com comprimento de onda igual ou inferior a 380 nm, para que a energia da luz incidente seja superior ao valor do *band gap* (E_g). Essa condição é fundamental para possibilitar a motivação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Bourikas; Kordulis; Lycourghiotis, 2014; Limo *et al.*, 2018). Além disso, o TiO_2 possui eficácia na oxidação de compostos orgânicos, custo acessível, estabilidade contra corrosões fotoquímicas e químicas, e notável capacidade de absorção de luz ultravioleta (Nakata; Fujishima, 2012).

No entanto, existem particularidades relacionadas à atividade fotocatalítica do TiO_2 . Entre essas especificidades, destaca-se o fato de que a fase mais termicamente estável, o rutilo, não demonstra ser mais eficaz em termos de atividade fotocatalítica em comparação com a fase anatase e apresenta uma baixa capacidade de absorção de luz visível e tende a ocasionar a aglomeração de suas nanopartículas, o que, por sua vez, resulta na diminuição da área superficial efetiva do fotocatalisador (Di Paola; Bellardita; Palmisano, 2013; Nakata; Fujishima, 2012).

Ademais, uma desvantagem significativa ao empregar o TiO_2 puro no tratamento de águas residuais é a dificuldade da sua reciclagem. Normalmente, utiliza-se o método convencional da sedimentação para separar as partículas de TiO_2 , porém, após esse procedimento, é comum que uma fração das partículas de dióxido

de titânio permaneça na água tratada, o que frequentemente requer uma etapa adicional de microfiltração para obter uma purificação completa, implicando custos adicionais (Meng *et al.*, 2019; Peiris *et al.*, 2021).

Nesse aspecto, estudos indicam que o dióxido de silício (SiO_2), um composto semiconductor com baixa toxicidade, alta estabilidade térmica, estrutura amorfa e cristalina, possui capacidade de se combinar com diversos materiais, incluindo o dióxido de titânio, possibilitando e potencializando a adsorção e reações fotocatalíticas, auxiliando também na eficiência de absorção de fótons e na atividade de um material fotocatalisador (Babyszko *et al.*, 2022; Galeano *et al.*, 2013; Inagaki, 2014).

Assim, a combinação $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ tem-se demonstrado ser uma alternativa eficaz para aprimorar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio na faixa visível do espectro e reduzir a taxa de recombinação das cargas foto geradas. Isso pois o composto SiO_2 fornece um suporte para as partículas de TiO_2 , como propriedades químicas, estabilidade eletrônicas e térmica, elevadas áreas superficiais e efeito adsorvente. Além disso, essa associação contribui para minimizar a aglomeração de nanopartículas, prevenir a transição de fase, facilitar o processo de recuperação do fotocatalisador, aumentar a área superficial específica do TiO_2 e inibir a sua cristalização (Bernardes *et al.*, 2011; Galeano *et al.*, 2013; Yu *et al.*, 2001).

Vale ressaltar ainda que alguns estudos ecotoxicológicos relatam que heteropartículas de TiO_2 podem provocar diversos danos em microrganismos e plantas aquáticas, tornando, portanto, a sua reciclagem um fator essencial (Hund-Rinke; Simon, 2006; Torres-Luna; Carriazo; Sanabria, 2016; Wiench *et al.*, 2009). Assim, para possibilitar a reutilização desses catalisadores e evitar problemas nos sistemas aquáticos, se torna necessário a recuperação das partículas sólidas após a sua utilização.

No entanto, métodos convencionais como centrifugação ou filtração revelam-se problemáticos e ineficientes quando aplicados a partículas de tamanho limitado, além de demandar maior tempo e gasto de energia. Dessa forma, pesquisas apontam que partículas magnéticas surgem como uma alternativa eficiente em termos de energia e mais ágil em comparação com os métodos tradicionais citados (Noval; Carriazo, 2019; Stan *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2008).

Vários materiais com propriedades magnéticas como a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) podem ser utilizados para

configurações tipo *core@shell*, pois apresentam uma ótima alternativa na associação de materiais de diferentes propriedades. Esses compostos são classificados como diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético, considerando como os dipolos magnéticos são organizados e alinhados, tanto na ausência quanto na presença de um campo magnético externo (Jeong *et al.*, 2006; Saharan *et al.*, 2014).

A magnetita se destaca por ser um material naturalmente magnetizado que exhibe superparamagnetismo em uma escala nanométrica, sendo considerado o mineral ferrimagnético mais significativo na natureza, encontrando-se em diversas rochas, incluindo ígneas, sedimentares e metamórficas. Sua estrutura cristalina é conhecida como espinélio inverso e forma uma rede cúbica de face centrada em que cada unidade estrutural compreende locais tetraédricos e octaédricos (Ganapathe *et al.*, 2020; Taheri-Ledari *et al.*, 2022).

Além disso, é reconhecida como um composto de preparo e manipulação acessíveis, o que a transforma em um material de custo reduzido e fácil aplicabilidade, tornando-a um dos sistemas primordiais em pesquisas no campo das nanopartículas magnéticas. Por conta do seu superparamagnetismo, quando o campo magnético é removido, os portadores magnéticos não conservam a magnetização, levando à sua desaglomeração e possibilitando, portanto, que sejam ressuspensos e reaproveitados (Ciccotti, 2014; Mercante *et al.*, 2012). O óxido de ferro III (Fe_3O_4) também tem sido objeto de interesse científico e de extensa pesquisa devido à sua baixa toxicidade, às suas propriedades químicas e magnéticas atrativas e ao seu potencial de aplicação em diversas disciplinas, tais como catálise, processos de separação, ressonância magnética, biomedicina e biossensores (Baeza; Guillena; Ramón, 2016; Martins; Trindade, 2012; Mercante *et al.*, 2012).

Na elaboração de materiais tipo *core@shell* com a magnetita como núcleo, viabiliza-se a facilidade de separação desses materiais de um solvente por meio da aplicação de um campo magnético (Fodjo *et al.*, 2017; Noval; Carriazo, 2019). No caso das estruturas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, que apresentam uma camada interna de SiO_2 e uma camada externa de TiO_2 , pesquisas relatam que observa-se uma excelente dispersão em meio aquoso, acompanhada de propriedades de biocompatibilidade favoráveis, além de superfícies prontamente adaptáveis para aplicações específicas, incluindo a adsorção e a fotodegradação (Alzahrani, 2017; Fu *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2011).

3.3 Adsorção

A técnica de adsorção é amplamente empregada na eliminação de contaminantes emergentes, destacando-se pela sua notável seletividade. Essa abordagem constitui como um processo fundamental que envolve a capacidade de um composto, chamado adsorvente, em remover certas substâncias de uma solução, sendo que a principal característica de um bom adsorvente é a sua alta porosidade (Junior; Luiz, 2019; Reynolds; Richards, 1996). A área superficial do adsorvente varia consideravelmente devido à sua notável porosidade em relação à superfície externa. Esse fenômeno se manifesta por conta da presença de um gradiente de concentração entre os componentes presentes na fase fluida e aqueles que são retidos pelas partículas adsorventes (Dai *et al.*, 2019; Tonucci, 2014).

Assim, as propriedades físicas dos adsorventes são primeiramente determinadas pelo tamanho dos poros e pela área superficial específica do material, enquanto as propriedades químicas estão diretamente relacionadas à natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. As características mais pertinentes como polaridade, tamanho molecular e propriedades ácidas ou básicas do adsorvato, também são fatores que podem exercer uma influência substancial sobre o processo de adsorção (Tonucci, 2014).

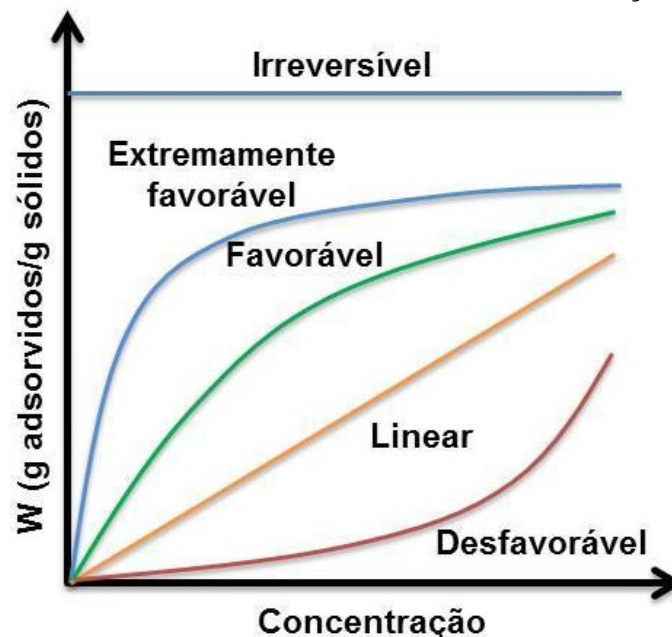
A adsorção pode ser diferenciada por dois tipos de interação entre adsorvato e o adsorvente, conhecido como fisissorção (adsorção física), que se trata de um fenômeno reversível onde apresenta interações eletrostáticas, e quimissorção (adsorção química), que se trata de ligações fortes, irreversíveis, em que há troca de elétrons e o adsorvato se liga fortemente ao adsorvente gerando grande quantidade de energia (Figueiredo, 2014; Poorsharbat Ghavi; Raouf; Dadvand Koohi, 2020).

Ainda, na quimissorção, ocorre a união das moléculas do adsorvato à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas fortemente interativas. Nesse contexto, as moléculas do adsorvato podem sofrer processos de desdobramento ou decomposição devido à interação com os sítios ativos da superfície do adsorvente, em virtude das forças de valência envolvidas. Como resultado, estabelece-se uma forte ligação das moléculas do adsorvato com a superfície do adsorvente caracterizada por uma entalpia de adsorção química que supera aquela associada à adsorção física (Nascimento *et al.*, 2014).

Vale ressaltar também que na adsorção química, ao contrário da adsorção física, a formação é restrita a apenas uma monocamada, tornando-a altamente específica, pois apenas as moléculas em meio aquoso podem interagir com os sítios ativos são adsorvidas. Além disso, é importante mencionar que a mesma molécula pode passar por adsorção física em baixas temperaturas e, à medida que a temperatura aumenta, a adsorção química pode se tornar predominante (Ruthven, 2000; Vilarrasa-Garcia *et al.*, 2015).

Os processos de adsorção podem ser ilustrados (Figura 4) por meio de uma isoterma que abrange desde o favorável até o extremamente favorável, permitindo o alcance de concentrações substanciais do composto adsorvido na fase úmida pelo sólido. No caso da quimissorção com uma isoterma muito favorável o composto adsorvido e o adsorvente exibem uma interação altamente significativa, resultando em uma quantidade adsorvida que não depende da concentração do composto no meio aquoso (Kalam *et al.*, 2021; Mozaffari Majd *et al.*, 2022).

Figura 4 - Formas mais comuns de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe *et. al* (1993)

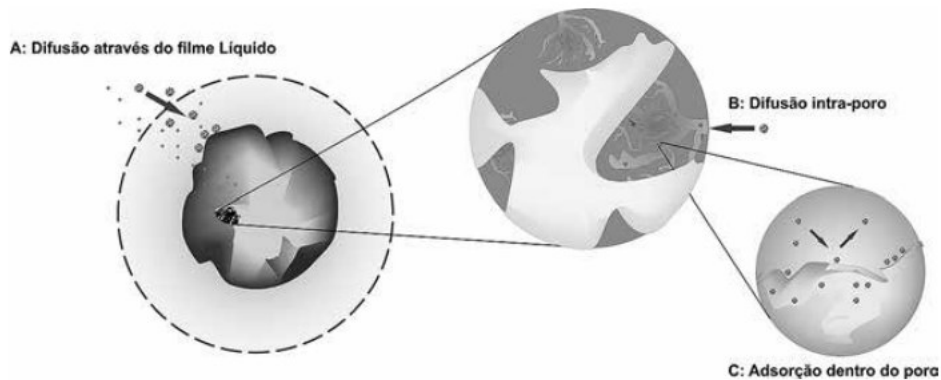
3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve como as moléculas do adsorvato são retidas pelo adsorvente ao longo do tempo, refletindo a eficiência do processo. Isso é avaliado

pela relação entre a taxa de remoção do adsorvato (q_t) e o tempo de contato, representado por equações matemáticas e gráficos. Essa análise é essencial para entender o comportamento e a viabilidade da adsorção (Yadav *et al.*, 2018).

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Em princípio, segundo Nascimento *et al.* (2014), ela pode ser conduzida por diferentes processos tais como transferência de massa externa, que movimenta moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, difusão no poro, que ocorre à medida que moléculas do fluido penetram nos poros da partícula adsorvente, e a difusão na superfície que acontece quando moléculas previamente adsorvidas se deslocam ao longo da superfície dos poros (Figura 5).

Figura 5 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

Diversos modelos cinéticos são empregados para analisar o mecanismo que regula o processo de adsorção, incluindo aspectos como reações químicas, controle de difusão e transferência de massa (Quadro 3). Contudo, na adsorção de antibióticos e poluentes emergentes, os ajustes cinéticos mais comuns e amplamente empregados são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Nascimento *et al.*, 2014; Portugal *et al.*, 2005; Rocha *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2019; Zomer, 2021).

Quadro 3 - Modelos cinéticos para adsorção

Modelos Cinéticos	Equação	Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); t = tempo em min;

		k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 t}{1 + k_2 t}$	q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg.g^{-1}); t = tempo em min; k_2 = constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
Weber e Morris	$q_t = kt^{0.5} + C$	q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min); k_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$); C : uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$	α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$); β : constante de dessorção (mg g^{-1}); q_t : quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) utilizada no tempo t ; t : tempo.

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014).

3.3.2 Partículas tipo *core@shell* aplicadas a adsorção de fármacos antibióticos

O número de pesquisas e trabalhos envolvendo materiais com sistema *core@shell* vem crescendo gradualmente nos últimos anos. Esses estudos com nanomateriais despertam grande interesse devido às excelentes propriedades combinadas do núcleo e da casca, que supera os defeitos de cada material individual (Lee *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2022; Vulava *et al.*, 2016). No entanto, existem poucos estudos relacionados às partículas do tipo *core@shell*, especificamente utilizando os nanomateriais $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, com finalidade de aplicação na adsorção de fármacos e antibióticos presentes em águas residuais.

Gabélica *et al.*, 2021, realizou uma análise com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para remoção do antibiótico ciprofloxacina (CIP) envolvendo diversos processos, incluindo a manipulação por fotólise (sem o uso de nanocompósito fotocatalisadores), em que obteve aproximadamente 40% da remoção do composto. Ademais, a manipulação por adsorção no escuro contribuiu com cerca de 56% de remoção após 30 min, enquanto a manipulação fotocatalítica atingiu aproximadamente 94% após 120 min de irradiação.

Nesse cenário, algumas pesquisas também indicam que a combinação dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ desempenha um papel fundamental na remoção eficaz de fármacos e antibióticos na água, devido à múltiplas características que

potencializam o processo de adsorção desses compostos (Fu *et al.*, 2019; Silva, 2021a; Yang *et al.*, 2023a).

3.4 Fotodegradação

Os processos oxidativos avançados (POAs) são técnicas de tratamento de água e efluentes que visam a remoção de poluentes orgânicos persistentes, tais como compostos tóxicos e poluentes emergentes. Esses processos utilizam reações químicas oxidativas poderosas para transformar ou degradar contaminantes em produtos menos nocivos ou inertes, por meio da geração de radicais livres (Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014; Safarzadeh-Amiri; Bolton; Cater, 1997).

Existem dois principais tipos de POAs, os sistemas homogêneos e heterogêneos como ilustrado no Quadro 4, sendo que para remoção de produtos farmacêuticos, as técnicas mais utilizadas são Fenton e Foto-Fenton, ozonólise e fotocatalise (Kanakaraju; Glass; Oelgemöller, 2018).

Quadro 4 - Processos oxidativos avançados

Processos	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatalise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
Sem irradiação	Foto-Fenton	O ₃ /Catalisador
	O ₃ /HO [•]	
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: Adaptado de Chaves (2018)

Os sistemas heterogêneos contam com a presença de catalisadores sólidos, substâncias essas que alteram a velocidade de reação para atingir o equilíbrio químico, sem, no entanto, serem consumidas (Chiavenato, 2017). Sendo assim, dentre os fotocatalisadores existentes, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ é uma das abordagens mais promissora e a que é aplicada neste estudo. O uso desse composto permite a geração de radicais que leva a uma melhoria notável na taxa de eliminação de contaminantes, visto que essa eficiência pode ser atribuída às suas características físico-químicas, que foram discutidas na seção 3.2.1. (Silva, 2021b).

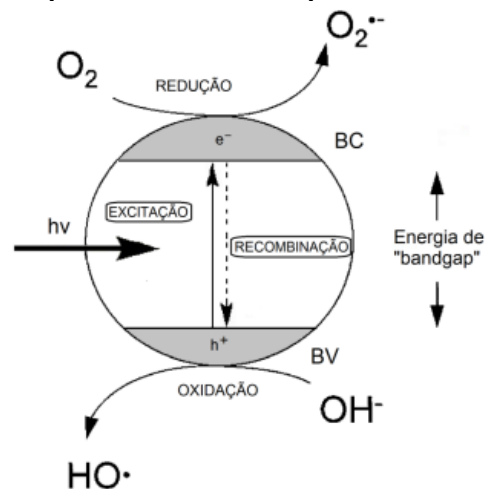
A fotocatalise heterogênea é um processo em que a luz é usada para acelerar reações químicas. Para que isso aconteça, um componente chamado fotocatalisador

precisa absorver fótons de energia. Quando a luz é absorvida e sua energia é maior ou igual a energia de *band gap* (região entre a bandas de valência e as bandas de condução) ela faz com que os elétrons da camada mais externa do fotocatalisador se movam para uma camada interna, ou seja, ocorre a migração de elétrons entre as bandas criando "lacunas" (h^+), na camada externa (Neris, 2014).

Uma vez que essas lacunas são criadas na superfície do fotocatalisador, podem se recombinar, liberando energia no processo ou podem participar de reações químicas, que envolve transferência de elétrons para as espécies oxidantes, e a doação de elétrons de espécies redutoras para as lacunas formadas. Essas lacunas apresentam potenciais notavelmente positivas, situando-se na faixa de +2,0 V a +3,5 V, o que se torna suficientemente desenvolvido para a geração de radicais $OH\cdot$ (Nogueira; Jardim, 1998; Rodrigues, 2019)

Os radicais livres resultantes das reações entre as lacunas e os elétrons podem reagir com contaminantes presentes no meio, degradando-os e purificando o ambiente (Fuziki, 2019; Silva, 2021b). A Figura 6 ilustra esse processo.

Figura 6 - Esquema ilustrativo do processo de fotocatalise



Fonte: Balbino (2015)

O processo fotocatalítico é dependente, de forma simultânea, da eficiente absorção da radiação luminosa e da adsorção dos reagentes pelo fotocatalisador. Assim, a importância crítica da etapa de adsorção no processo justifica a notável influência do pH na cinética fotocatalítica (Bora; Mewada, 2017). Sabe-se que o pH do meio reacional exerce influência na carga superficial dos catalisadores; essa variação de carga superficial, por sua vez, afeta diretamente o processo de adsorção devido às interações eletrostáticas entre as cargas dos reagentes e a superfície

(Dodoo-Arhin *et al.*, 2018; Jallouli *et al.*, 2017). Além disso, a cinética fotocatalítica pode ser afetada por uma série de outros fatores, tais como a quantidade de catalisador utilizada, o comprimento de onda da radiação, o fluxo radiante, a concentração inicial dos reagentes e a temperatura (Herrmann, 2010).

Vale ressaltar ainda que, para determinar a velocidade da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos por meio da fotocatalise heterogênea, alguns estudos fazem uso dos modelos matemáticos, em que a ordem da reação é entendida como a dependência da velocidade da reação com a concentração (Araújo *et al.*, 2016; Balbino, 2015; Chiavenato, 2017).

A ordem da reação (Equação 1) é entendida como a dependência da velocidade da reação com a concentração, em que C_0 é a concentração inicial do reagente e C a concentração do reagente decorrido um (Azevedo *et al.*, 2020). Se dC/dt satisfizer à equação de ordem 0, n será a ordem da reação e C a concentração do reagente decorrido um tempo t de reação.

$$\frac{dC}{dt} = -k.C^n \quad (1)$$

Esses modelos são empregados com o propósito de analisar o efeito da quantidade do catalisador na cinética de fotodegradação, ou seja, a ordem da reação representa uma etapa fundamental na investigação da cinética das reações químicas (Quadro 5).

Quadro 5 - Modelos cinéticos para concentração

Modelos	Equação	Parâmetros
Pseudo ordem zero	$C = C_0 - k_0.t$	C: concentração residual (mg L ⁻¹); C ₀ : concentração inicial (mg L ⁻¹); K ₀ : constante cinética para reações de pseudo-ordem-zero; t: um dado tempo reacional (min).
Pseudo-primeira ordem	$C = C_0 - e^{-k^1.t}$	C: concentração residual (mg L ⁻¹); C ₀ : concentração inicial (mg L ⁻¹); K ₁ : constante cinética para reações de pseudo- primeira-ordem; t: um dado tempo reacional (min).
Pseudo-segunda ordem	$C = \frac{C_0}{1 + C_0.k_2.t}$	C: concentração residual (mg L ⁻¹); C ₀ : concentração inicial (mg L ⁻¹); k ₂ : constante cinética para reações de pseudo-segunda-ordem; t: um dado tempo reacional (min).

Fonte: Adaptado de Azevedo *et al.* (2020).

Além disso, o TiO_2 apresenta-se como o composto mais fotoativo entre os semicondutores, assim, para aprimorar a atividade fotocatalítica, o uso de partículas *core@shell* na fotocatalise com materiais como dióxido de silício, tem sido muito utilizada devido a sua inatividade química, sua falta de absorção de luz ultravioleta, além de fornecer ao TiO_2 uma maior área superficial. Ainda, as propriedades magnéticas dos óxidos de ferro também podem ser aplicadas para melhorar o desempenho do fotocatalisador, uma vez que, podem ser facilmente recuperados, separados ou retirados do meio com o auxílio de um ímã (Beck Júnior, 2016; Bernardes *et al.*, 2011; Fernandes, 2022; Stefan *et al.*, 2014).

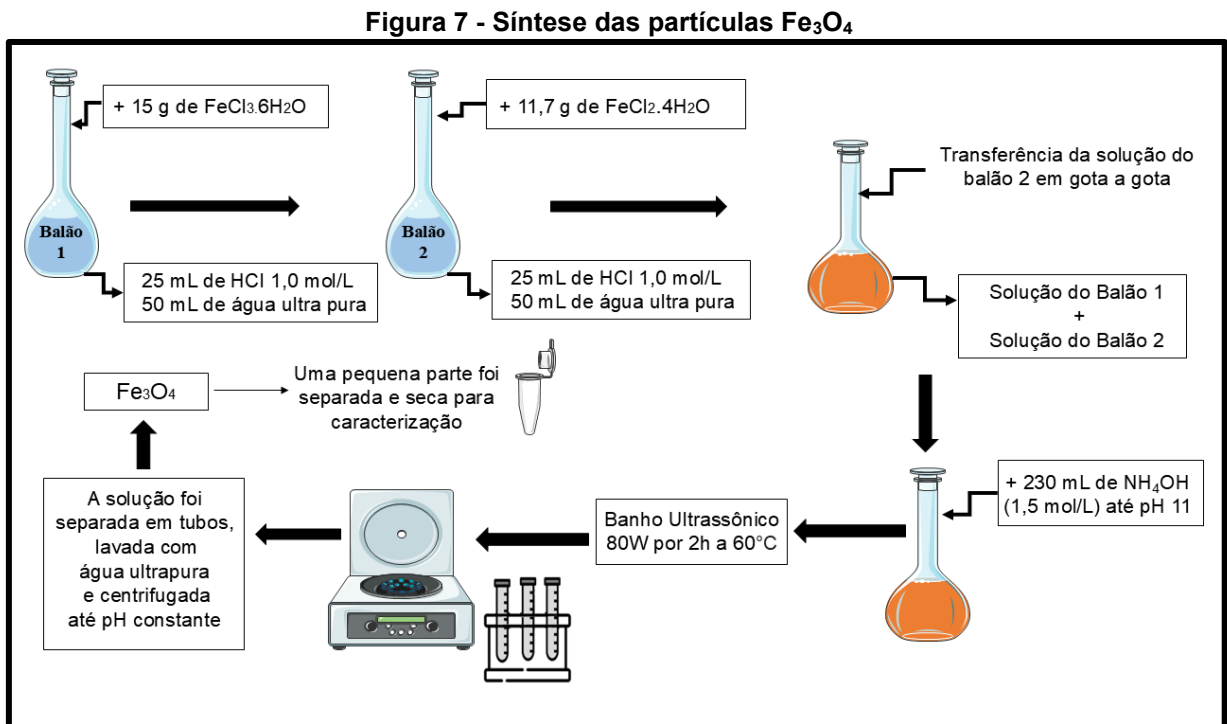
Beck Júnior 2016, determinou que a atividade fotocatalítica das amostras magnéticas recobertas com sílica e dióxido de titânio foram próximas à da fase anatase pura, com a vantagem de possuir um núcleo magnético que permite a recuperação do catalisador. Segundo o autor, os resultados preliminares dos ensaios de hipertermia magnética e fotocatalise indicaram um forte potencial dos materiais relatados em seu estudo para aplicações em biomedicina e em fotocatalise.

Diante do exposto e com base em outros estudos, torna-se evidente que a utilização da fotodegradação para a remoção de medicamentos apresenta-se como uma alternativa promissora (Carvalho *et al.*, 2017; *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2021; Christan, 2023; Melo, 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese da heteroestrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

A síntese das partículas Fe_3O_4 foi preparada para o núcleo do sólido como esquematizado na Figura 7, a partir da adaptação da metodologia usada Qu *et al.* (2010).



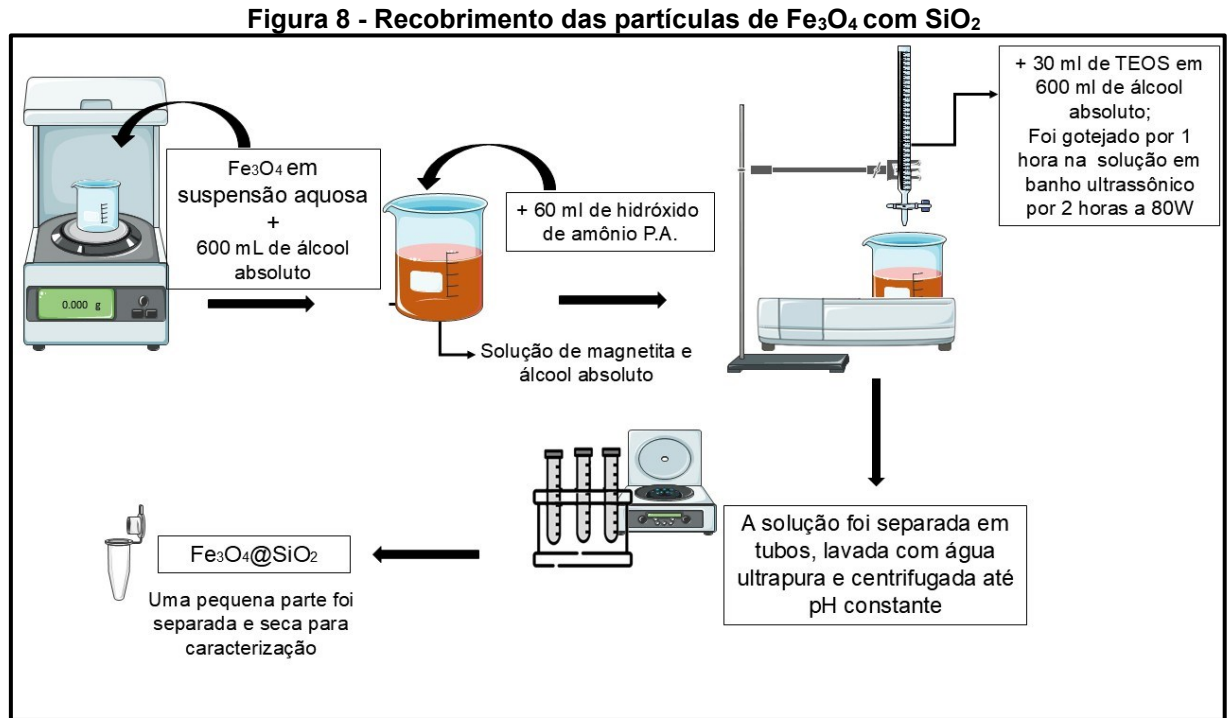
Fonte: Autoria própria (2025)

Na primeira etapa da síntese, foram adicionados 15 g de FeCl_3 em um balão de reação contendo 25 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L^{-1} e 50 mL de água ultrapura. Em outro balão, foram adicionados 11,7 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 25 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L^{-1} e 50 mL de água ultrapura. Para a formação do Fe_3O_4 foi necessário manter a proporção de 2:1 (mol) entre as duas espécies de ferro. A solução contendo Fe^{2+} foi transferida gota a gota, com o auxílio de uma seringa, para o balão de reação contendo o Fe^{3+} em solução ácida.

Em seguida, foram adicionados ao sistema 230 mL de solução de NH_3 1,5 mol L^{-1} , lentamente com o auxílio de uma seringa para que o pH chegasse a 11. Após, a mistura foi levada para banho ultrassônico por 2 horas a 80 W e 60°C .

Sequencialmente, a mistura foi lavada e centrifugada com água ultrapura até pH constante.

Para dar sequência a síntese do sólido, foi realizado o recobrimento das partículas de Fe_3O_4 com SiO_2 , como ilustrado no fluxograma da Figura 8.

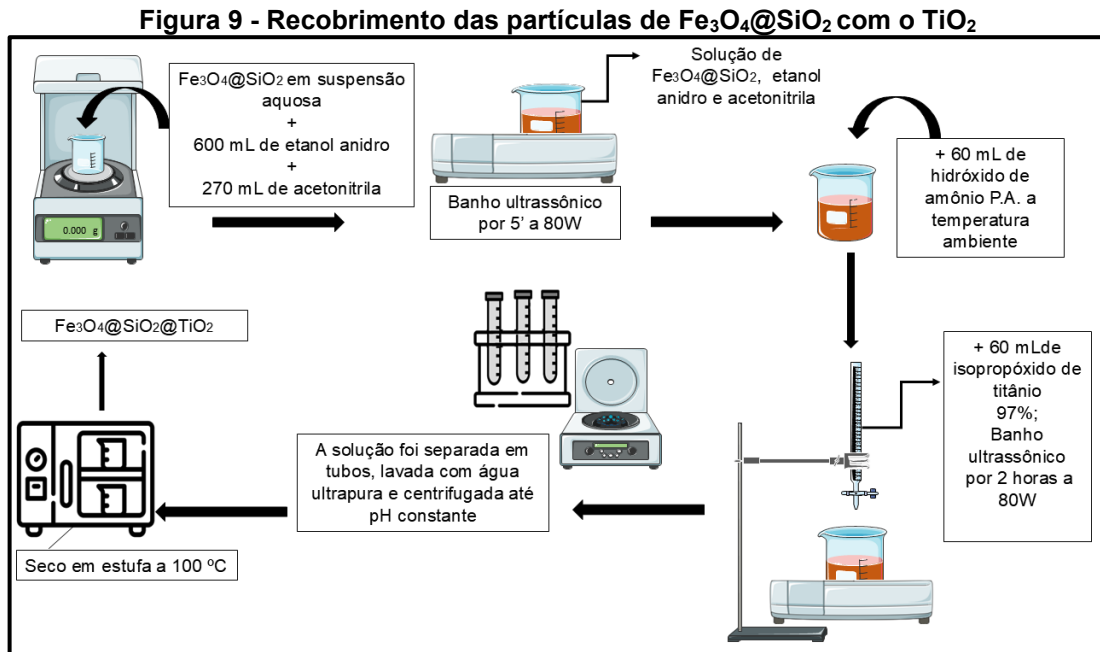


Fonte: Autoria própria (2025)

O sólido mantido em suspensão foi preparado em 600 mL de etanol anidro e 60 mL hidróxido de amônio P.A. Depois, foram adicionados 30 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) em 60 mL de etanol anidro que foram gotejados por 1 hora sob a suspensão. A solução foi mantida em agitação vigorosa em banho ultrassônico por 2 horas a 80 W. Após este período, a solução foi lavada e centrifugada para a remoção de excesso de reagentes com água até pH constante.

Por fim, a Figura 9 ilustra o recobrimento das partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ com o TiO_2 . $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ que foram obtidas na etapa anterior foram mantidas em suspensão aquosa e adicionadas em um béquer. Foram acrescentados 600 mL de etanol anidro e 270 mL de acetonitrila. Posteriormente, a solução foi colocada em banho ultrassônico a 80 W por 5 min. Após esse tempo, foram adicionados à essa mistura 60 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) P.A., a temperatura ambiente. Em seguida 60 mL de isopropóxido de titânio 97% foram adicionados com auxílio de uma bureta durante 1 horas sob agitação lenta. As partículas foram separadas com auxílio de

centrifugação, lavadas com água a pH constante. Finalmente, as partículas foram secas por evaporação em estufa a 100 °C.



Fonte: Autoria própria (2025)

Em cada etapa da síntese, foi reservada uma alíquota de sólido, que foi seca e levada para caracterização.

4.2 Caracterização da heteroestrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

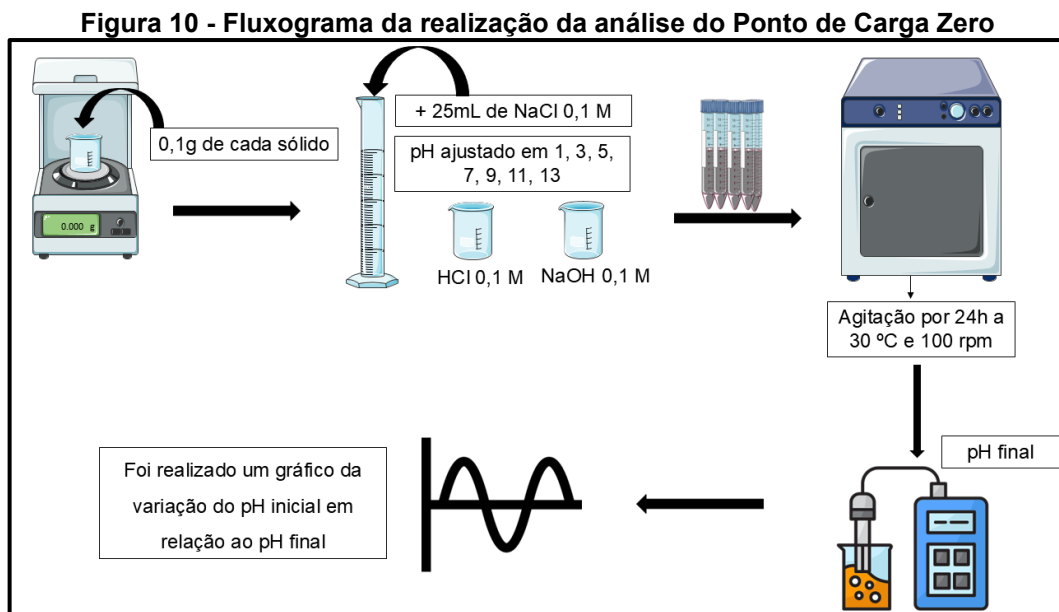
A caracterização da partícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho (IVTR), utilizando um espectrofotômetro IVTR da Perkin Elmer modelo Frontier, na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas a partir de misturas de KBr, com uma pequena quantidade do sólido (abaixo de 1% em massa em relação a massa total da pastilha) e os espectros foram selecionados com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

Também foi realizado as medidas de difração de raios X (DRX), as medições foram executadas no modo de reflexão usando um Difratômetro Empyrean $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), que opera de 2 a 50 graus, com um tempo de permanência de 2 min.

As medidas em MEV e EDS foram feitas em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10 com detector de elétrons secundários (para alto e baixo vácuo), detector de elétrons retroespalhados, detector de raios X (para EDS/EDX) e detector para STEM. As amostras em pó foram depositadas sob uma fita de carbono dupla-face e recobertas com ouro (metalização) para análise.

4.3 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Com o intuito de definir a faixa de pH mais favorável ao processo de adsorção, o valor de pH a ser utilizado foi determinado por meio da análise do Ponto de Carga zero (pH_{pcz}) do sólido a ser testado. Para isso, foram adicionados 0,01 g de sólido em 25 mL de uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (Vetec), sob diferentes condições de pH (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13), que foram ajustados com solução de Ácido Clorídrico 0,1 mol L⁻¹ (HCl, Vetec) para os valores na faixa ácida e Hidróxido de Sódio 0,1 mol L⁻¹ (NaOH, Biotec) para os valores na faixa básica, como ilustrado na Figura 10.



Fonte: Autoria própria (2025)

O pHmetro utilizado foi o Hanna, modelo pH 21. Para atingir a condição de equilíbrio, as soluções foram levadas a agitação por 24 horas em incubadora *shaker* (modelo SL 221 – SOLAB) a 30 °C e 100 rpm. Após a leitura do pH final, foi realizado

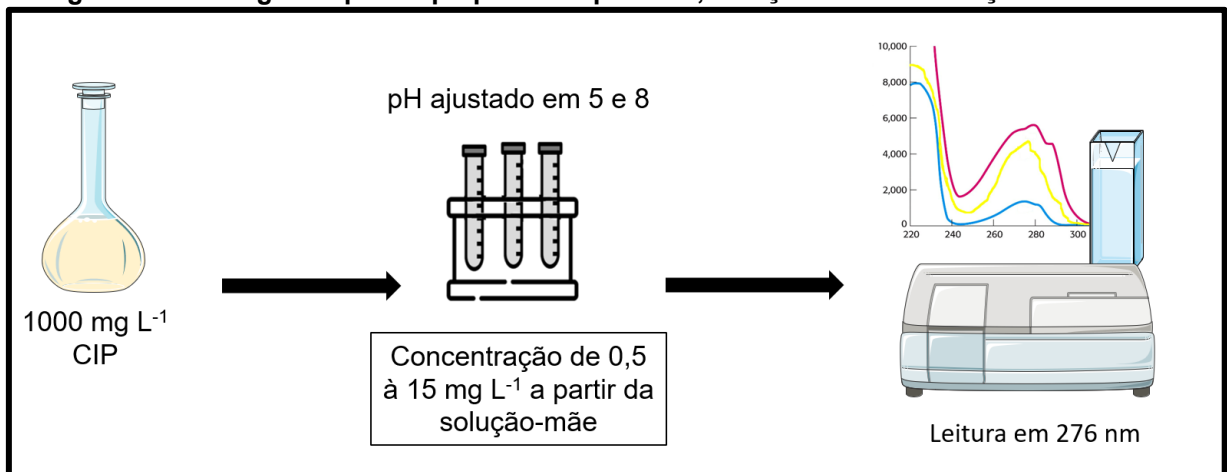
um gráfico da variação do pH inicial em relação ao pH final, sendo a intersecção da curva com a reta $y=x$ indicando o ponto de carga zero.

4.4 Padrões, soluções e determinações analíticas dos fármacos

A medida de determinação do antibiótico foi realizada com o fármaco na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich). A solução estoque foi preparada com concentração de 1000 mg L^{-1} de CIP. Para isso, $0,25 \text{ g}$ do fármaco foi pesado em balão de 250 mL e avolumado com água ultrapura.

Em seguida, foram realizadas as leituras de absorvância dos ensaios preparados. As curvas de calibração foram construídas por meio da leitura da absorvância do fármaco, com duplicatas de soluções com concentrações conhecidas de $0,5$ a 15 mg L^{-1} , em pH ajustado em 5 e 8, que foi de acordo com o pH_{pcz} dos sólidos, como ilustrado na Figura 11 abaixo.

Figura 11 - Fluxograma para o preparo dos padrões, soluções e determinações analíticas



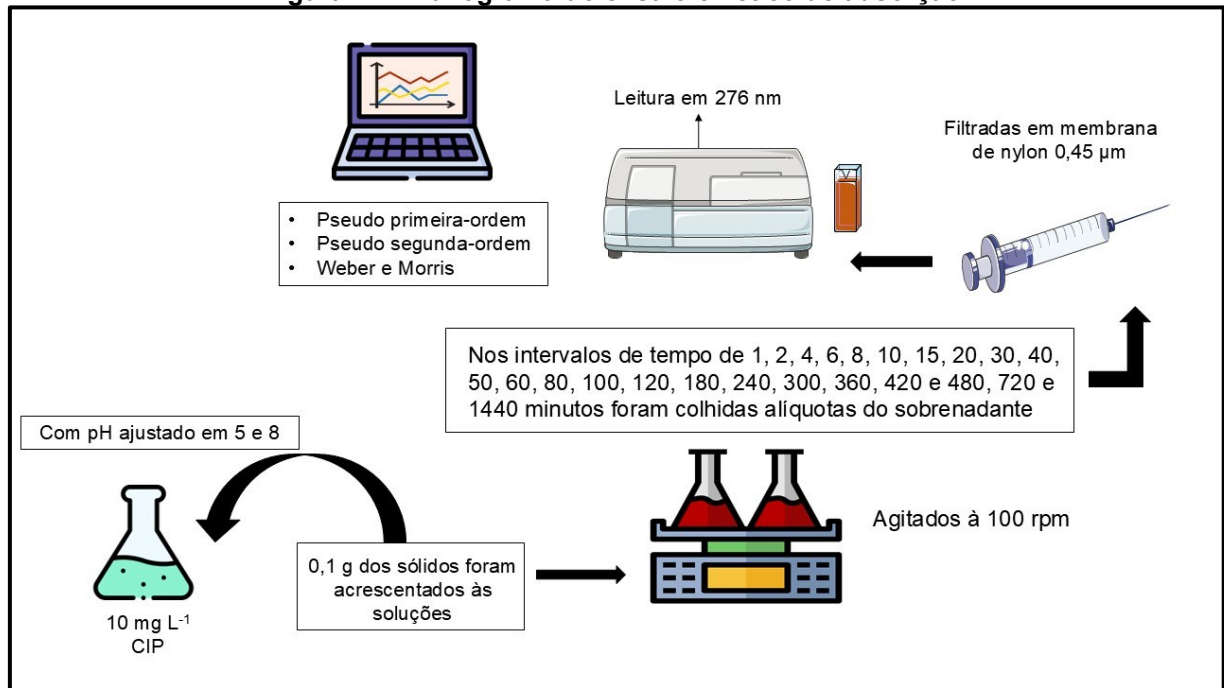
Fonte: Autoria própria (2025)

Foi utilizando espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura de feixe simples (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm, com resolução de 2 nm, e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foram considerados os valores das bandas máximas de absorção de cada analito.

4.5 Cinética de adsorção

Para realizar o ensaio cinético (Figura 12), foram utilizadas as soluções de CIP a 10 mg L^{-1} previamente ajustadas em pH 5 e 8. Em seguida, 0,1 g dos sólidos (magnetita pura, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) foram acrescentados às soluções e os sistemas foram agitados por 24 horas em incubadora shaker (modelo SL 221 – SOLAB) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ à 100 rpm. Nos intervalos de tempo de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480, 720 e 1440 min foram colhidas coletadas alíquotas do sobrenadante e, após filtradas em membrana de nylon 0,45 μm , a absorbância foi medida, no comprimento de onda de 276 nm.

Figura 12 - Fluxograma do ensaio cinético de adsorção



Fonte: Autoria própria (2025).

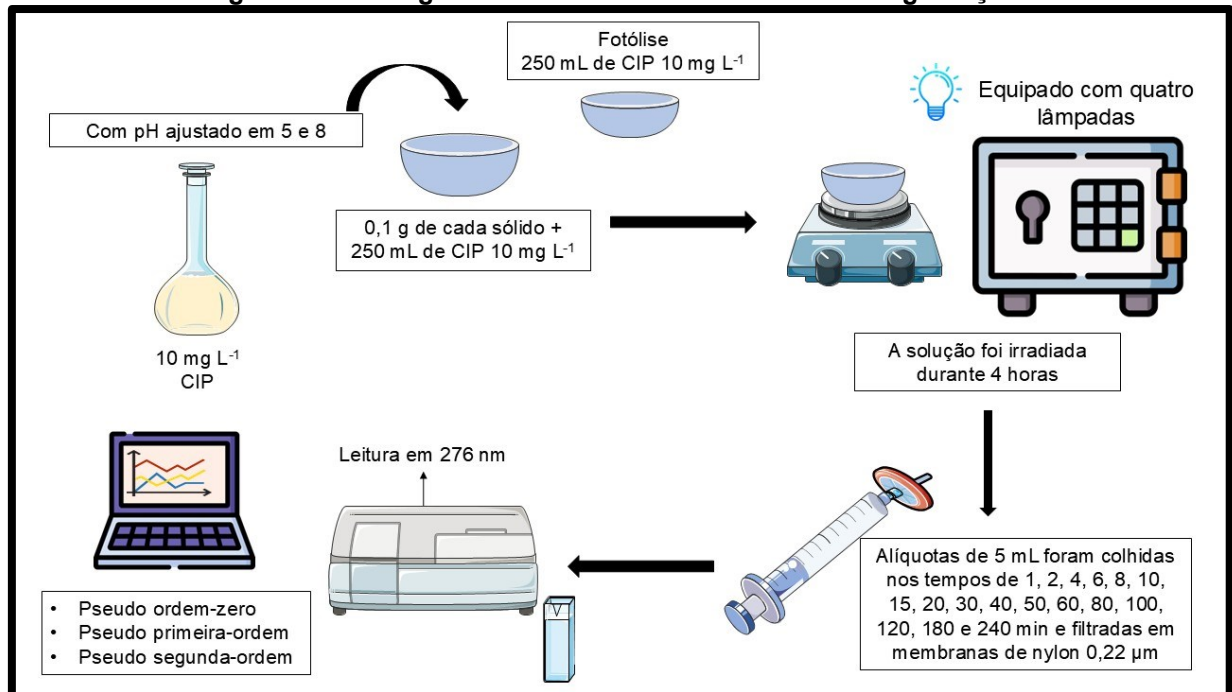
Para avaliação dos dados cinéticos, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber e Morris, já descritos no item 3.3.1 a fim de avaliar o decaimento da concentração da CIP ao longo do ensaio.

4.6 Fotocatálise heterogênea

Com o propósito de avaliar a eficácia da utilização de materiais sólidos obtidos na remoção do antibiótico CIP, foi realizado à análise dos processos de fotocatálise heterogênea. Para o estudo de fotocatálise heterogênea (Figura 13), foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada. O reator é constituído por uma caixa de metal com dimensões, 57 cm x 47 cm x 47 cm, equipada com quatro lâmpadas de mercúrio com baixa pressão (PURITEC HNS 15 W) de emissão no UV-C (254 nm) e recipientes de vidro com capacidade de 250 mL.

Soluções contendo 10 mg L^{-1} de cada fármaco, com pH ajustados em 5 e 8 respectivamente foram acrescentadas à $0,1 \text{ g}$ das partículas preparadas e irradiadas e nos intervalos de tempo de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 180 e 240 min foram colhidas coletadas alíquotas do sobrenadante e, após filtradas em membrana de nylon $0,45 \mu\text{m}$, a absorbância foi medida, no comprimento de onda de 276 nm .

Figura 13 - Fluxograma do ensaio de cinética de fotodegradação



Fonte: Autoria própria (2025)

A remoção foi avaliada em termos dos percentuais de remoção em relação a concentração inicial e os dados experimentais foram ajustados por modelos cinéticos

a fim de descrever o processo de fotodegradação. Foram utilizados neste trabalho os modelos de ordem zero, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para determinar a velocidade da degradação dos antibacterianos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

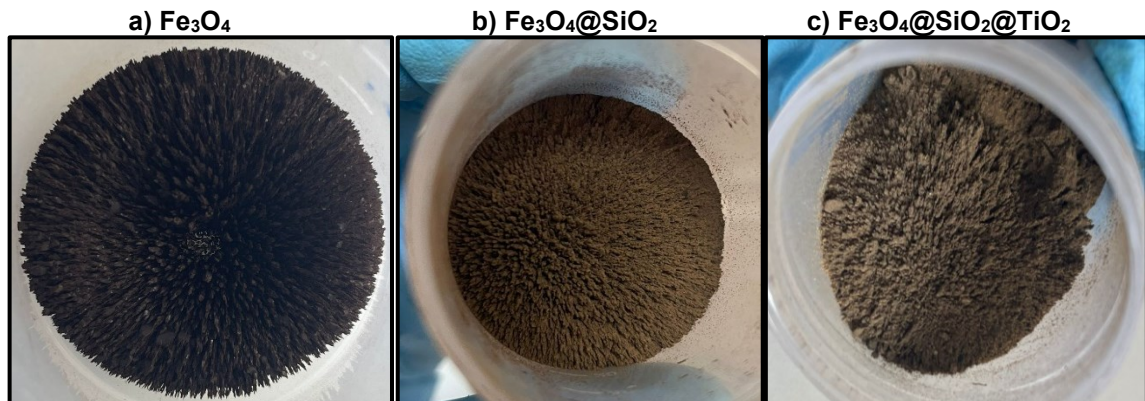
5.1 Síntese da heteroestrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Para a síntese do núcleo, inicialmente foram adicionados FeCl_3 a uma solução de HCl e água, enquanto em outro balão, dissolveu-se $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em HCl e água. Para garantir a formação adequada, manteve-se a proporção molar de 2:1 entre Fe^{3+} e Fe^{2+} . A solução de Fe^{2+} foi então transferida para o balão contendo Fe^{3+} . Em seguida, adicionou-se NH_4OH para aumentar o pH e provocar a coprecipitação dos íons de ferro, formando hidróxidos que se convertem em Fe_3O_4 (Gribanov *et al.*, 1999).

No revestimento com sílica, foi utilizado como reagente precursor o TEOS, que permite a formação controlada de uma camada de sílica *in situ*, e melhora a dispersão das nanopartículas, funcionaliza a superfície, reduz a toxicidade e protege contra a oxidação, tornando-as mais eficazes e adequadas para aplicações (Ferreira, 2009).

Para o último revestimento, o isopropóxido de titânio foi utilizado como reagente precursor, ao ser depositado sobre as camadas anteriores, o que contribui para o aumento da área superficial do material, como também melhora as propriedades funcionais, como a estabilidade térmica e a resistência a processos de degradação (Silva Filho, 2007). Esse aumento é de grande importância, pois está diretamente relacionado à maior capacidade de adsorção e à melhoria das propriedades catalíticas do material.

Figura 14 - Sólidos sintetizados



Fonte: Autoria própria (2025)

A partir dos resultados obtidos nas sínteses, foi possível observar três colorações distintas nas partículas sintetizadas (Figura 14a, b e c). O Fe_3O_4

apresentou uma coloração preta com um brilho metálico característico, o que pode ser explicado pela presença de íons de ferro em sua estrutura cristalina. Esses íons, organizados de maneira específica dentro do cristal, são responsáveis pela maneira como a luz é absorvida e refletida, conferindo à magnetita sua aparência escura e brilhante (Cabrera *et al.*, 2008).

Além disso, a magnetita é um mineral com propriedades ferromagnéticas, o que significa que, ao ser exposta a um campo magnético externo, como o gerado por um ímã de neodímio, ela adquire magnetismo, conforme demonstrado na Figura 14a. Esse comportamento é típico de materiais que possuem momentos magnéticos alinhados em sua estrutura, tornando-os altamente responsivos a campos magnéticos externos (Ferreira, 2009).

Em contraste, as partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, exibiram colorações distintas, variando entre marrom claro e marrom escuro, respectivamente, conforme ilustrado nas Figuras 13b e 13c. Essas variações de cor estão diretamente relacionadas às mudanças estruturais que ocorrem durante os processos de revestimento e aquecimento. Durante esses processos, interações químicas complexas entre os óxidos presentes promovem modificações nas propriedades ópticas das partículas, resultando em alterações visíveis na cor (Callister, 2011).

Por fim, é evidente que os revestimentos aplicados, juntamente com o tratamento térmico empregado, não comprometeram de maneira significativa as características magnéticas dos compostos sintetizados, preservando suas propriedades essenciais.

5.2 Caracterização da heteroestrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

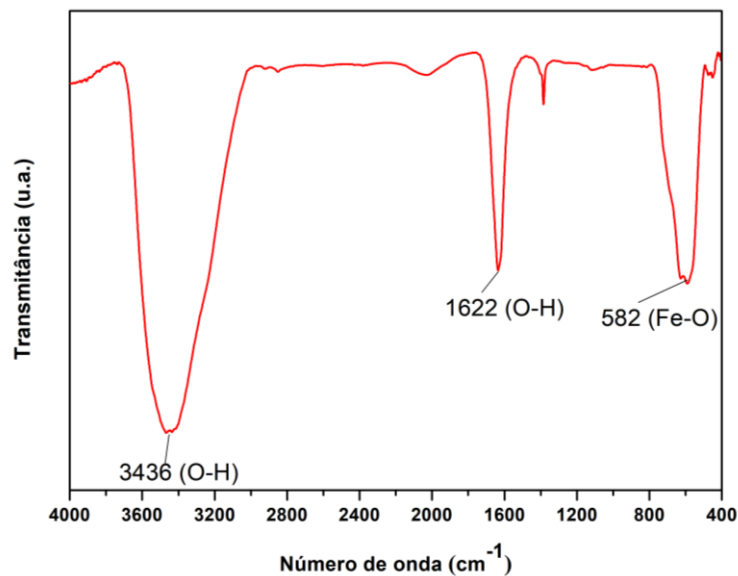
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IVTR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTR) foi utilizada para caracterizar as amostras Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Essa técnica permitiu identificar a presença de grupos funcionais característicos de cada composto. O espectro FTIR da amostra de Fe_3O_4 (Figura 15) apresenta banda em 3436 cm^{-1} que corresponde ao estiramento O-H (Guzzo; Miranda, 2009), que indica a presença de grupos hidroxila adsorvidos na superfície da magnetita,

provavelmente devido à exposição à umidade ou à água residual. A banda em 1622 cm^{-1} está relacionada à vibração angular O-H (Kamakshi, *et al.* 2018), reforçando a presença desses grupos.

A banda localizada em 582 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento Fe-O, característica das ligações entre os íons de ferro (Fe) e oxigênio (O) em estrutura espinélio (Arsalani, 2010; Henriques, 2012). Essa banda confirma a presença do óxido de ferro na amostra, sendo um marcador típico para a identificação.

Figura 15 - Espectro infravermelho para o Fe_3O_4

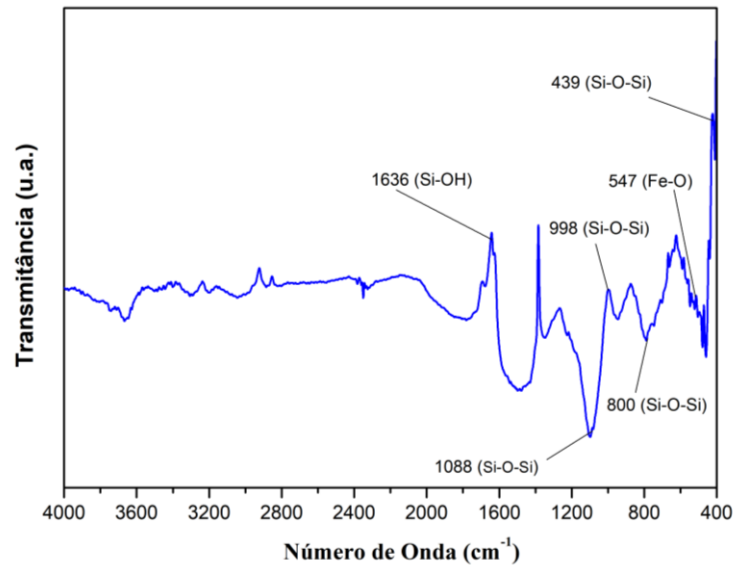


Fonte: Autoria própria (2025)

A Figura 16 corresponde ao espectro da Fe_3O_4 revestida com SiO_2 . As bandas atribuídas à ligação Si-O-Si incluem uma banda em 439 cm^{-1} , relacionado à vibração de flexão, e bandas em 800 cm^{-1} e 998 cm^{-1} correspondem à vibração simétrica de Si-O-Si, enquanto o sinal em 1080 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamentos assimétricos de Si-O-Si (Dewi *et al.*, 2016; Eivazzadeh-Keihan, 2019).

A banda em 547 cm^{-1} confirma a presença da magnetita, correspondente ao estiramento da ligação Fe-O. Além, disso, o pico em torno de 1636 cm^{-1} , pode ser atribuído à vibração de estiramento O-H de Si-OH e à vibração de torção de H-O-H adsorvido na camada de sílica. Esta observação é consistente com os resultados de Safaiee *et al.* (2015), que mencionaram um pico semelhante em 1632 cm^{-1} .

Figura 16 - Espectro infravermelho para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

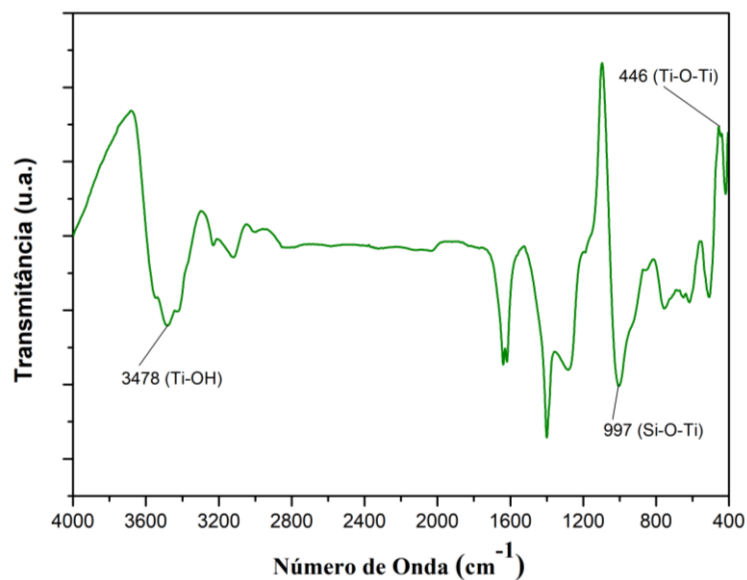


Fonte: Autoria própria (2025)

As análises espectrais da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, revestida TiO_2 (

Figura 17), revelaram uma banda intensa em 446 cm^{-1} , atribuída às vibrações das ligações entre titânio e oxigênio (Ti-O). Essa característica é marcante na fase anatase do TiO_2 , decorrente do alongamento das ligações Ti-O-Ti em ponte (SALAMAT *et al.*, 2017).

Figura 17 - Espectro infravermelho para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$



Fonte: Autoria própria (2025)

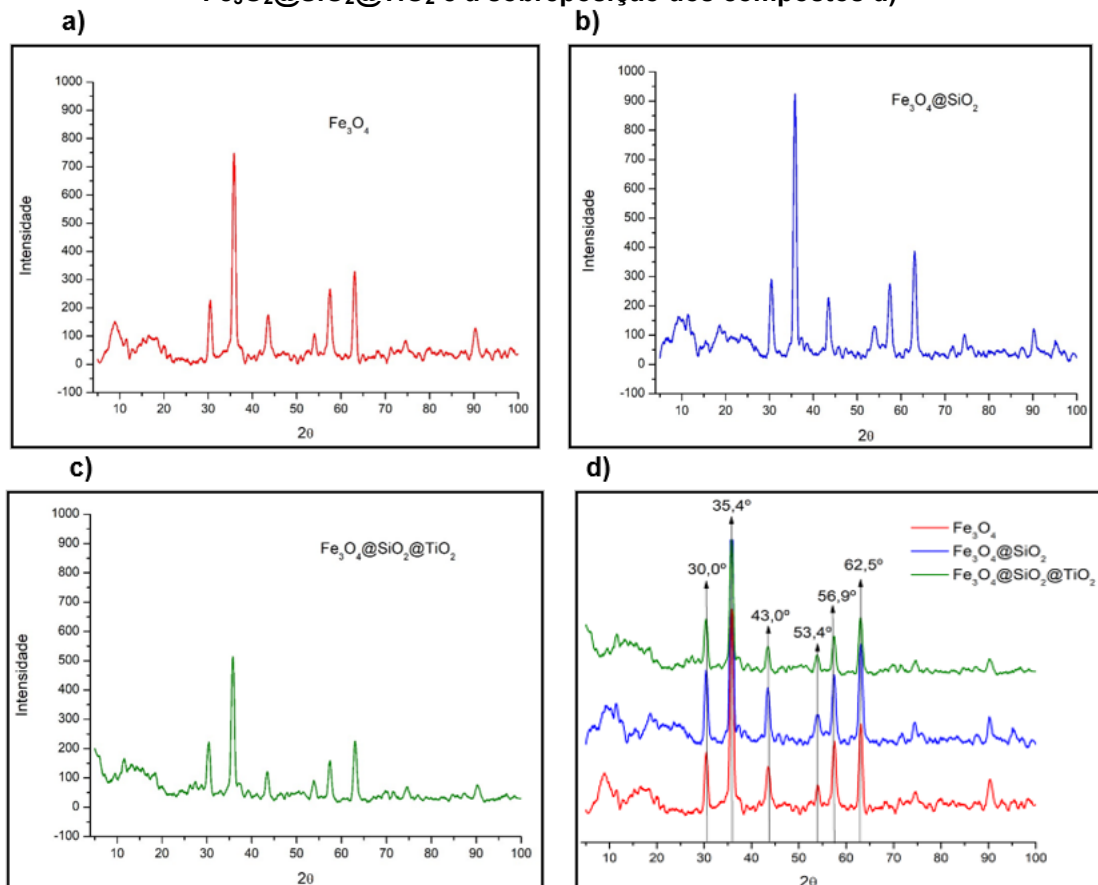
Adicionalmente, foram identificadas bandas na faixa de $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, associadas ao estiramento das ligações O-H, resultantes da adsorção superficial de

água no material, conforme descrito em estudos prévios (Maldonado-Larios *et al.*, 2020; Salamat *et al.*, 2017). Ainda, resultados semelhantes em pesquisas anteriores indicam que a faixa de $950\text{-}997\text{ cm}^{-1}$ está relacionada às vibrações de Si-O-Ti (Jung *et al.*, 2000; Ding *et al.*, 2000).

5.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X foi realizada com o objetivo de quantificar e identificar as diferentes fases presentes na amostra, permitindo uma análise detalhada da composição e da estrutura interna dos materiais (Figura 18).

Figura 18 - Espectros de difração de raio-X para os sólidos Fe_3O_4 a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ b), $\text{Fe}_3\text{O}_2@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e a sobreposição dos compostos d)



Fonte: Autoria própria (2025)

Como mostrado na Figura 17a, a difração de raios-X confirma a formação da estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4), com picos de difração característicos observados nos ângulos de $30,0^\circ$, $35,4^\circ$, $43,0^\circ$, $53,4^\circ$, $56,9^\circ$ e $62,5^\circ$. Esses ângulos

foram comparados com os dados da ficha padrão ICSD nº 01-085-1436, sendo atribuídos aos planos cristalinos (220), (311), (400), (511) e (440) da fase cúbica da magnetita, confirmando a correspondência com a estrutura cristalina do material (Qi *et al.*, 2011).

Na Figura 17b, a análise de DRX da magnetita revestida com SiO₂ revela que os picos de difração apresentam pouca variação em relação à magnetita não revestida. Os difratogramas são bastante semelhantes, sugerindo que o revestimento com SiO₂ exerce um impacto mínimo sobre a estrutura cristalina da magnetita. Isso pode ser explicado pela natureza amorfa do dióxido de silício, que não interfere significativamente na organização cristalina do núcleo de magnetita (Fu *et al.*, 2019). Estudos anteriores, como os de Habila *et al.* (2016) e Deon (2019), observaram resultados semelhantes, reforçando a ideia de que o revestimento de sílica preserva a estrutura cristalina da magnetita, além de adicionar uma camada protetora e funcional ao material.

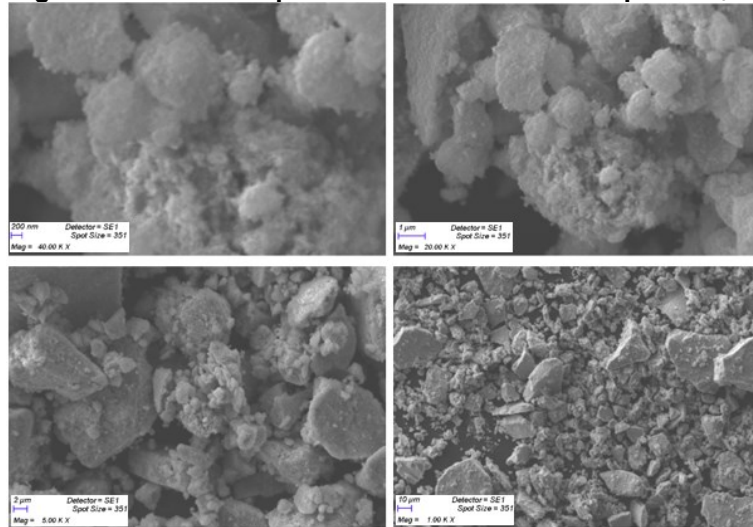
Já na análise do composto revestido com TiO₂ (Figura 17c), observa-se que os picos de difração relacionados ao Fe₃O₄@SiO₂ sofreram uma redução na intensidade após a aplicação da camada de TiO₂. Essa diminuição pode ser atribuída ao efeito protetor das camadas de sílica e titânio, que alteram a intensidade dos picos (Habila *et al.*, 2016). Além disso, para avaliar a presença da fase rutila do TiO₂, eram esperados picos característicos nas posições 27,12°, 35,58°, 43,53° e 53,60°, conforme a ficha ICSD nº 01-076-0324.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica avançada que permite a análise da interação entre um feixe de elétrons e uma amostra, gerando sinais que revelam características como composição e topografia. Quando aplicada a partículas de Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, a MEV proporciona informações detalhadas sobre a superfície, possibilitando a observação de padrões morfológicos e variações de fase através do contraste nas imagens obtidas (Reimer; Kohl, 2008).

Na Figura 19, é possível observar as características morfológicas do Fe₃O₄, evidenciando partículas de diferentes tamanhos, formas irregulares e distribuição aleatória.

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura para Fe_3O_4

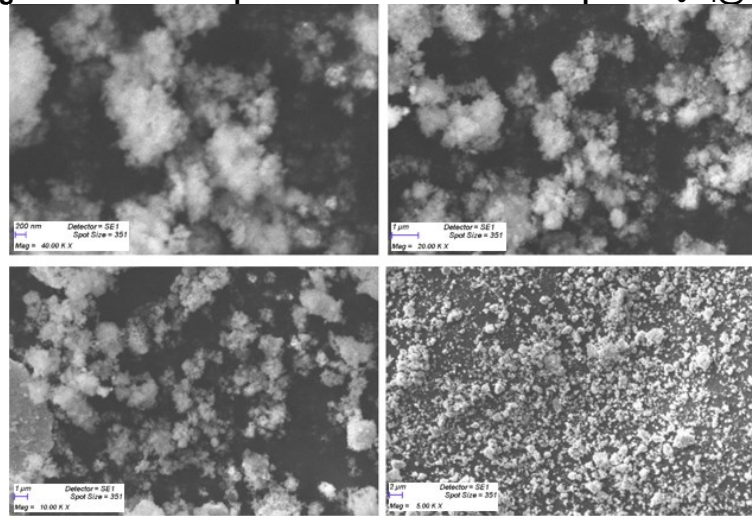


Fonte: Autoria própria (2025)

A análise da morfologia da superfície da magnetita revela, a aglomeração de numerosas partículas ultrafinas. Esse comportamento é prontamente atribuído ao seu reduzido tamanho e às suas propriedades magnéticas intrínsecas. Essas partículas ultrafinas de magnetita, devido à sua alta energia superficial, tendem a formar aglomerados, influenciando diretamente suas características físico-químicas (Caruntu *et al.*, 2004). As partículas de Fe_3O_4 foram revestidas com uma camada de SiO_2 , o que resultou uma modificação substancial e significativa na morfologia superficial observada, como claramente ilustrado na Figura 20.

Os poros da Fe_3O_4 apresentaram uma mudança notável em sua aparência, tornando-se visivelmente mais opacos, enquanto as bordas, que antes exibiam uma estrutura irregular e desordenada, adquiriram um aspecto mais liso e uniforme. Essa transformação na estrutura superficial é atribuída à deposição homogênea da camada de SiO_2 sobre as partículas de magnetita, o que confere à superfície do material novas características, como maior regularidade e estabilidade. Observações similares foram reportadas em estudos anteriores, como os realizados por Deon (2019), Fu *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2012).

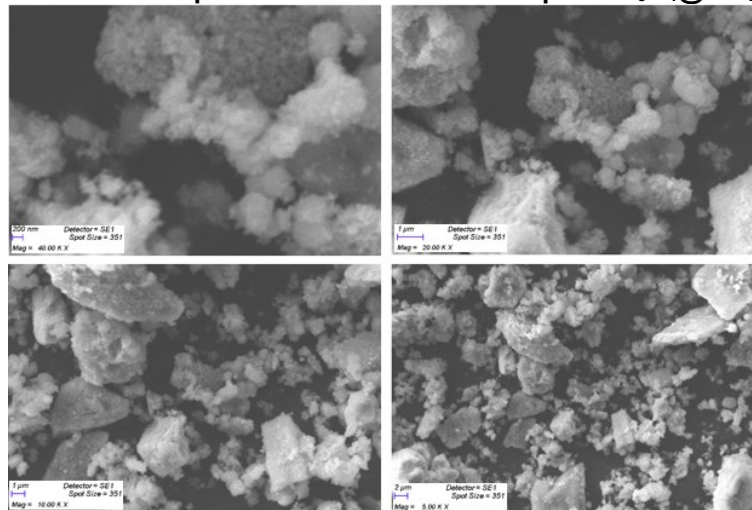
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$



Fonte: Autoria própria (2025)

Posteriormente, o recobrimento com TiO_2 revelou, por meio das micrografias (Figura 21), um aumento substancial na quantidade de partículas presentes, que agora exibem uma morfologia visivelmente irregular e rugosa. Esse incremento na irregularidade morfológica pode ser indicativo de uma interação mais complexa entre as camadas de recobrimento e as partículas de base.

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$



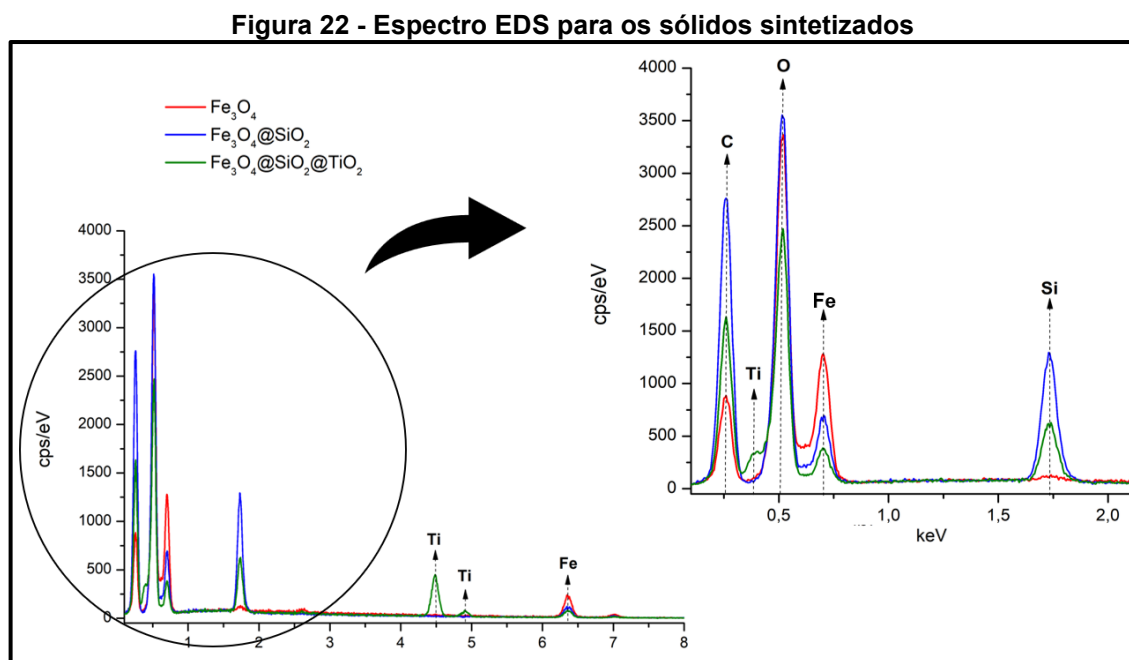
Fonte: Autoria própria (2025)

Esse resultado pode ser diretamente atribuído à elevada reatividade do TiO_2 , que durante o processo de tratamento térmico, atua na promoção da formação de uma camada superficial com características complexas. Essa camada é composta não apenas por estruturas cristalinas bem definidas, mas também por aglomerados de partículas, ambos contribuindo significativamente para o aumento da rugosidade observada na superfície. Esse comportamento reflete a influência do TiO_2 na

modificação da morfologia do material, gerando superfícies mais heterogêneas e com maior potencial de interação (Alzahrani, 2017; Noval *et al.*, 2019).

5.2.4 Composição semiquantitativa via EDS

Para mapear a composição das partículas do tipo *core@shell* e confirmar a presença dos elementos característicos, foi realizada a análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Essa técnica não apenas indica a composição percentual mássico elementar dos materiais, mas também permite visualizar a distribuição espacial dos elementos ao longo da amostra, fornecendo informações detalhadas sobre a uniformidade e a presença de possíveis impurezas ou contaminantes (Fernandes, 2021). Os resultados apresentados na Figura 22 revelam a existência de ferro, oxigênio, carbono, silício e titânio que confirmam a existência de óxido de ferro, óxido de silício e óxido de titânio nos sólidos sintetizados.



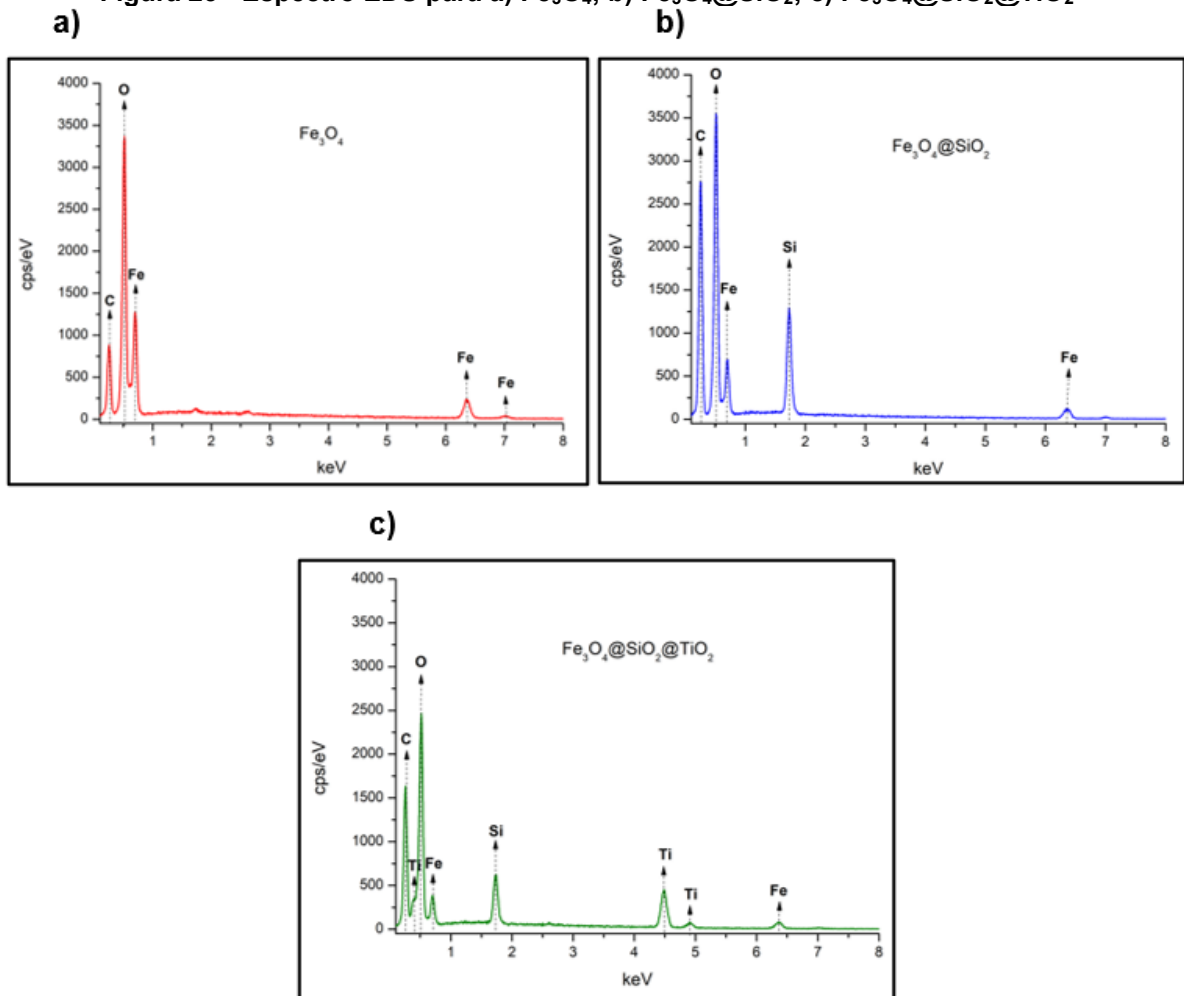
Fonte: Autoria própria (2025)

A partir da Figura 22a, é possível confirmar a presença dos elementos carbono, ferro e oxigênio na magnetita obtida, com composições percentuais de 18,9%, 37,1% e 44,0%, respectivamente.

Após o primeiro revestimento (Figura 22b), que consistiu no recobrimento do núcleo de magnetita com silício, as porcentagens de composição mudaram para 13,3% de ferro, 40,8% de oxigênio, 39,6% de carbono e 6,3% de silício.

Posteriormente com revestimento subsequente com titânio (Figura 22c), houve uma diminuição significativa do teor de ferro para 10,5%. E os demais elementos obtiveram uma composição de 42,5% de oxigênio, 27,8% de carbono, 3,8% de silício e 15,4% de titânio.

Figura 23 - Espectro EDS para a) Fe_3O_4 ; b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

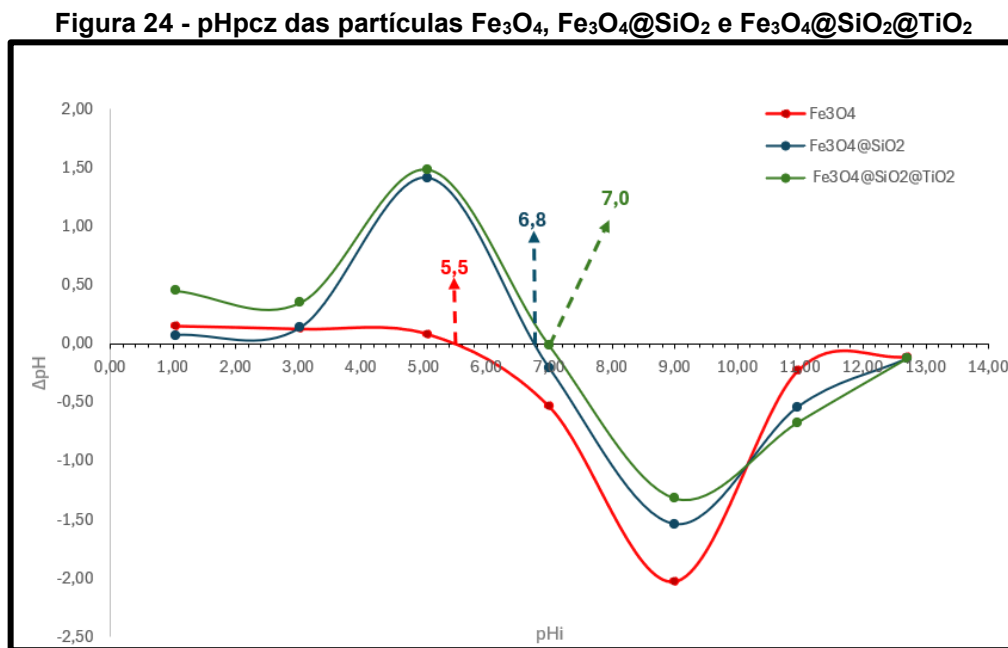


Fonte: Autoria própria (2025)

Com base nas porcentagens apresentadas nos mapas obtidos, pode-se verificar a presença de carbono em todas as etapas, uma vez que, para a análise das amostras, foi utilizada uma fita de carbono. A partir desses mapeamentos, é possível confirmar a síntese das heteropartículas pretendidas neste estudo.

5.2.5 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

A análise de pH_{pcz} foi realizada com a finalidade de investigar as cargas superficiais dos sólidos sintetizados em função do pH. A Figura 24 a seguir representa os valores de pH_{pcz} para a Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, que foram de 5,5, 6,8 e 7,0, respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2025)

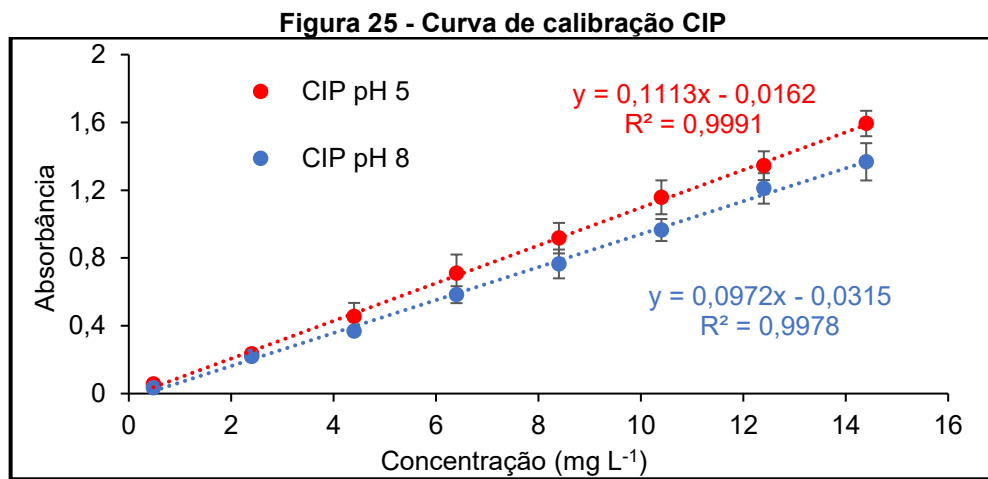
Em pHs abaixo do pH_{pcz} , a superfície do material é carregada positivamente e tende a adsorver ânions (íons negativos). Já em pHs acima do pH_{pcz} , a superfície se torna carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions (íons positivos) (Gomes, 2023).

As interações entre a CIP e os sólidos variam conforme o pH. O Fe_3O_4 adquire carga negativa em pH acima de 5,5, favorecendo a interação com a CIP na forma neutra, presente entre pH 7 e 9. Já o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresenta carga positiva em pH abaixo de 6,8, enquanto a CIP permanece neutra. Acima desse pH, a superfície do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ torna-se negativamente carregada, com a CIP mantendo sua neutralidade entre pH 7 e 8. Por fim, o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ exibe carga negativa em pH superior a 7, o que pode favorecer a interação com a CIP na forma neutra, também entre pH 7 e 8.

Resultados semelhantes de pH_{pcz} para Fe_3O_4 foram observados por Salviano (2014), com valor de 5,8 para magnetita sintética.

5.3 Calibração analítica

Para a determinação da concentração da CIP nas amostras, foi construída uma curva de calibração utilizando soluções padrão nos pH 5 e 8, conforme apresentado na Figura 25.



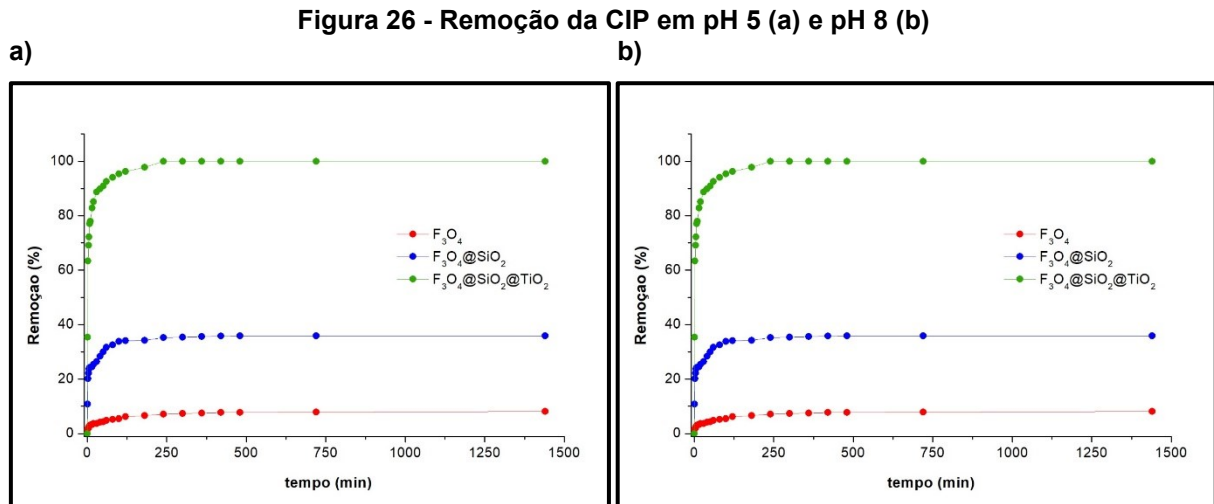
Fonte: Autoria própria (2025)

A absorbância foi medida em função das concentrações ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$) e os dados obtidos foram ajustados a um modelo linear. As curvas de calibração apresentaram boa linearidade, com coeficientes de determinação de 0,9991 e 0,9978, para pH 5 e 8, respectivamente.

5.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada para determinar a velocidade de remoção do contaminante em função do tempo e entender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Para isso, foi realizado o estudo cinético utilizando soluções de CIP (10 mg L^{-1}) ajustadas aos pH 5 e 8, contendo $0,1 \text{ g}$ dos sólidos sintetizados. As amostras foram agitadas a 100 rpm em um intervalo de tempo de 1 a 1440 min , em temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, e a absorbância foi medida no comprimento de onda de

276 nm. Os resultados referentes a porcentagem de remoção do antibiótico estão representados na Figura 26a e 26b.



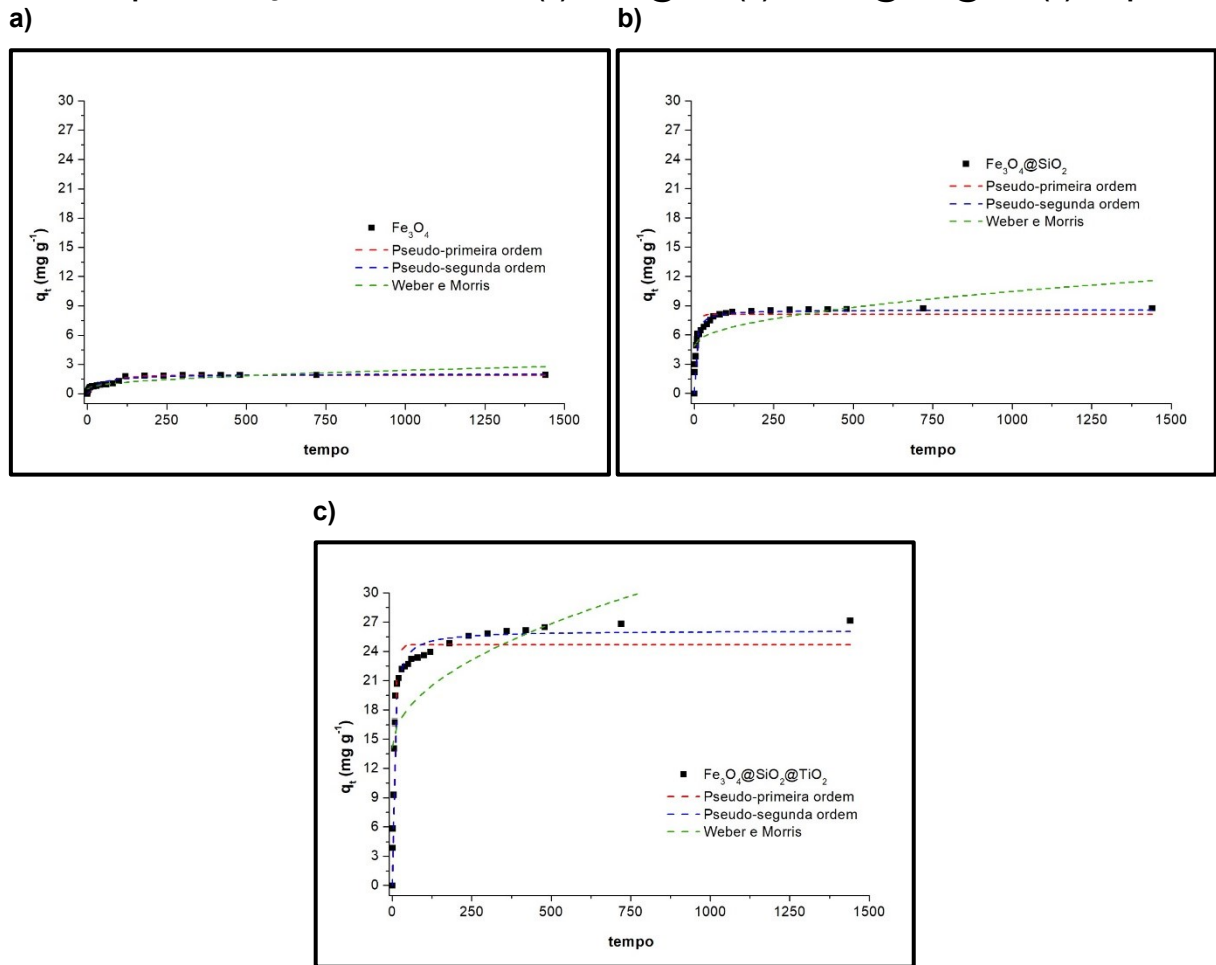
Fonte: Autoria própria (2025)

O $F_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (representado pela cor verde) foi o mais eficiente em ambos os pHs, alcançando quase 100% de remoção em cerca de 150 min. O $F_3O_4@SiO_2$ (cor azul) removeu cerca de 40% em aproximadamente 250 min, enquanto o F_3O_4 (cor vermelha) atingiu apenas 20% após o mesmo tempo. Os resultados foram semelhantes, indicando que o pH não afetou significativamente a eficiência de remoção.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber e Morris foram ajustados aos dados experimentais, conforme representados nas Figuras 27 e Figura 28, para os três materiais estudados. Em ambos os pH, o modelo de pseudo-segunda ordem, indicado pela linha azul tracejada, apresentou o melhor ajuste.

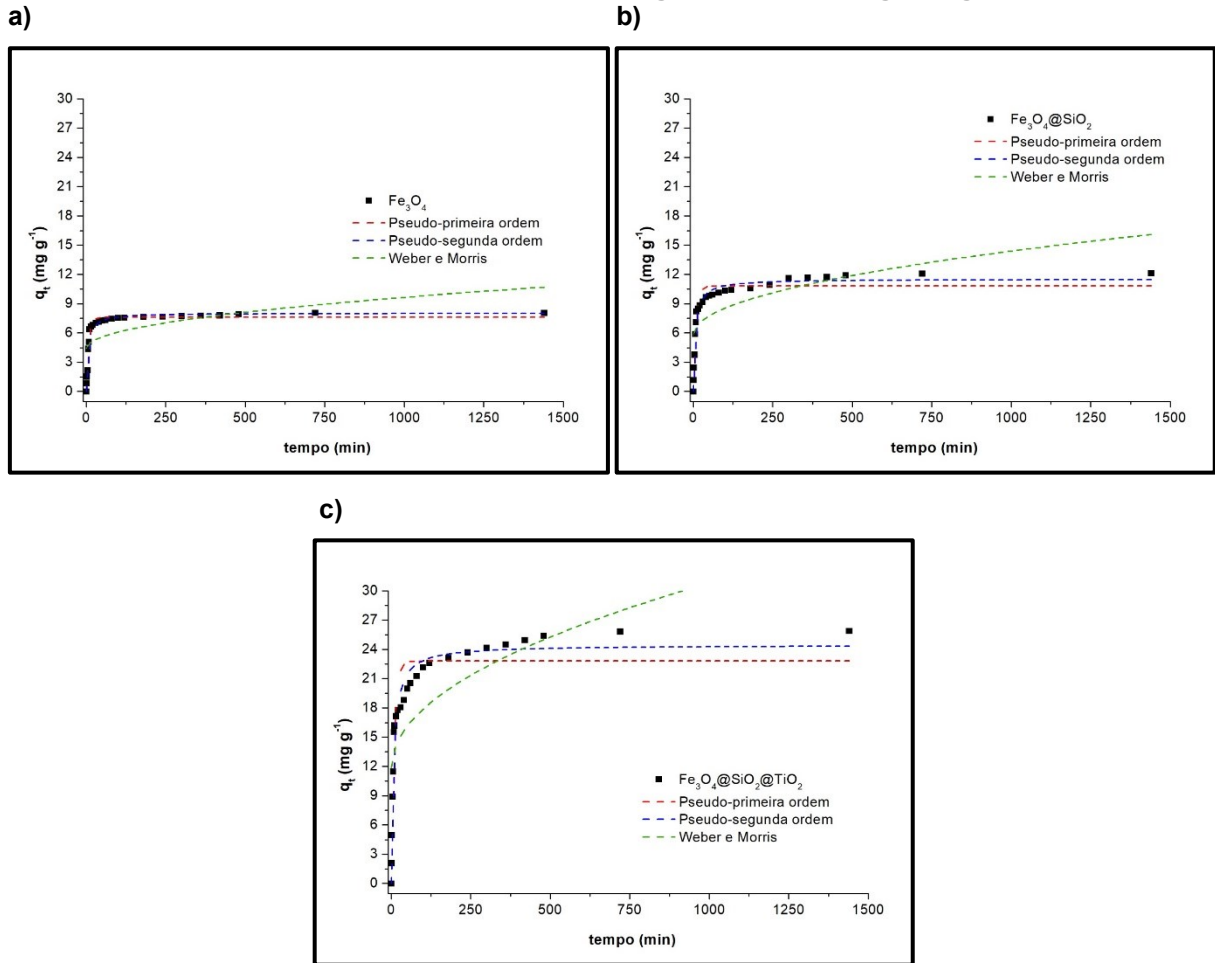
Os resultados indicam que o F_3O_4 (Figura 27a) atingiu uma capacidade de adsorção de aproximadamente 4 mg g^{-1} em 200 min, enquanto o $F_3O_4@SiO_2$ (Figura 27b) registrou cerca de 7 mg g^{-1} , e o $F_3O_4@SiO_2@TiO_2$ atingiu 24 mg g^{-1} , ambos no mesmo período.

Figura 27 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber e Morris para adsorção da CIP em Fe_3O_4 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (c) em pH 5



Para o Fe_3O_4 (Figura 28a), a remoção máxima foi de aproximadamente 7 mg g^{-1} , ocorrendo nos primeiros 100 min. O material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Figura 28b) apresentou uma remoção máxima de cerca de 9 mg g^{-1} no mesmo intervalo de tempo. Já o material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ apresentou o melhor desempenho, com uma remoção máxima de aproximadamente 24 mg g^{-1} em menos de 100 min.

Figura 28 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber e Morris para adsorção da CIP em Fe_3O_4 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (c) em pH 8



Fonte: Autoria Própria (2025)

Corroborando com a análise das figuras, no Quadro 6 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos indicando o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, com base nos valores do coeficiente de determinação (R^2).

O modelo de pseudo-primeira ordem sugere que a adsorção é física, caracterizada por um processo rápido e reversível, em que as moléculas do adsorvato são atraídas ao adsorvente por forças intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals. Em contrapartida, o modelo de pseudo-segunda ordem indica que a adsorção é química, envolvendo interações mais fortes, como ligações químicas decorrentes da troca ou compartilhamento de elétrons. Esse processo tende a ser mais lento e pode não ser totalmente reversível, dependendo da estrutura da superfície do adsorvente e da presença de sítios ativos que facilitam essas interações (Losso, 2022; Rheinheimer, 2016).

Quadro 6 - Parâmetros cinéticos de adsorção da CIP utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Weber e Morris a 35° C

Modelo/Parâmetro		pH 5			pH 8		
		Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂
Pseudo-primeira ordem	q _e (mg g ⁻¹)	1,87±0,08	8,12±0,02	24,71±0,37	7,62±0,09	10,83±0,21	22,81±0,55
	K ₁ (min ⁻¹)	0,02±0,00	0,14±0,01	0,13±0,01	0,13±0,00	0,12±0,01	0,11±0,01
	R ²	0,89	0,92	0,96	0,96	0,95	0,92
Pseudo-segunda ordem	q _e (mg g ⁻¹)	2,02±0,09	8,57±0,09	26,13±0,32	8,04±0,13	11,53±0,16	24,45±0,39
	K ₂ (min ⁻¹)	0,01±0,00	0,03±0,00	0,007±0,000	0,02±0,00	0,01±0,00	0,006±0,000
	R ²	0,92	0,98	0,98	0,97	0,98	0,97
Weber e Morris	kd (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	0,06±0,00	0,18±0,03	0,58±0,13	0,165±0,04	0,27±0,05	0,59±0,11
	C (mg.g ⁻¹)	0,51±0,10	4,87±0,53	14,16±1,76	4,40±0,60	5,85±0,75	11,89±1,55
	R ²	0,74	0,47	0,46	0,37	0,50	0,55

Fonte: Autoria própria (2025)

Os valores de R² não mostraram grandes diferenças entre os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, embora o segundo tenha apresentado um ajuste ligeiramente melhor. No pH 5, os valores de R² para o modelo de pseudo-segunda ordem foram 0,92 para Fe₃O₄, 0,98 para Fe₃O₄@SiO₂ e 0,98 para Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂. Em comparação, os valores para a pseudo-primeira ordem foram 0,89, 0,92 e 0,96, respectivamente. Já no pH 8, os resultados para a pseudo-segunda ordem aumentaram para 0,97, 0,98 e 0,99, enquanto os valores correspondentes para a pseudo-primeira ordem foram 0,95, 0,92 e 0,92.

Esse desempenho superior do modelo de pseudo-segunda ordem é corroborado pelos dados de capacidade de adsorção (q_e). No pH 5, os valores de q_e para a pseudo-primeira ordem foram 1,87 mg·g⁻¹ em Fe₃O₄, 8,12 mg g⁻¹ em Fe₃O₄@SiO₂ e 24,71 mg⁻¹ em Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂. No pH 8, esses valores aumentaram para 7,62 mg g⁻¹, 10,83 mg g⁻¹ e 22,81 mg g⁻¹, respectivamente. Em contraste, para o modelo de pseudo-segunda ordem, os valores de q_e mostraram um aumento consistente, com 2,02 mg g⁻¹, 8,57 mg g⁻¹ e 26,13 mg g⁻¹ no pH 5, e 8,04 mg g⁻¹, 11,53 mg g⁻¹ e 24,45 mg g⁻¹ no pH 8.

Além disso, os valores das constantes de velocidade de adsorção k₂ para o modelo de pseudo-segunda ordem revelaram que, no pH 5, os resultados foram 0,014 g mg⁻¹ min⁻¹ para Fe₃O₄, 0,03 g mg⁻¹ min⁻¹ para Fe₃O₄@SiO₂ e 0,007 g mg⁻¹ min⁻¹ para Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂. No pH 8, esses valores foram 0,02 g mg⁻¹ min⁻¹, 0,01 g mg⁻¹ min⁻¹ e 0,006 g mg⁻¹ min⁻¹, respectivamente. O sólido Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ apresentou

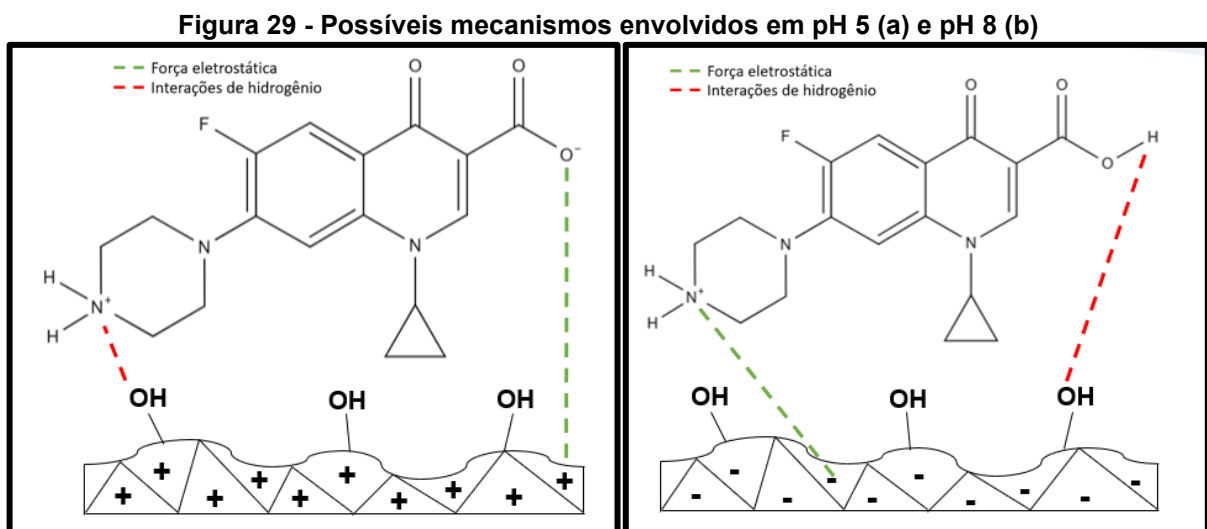
os menores valores, especialmente no pH 8, sugerindo uma taxa de adsorção mais lenta, característica da adsorção química.

Vale ressaltar que, de acordo com os valores de R^2 , o modelo de Weber e Morris não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, indicando que a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante no processo de adsorção.

No trabalho de Gabelica *et al.* (2021), foi realizada a síntese de uma partícula *core@shell* composta por magnetita, silício e titânio, utilizando síntese assistida por micro-ondas para a remoção da CIP da água. O modelo cinético que melhor se ajustou para a adsorção também foi o de pseudo-segunda ordem, com pH mantido em aproximadamente 6,5, apresentando um q_e de 10,72 mg L⁻¹, R^2 de 0,9998 e constante k_2 de 0,107 mg L⁻¹ min⁻¹.

De forma semelhante, no estudo de Esfandiari *et al.* (2020) foi sintetizada uma partícula *core@shell* de Fe₃O₄-TiO₂ (FT) e uma core-multishell de Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ (FST) para a remoção de Pb(II) da água. A cinética de remoção se ajustou melhor aos modelos de pseudo-segunda ordem. Os resultados mostraram uma capacidade de adsorção (q_{eq}) de 14,6 mg g⁻¹, R^2 de 0,99 e constante k_2 de 0,33 mg g⁻¹ min⁻¹.

A alta remoção da CIP tanto em pH 5 como em pH 8 (aproximadamente 100% de remoção em 150 min) pode ser explicado pelos possíveis mecanismos envolvidos na adsorção, como ilustrado na Figura 29.



Fonte: Autoria própria (2025)

Em pH 5 (Figura 29a), a superfície do sólido está carregada positivamente e interage com o polo negativo da CIP em sua forma zwitteriônica, que nesse pH possui

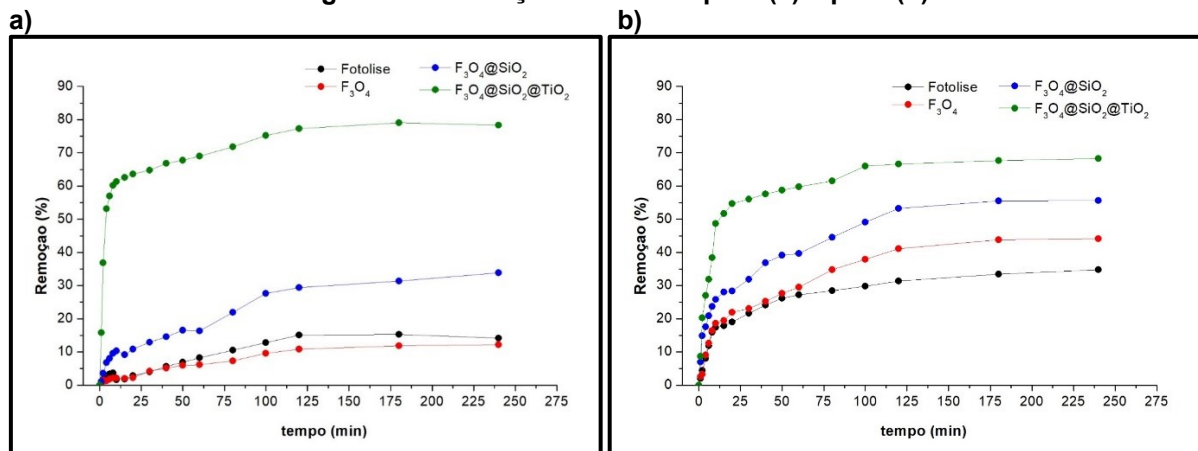
20% de suas moléculas na forma zwitteriônica. Além disso, interações por ligações de hidrogênio também contribuem para a adsorção. Já em pH 8 (Figura 29b), onde aproximadamente 90% da CIP está na forma zwitteriônica, a superfície do sólido, agora carregada negativamente, interage com o polo positivo da molécula, além das interações de hidrogênio. A remoção foi ligeiramente superior em pH 8 devido à maior fração da CIP na forma zwitteriônica, o que favorece essas interações, sugerindo que a adsorção ocorre por múltiplos mecanismos além da atração eletrostática.

5.5 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea consiste na decomposição de compostos orgânicos na presença de um catalisador sólido ativado por luz, podendo ser representada graficamente por modelos que descrevem a geração de radicais livres e a taxa de degradação em função do tempo.

Os resultados do experimento de fotocatalise realizado para a degradação da CIP em pH 5 e pH 8 (Figura 30a e 30b), utilizando apenas radiação UV, demonstraram que a fotólise não foi capaz de promover uma remoção significativa do fármaco. Esses resultados indicam que a radiação UV, sem a presença de um fotocatalisador, tem uma capacidade limitada para degradar, reforçando a necessidade de catalisadores adicionais no processo de fotodegradação.

Figura 30 - Remoção da CIP em pH 5 (a) e pH 8 (b)



Fonte: Autoria própria (2025)

Ao analisar os resultados da Figura 30a, verifica-se que em aproximadamente 50 min de tratamento o emprego do Fe₃O₄ não acarretou em um aumento de eficiência

em relação à fotólise, sugerindo que o material apresenta propriedades fotocatalíticas limitadas, o que não favorece a degradação da CIP. Em contrapartida, o sólido revestido com SiO_2 apresentou um desempenho significativamente superior, alcançando uma degradação de cerca de 35% em aproximadamente 250 min. O resultado mais promissor foi obtido com o composto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ revestido com TiO_2 , que atingiu uma remoção de cerca de 80% do fármaco no mesmo período.

A Figura 30b, que apresenta os resultados em pH 8, mostra que a remoção de CIP aumentou para cerca de 35% com o uso de Fe_3O_4 como catalisador, demonstrando uma melhoria em relação à fotólise, embora a eficiência geral ainda tenha permanecido baixa. O recobrimento do Fe_3O_4 com uma camada de SiO_2 gerou resultados mais expressivos, com uma remoção de aproximadamente 50% após 250 min. Assim como em pH 5, o sistema de maior eficiência foi o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, que alcançou uma remoção de cerca de 70% ao final de 250 min.

O revestimento com TiO_2 demonstrou desempenho superior, devido à sua reconhecida capacidade fotocatalítica, que é eficiente na geração de radicais livres responsáveis pela degradação de compostos orgânicos. A melhora na remoção observada pode estar relacionada ao SiO_2 , que aprimora a adsorção dos radicais reativos e intensifica a interação na interface sólido-líquido, favorecendo a degradação do fármaco. Além disso, o SiO_2 contribui para uma melhor dispersão do catalisador TiO_2 , evitando o contato elétrico direto com o Fe_3O_4 , o que previne a fotodissolução do material e aumenta a área superficial ativa, facilitando o contato com as moléculas de ciprofloxacina (CIP) (Ciccotti, 2014; Lee *et al.*, 2006; Beydoun *et al.*, 2000).

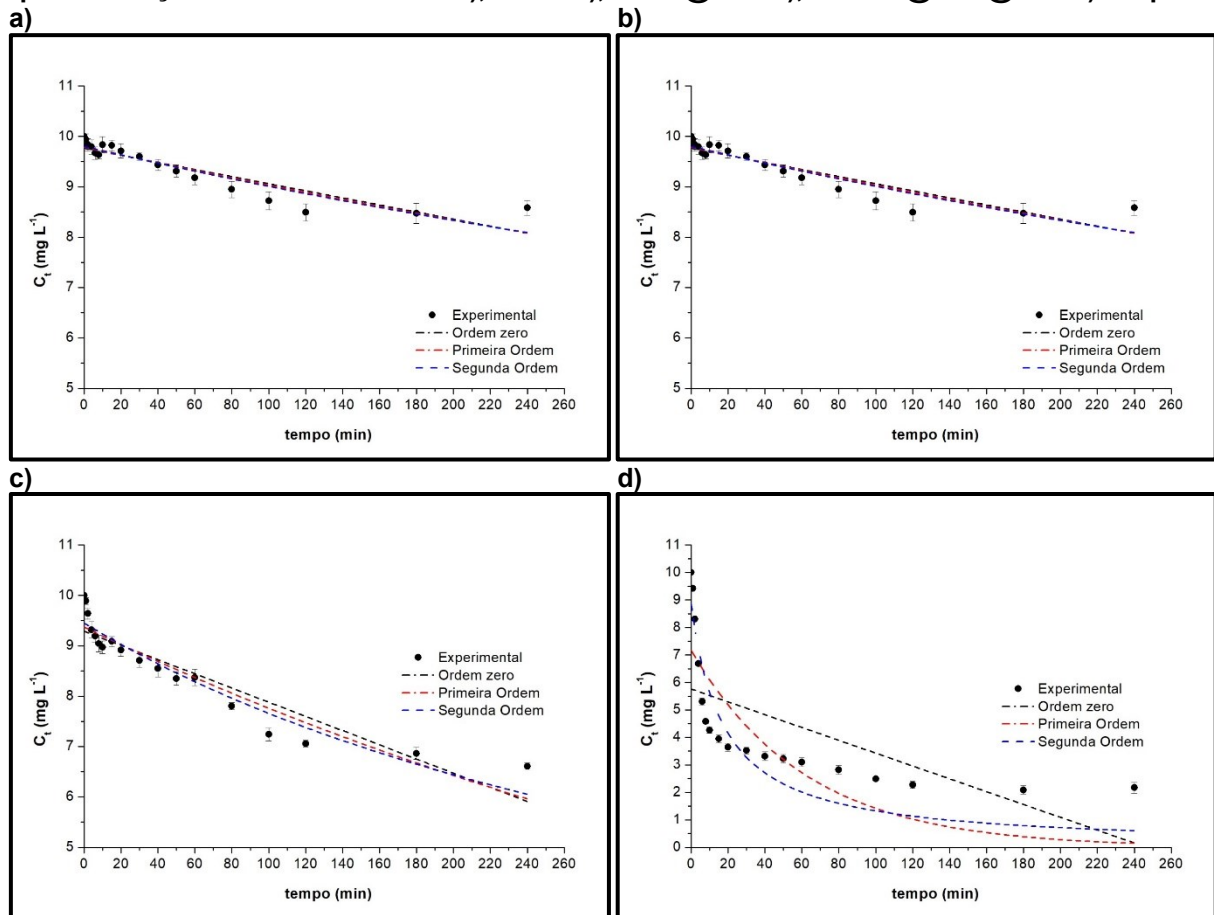
Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador na cinética de fotodegradação, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme ilustrado na Figura 31 e Figura 32.

Com base nos resultados obtidos graficamente, foi possível observar que, tanto na fotólise (Figura 31a) quanto no uso do composto Fe_3O_4 (Figura 31b), a degradação CIP apresentou ocorrer de maneira constante, com a concentração diminuindo de 10 para $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ nos primeiros 120 min. Quanto ao ajuste visual, os três modelos cinéticos foram considerados para descrever o comportamento do processo.

Na Figura 31c, a degradação da CIP foi mais rápida nos primeiros 60 min, com a concentração reduzindo de 10 para $8,5 \text{ mg L}^{-1}$. A análise visual sugere que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor descreveu esse comportamento, em que

a medida que a concentração diminui, observa-se uma desaceleração progressiva da reação.

Figura 31 - Modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção da CIP em Fotólise a), Fe_3O_4 b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ c), e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ d) em pH 5



Fonte: Autoria própria (2025)

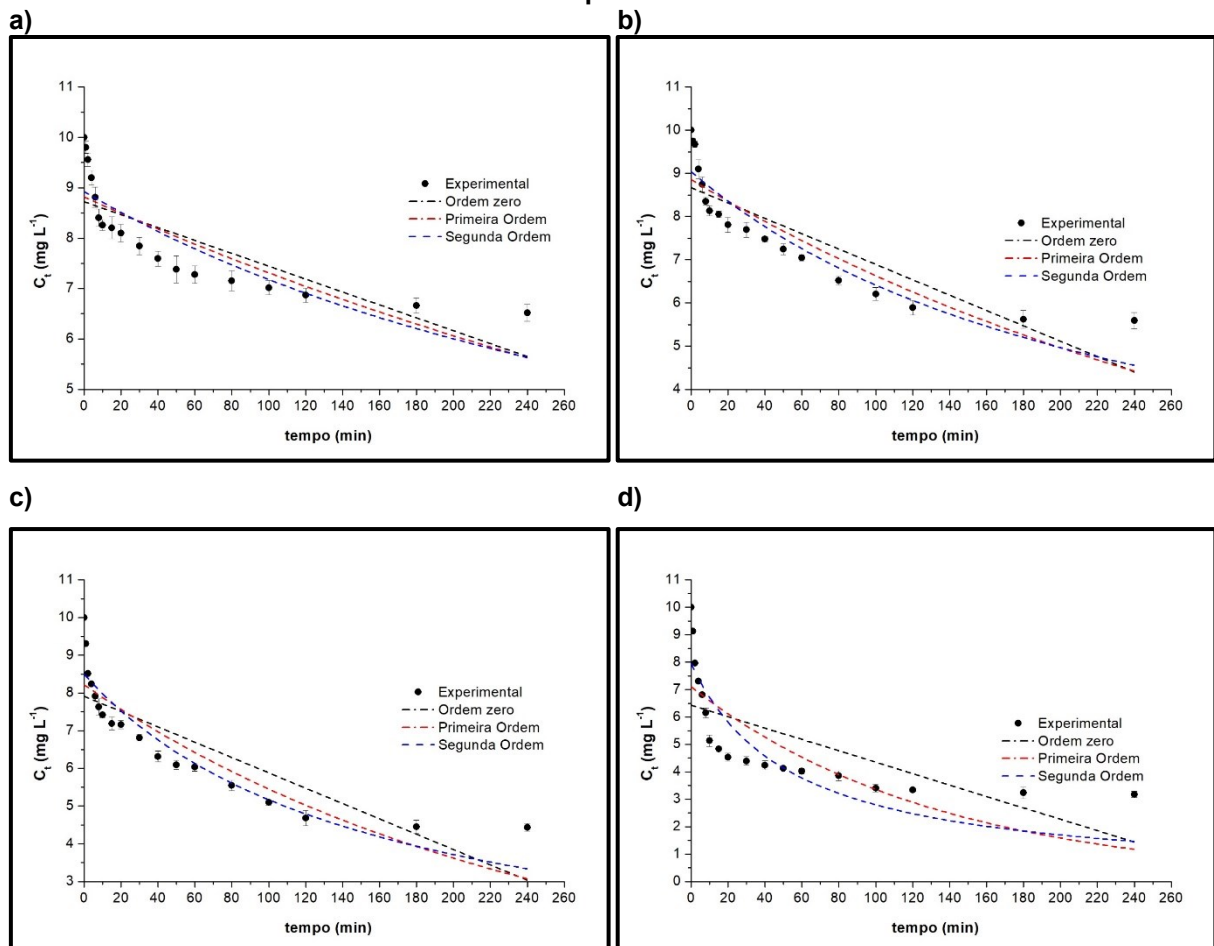
Por fim, na Figura 31d, a degradação da CIP foi ainda mais acentuada nos primeiros 20 min, com a concentração caindo rapidamente de 10 para 3,5 mg L^{-1} , e mantendo o decaimento até 2,5 mg L^{-1} ao final dos 120 min. Esse comportamento está em conformidade com o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual a taxa de degradação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente, resultando em uma degradação muito rápida no início, seguida por uma desaceleração mais evidente conforme a concentração de CIP se reduz.

Em pH 8, assim como em pH 5, tanto na fotólise (Figura 32a) quanto com o uso de Fe_3O_4 (Figura 32b), houve uma redução inicial da concentração de ciprofloxacina de 10 mg L^{-1} para cerca de 8,5 mg L^{-1} nos primeiros 120 min. Visualmente, os três modelos cinéticos (ordem zero, primeira ordem e segunda ordem) apresentaram comportamento similar na diminuição da concentração ao longo do tempo.

Para o adsorvente revestido com SiO_2 (Figura 32c), observou-se uma diminuição de 10 mg L^{-1} para cerca de 7 mg L^{-1} em 120 min. A análise visual indica que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu essa cinética, já que a desaceleração progressiva da reação reflete uma maior precisão na descrição dos dados experimentais.

No caso do revestimento com TiO_2 (Figura 32d), houve uma redução mais pronunciada da concentração de 10 mg L^{-1} para aproximadamente $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ nos primeiros 100 min. O modelo de pseudo-segunda ordem também ajustou-se melhor a esse comportamento, indicando uma maior precisão na representação da cinética de adsorção.

Figura 32 - Modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para fotodegradação da CIP em Fotólise a), Fe_3O_4 b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ c), e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ d) em pH 8



Fonte: Autoria própria (2025)

O Quadro 7 apresenta os parâmetros das isotermas para a CIP, indicando o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, com base nos valores do

coeficiente de determinação (R^2), onde valores mais próximos de 1,0 indicam maior precisão.

Com base nos parâmetros cinéticos apresentados, verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever a remoção de CIP tanto pela fotólise quanto pelos sólidos caracterizados, em pH 5 e pH 8. Os coeficientes de determinação (R^2) para a fotólise foram de 0,85 em pH 5 e 0,71 em pH 8. Para os materiais Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, os valores de R^2 em pH 5 foram de 0,90, 0,92 e 0,80, respectivamente, enquanto em pH 8 foram de 0,85, 0,88 e 0,72.

O modelo também previu as concentrações iniciais (C_0), sendo $9,80 \text{ mg L}^{-1}$ para a fotólise em pH 5 e $8,93 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 8. Para os materiais Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, os valores de C_0 em pH 5 foram estimados em $9,84 \text{ mg L}^{-1}$, $9,45 \text{ mg L}^{-1}$ e $8,84 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, enquanto em pH 8, os valores foram de $9,04 \text{ mg L}^{-1}$, $8,49 \text{ mg L}^{-1}$ e $7,95 \text{ mg L}^{-1}$.

Quadro 7 - Parâmetros cinéticos fotodegradação da CIP utilizando os modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem

pH	Ensaio	Ordem zero			Primeira ordem			Segunda ordem		
		C_0 (mg L^{-1})	k_0 (min^{-1})	R^2	C_0 (mg L^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	C_0 (mg L^{-1})	k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
5	Fotólise	$9,81 \pm 0,08$	$7,0 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	0,81	$9,78 \pm 0,07$	$8,0 \times 10^{-4} \pm 8,0 \times 10^{-5}$	0,83	$9,80 \pm 0,06$	$9,0 \times 10^{-5} \pm 9,0 \times 10^{-6}$	0,85
	Fe_3O_4	$9,82 \pm 0,04$	$6,0 \times 10^{-3} \pm 5,0 \times 10^{-4}$	0,87	$9,83 \pm 0,05$	$6,0 \times 10^{-4} \pm 5,0 \times 10^{-5}$	0,89	$9,84 \pm 0,04$	$7,0 \times 10^{-5} \pm 6,0 \times 10^{-6}$	0,90
	$Fe_3O_4@SiO_2$	$9,28 \pm 0,12$	$1,4 \times 10^{-2} \pm 1,0 \times 10^{-3}$	0,85	$9,37 \pm 0,11$	$1,8 \times 10^{-3} \pm 1,7 \times 10^{-4}$	0,89	$9,45 \pm 0,10$	$2,5 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-5}$	0,92
	$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	$5,76 \pm 0,59$	$2,3 \times 10^{-2} \pm 7,0 \times 10^{-3}$	0,37	$7,17 \pm 0,66$	$1,6 \times 10^{-2} \pm 4,4 \times 10^{-3}$	0,59	$8,84 \pm 0,68$	$6,4 \times 10^{-3} \pm 1,3 \times 10^{-4}$	0,80
8	Fotólise	$8,72 \pm 0,20$	$1,3 \times 10^{-2} \pm 2,4 \times 10^{-3}$	0,62	$8,82 \pm 0,21$	$1,9 \times 10^{-3} \pm 3,4 \times 10^{-4}$	0,66	$8,93 \pm 0,19$	$2,7 \times 10^{-4} \pm 4,7 \times 10^{-5}$	0,71
	Fe_3O_4	$8,67 \pm 0,22$	$1,8 \times 10^{-2} \pm 2,6 \times 10^{-3}$	0,72	$8,85 \pm 0,20$	$2,9 \times 10^{-3} \pm 4,0 \times 10^{-4}$	0,78	$9,04 \pm 0,18$	$4,5 \times 10^{-4} \pm 5,8 \times 10^{-5}$	0,85
	$Fe_3O_4@SiO_2$	$7,92 \pm 0,28$	$2,0 \times 10^{-2} \pm 3,2 \times 10^{-3}$	0,69	$8,21 \pm 0,26$	$4,1 \times 10^{-3} \pm 6,0 \times 10^{-4}$	0,79	$8,49 \pm 0,23$	$7,6 \times 10^{-4} \pm 9,8 \times 10^{-5}$	0,88
	$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	$6,43 \pm 0,48$	$2,1 \times 10^{-2} \pm 5,7 \times 10^{-3}$	0,42	$7,10 \pm 0,51$	$7,5 \times 10^{-3} \pm 1,9 \times 10^{-4}$	0,58	$7,95 \pm 0,51$	$2,3 \times 10^{-3} \pm 5,1 \times 10^{-4}$	0,72

Fonte: Autoria própria (2025)

Quanto à constante cinética (k_2), os valores previstos para a fotólise foram de $9,0 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ em pH 5 e $2,7 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ em pH 8. Para os materiais Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, os valores de k_2 em pH 5 foram de $7,0 \times 10^{-5}$, $2,5 \times 10^{-4}$ e $6,4 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, enquanto em pH 8 foram de $4,5 \times 10^{-4}$, $7,6 \times 10^{-4}$ e $2,3 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho descreveu a síntese e caracterização de heteroestruturas magnéticas à base de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, bem como sua aplicação nos processos de adsorção e fotodegradação do antibiótico ciprofloxacina. A caracterização das partículas, realizada por técnicas como IVTR, DRX, MEV e EDS, confirmou a formação dos materiais com as propriedades magnéticas esperadas. A análise cinética de adsorção e fotodegradação demonstrou que a heteroestrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ apresentou maior eficiência na adsorção da CIP em comparação com os sólidos intermediários, Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, evidenciando a eficácia do revestimento com dióxido de titânio.

Os testes de adsorção revelaram que a heteroestrutura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi capaz de remover aproximadamente 100% do contaminante em cerca de 150 min em ambos os pHs. Nos processos de fotodegradação, o material alcançou um desempenho um pouco menos expressivo, removendo cerca de 80% da ciprofloxacina em pH 5 e 70% em pH 8 após 250 min de irradiação ultravioleta. Esses resultados evidenciam o potencial combinado do material para atuar tanto na adsorção quanto na degradação fotoquímica.

Com base nos resultados obtidos, este estudo reforça a viabilidade de heteroestruturas magnéticas para a descontaminação de águas contendo compostos farmacológicos como a ciprofloxacina. Sugere-se, ainda, que estudos futuros investiguem a aplicação dessas heteroestruturas na remoção de misturas de contaminantes emergentes, avaliando possíveis sinergias ou interferências no processo de degradação. Além disso, em um trabalho de continuidade é viável realizar testes com as luzes do reator apagadas, bem como os estudos das isotermas de equilíbrio, a fim de compreender melhor os mecanismos de adsorção envolvidos, e também realizar uma reação com a presença de moléculas sequestrantes, a fim de identificar os radicais gerados e se os mesmos não são responsáveis pelo processo de fotodegradação.

Testes em larga escala e estudos de ecotoxicidade são essenciais para consolidar o uso desses materiais em sistemas reais de tratamento de águas. Assim, este trabalho não apenas contribui para o avanço da remediação ambiental, mas

também estabelece bases para futuras pesquisas que visem aprimorar e diversificar as aplicações de nanomateriais no combate à poluição hídrica.

REFERÊNCIAS

- ALIMUNNISA, J.; RAVICHANDRAN, K.; MEENA, K. S. Synthesis and characterization of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 281–287, 1 abr. 2017. DOI:10.1016/j.molliq.2017.01.103.
- ALZHRANI, E. Photodegradation of Binary Azo Dyes Using Core-Shell Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Nanospheres. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 95–115, 4 jan. 2017. DOI:10.4236/ajac.2017.81008.
- AMADOR, S. A. S.; AMADOR, S. A. S. **Os 10 antibióticos mais usados**. Disponível em: <https://muysalud.com/pt/medicamentos-pt/antibioticos-mais-usados/>. Acesso em: 17 out. 2023.
- ANDERSSON, D. I. Persistence of antibiotic resistant bacteria. **Current Opinion in Microbiology**, v. 6, n. 5, p. 452–456, 1 out. 2003. DOI: 10.1016/j.mib.2003.09.001.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319–1330, mar. 2003. DOI: 10.1016/s0045-6535(02)00769-5.
- APPELBAUM, P. C.; HUNTER, P. A. The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 16, n. 1, p. 5–15, set. 2000. DOI: 10.1016/s0924-8579(00)00192-8.
- ARAÚJO, K. S. DE *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, jun. 2016. DOI:10.4136/ambi-agua.1862.
- ARSALANI, N.; FATTAHI, H.; NAZARPOOR, M. Synthesis and characterization of PVP-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an MRI contrast agent **eXPRESS Polymer Letters**, v. 4, n. 6, p. 329-338, 2010. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.42.
- ARSAND, Juliana Bazzan et al. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 738, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139781.
- AURÉLIO, M. *et al.* Valorização da água no meio urbano: um desafio possível. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 153-163, jan. 2001.
- AZANU, D. *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. **Science of The Total Environment**, v. 622–623, p. 293–305, 1 maio 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.287.
- AZEVEDO, É, M. *et al.* **O conhecimento científico na Química 2**. [S. l.]: Atena, 2020. 334 p. ISBN 978-65-5706-563-1. DOI:10.22533/at.ed.631202011. Disponível

em: <https://atenaeditora.com.br/catalogo/ebook/o-conhecimento-cientifico-na-quimica-2>. Acesso em: 27 out. 2023.

BABYSZKO, A. *et al.* Synthesis and Characterization of SiO₂/TiO₂ as Photocatalyst on Methylene Blue Degradation. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1372, nov. 2022. DOI:10.3390/catal12111372.

BAEZA, A.; GUILLENA, G.; RAMÓN, D. J. Magnetite and Metal-Impregnated Magnetite Catalysts in Organic Synthesis: A Very Old Concept with New Promising Perspectives. **ChemCatChem**, v. 8, n. 1, p. 49–67, 2016. DOI:10.1002/cctc.201500854.

BALBINO, R. de O. **Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação UV artificial e dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio**. Mestrado em Engenharia Química—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2 mar. 2012.

BEAMUD, S. G.; FERNÁNDEZ, H.; NICHELA, D.; CREGO, M. P.; GONZALEZ-POLO, M.; LATINI, L.; AGUIAR, M. B.; DIBLASI, L.; PAROLO, M. E.; TEMPORETTI, P. Occurrence of pharmaceutical micropollutants in Lake Nahuel Huapi, Argentine Patagonia. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 43, p. 1274–1284, 2024. DOI: 10.1002/etc.5859.

BECK JÚNIOR, W. **Estudo de propriedades eletrônicas e de transporte de nanofios de fosforeno por primeiros princípios**. 2016. Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016. DOI: 10.11606/T.75.2016.tde-08062016-143941.

BEHRAD, F. *et al.* Synthesis and characterization of Fe₃O₄/TiO₂ magnetic and photocatalyst bifunctional core-shell with superparamagnetic performance. **The European Physical Journal Plus**, v. 130, n. 7, p. 144, 23 jul. 2015. DOI:10.1140/epjp/i2015-15144-y.

BERNARDES, A. A. *et al.* Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron. **Química Nova**, v. 34, p. 1343–1348, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000800009.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, ago. 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000400015.

BONGAERTS, G. P.; HOOGKAMP-KORSTANJE, J. A. In vitro activities of BAY Y3118, ciprofloxacin, ofloxacin, and fleroxacin against gram-positive and gram-negative pathogens from respiratory tract and soft tissue infections. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 37, n. 9, p. 2017–2019, set. 1993. DOI: 10.1128/AAC.37.9.2017.

- BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393–1421, 1 set. 2017.
- BORGHI, A. A.; PALMA, M. S. A. Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 1, p. 25–40, mar. 2014. DOI: 10.1590/S1984-82502011000100003.
- BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9754–9823, 8 out. 2014. DOI: 10.1021/cr300230q.
- BOWER, C. K.; DAESCHEL, M. A. Resistance responses of microorganisms in food environments. **International Journal of Food Microbiology**, v. 50, n. 1, p. 33–44, 15 set. 1999. DOI: 10.1016/s0168-1605(99)00075-6.
- CABRERA, L. et al. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3436-3441, 2008.
- CALISTO, V.; ESTEVES, V. I. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1257–1274, nov. 2009. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.021.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. LTC, 2006.
- CARUNTU, D. et al. Synthesis of Variable-Sized Nanocrystals of Fe₃O₄ with High Surface Reactivity. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5527–5534, 1 dez. 2004.
- CARVALHO, C. D. O. et al. Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina usando óxido de zinco em espuma vítrea. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 3, n. 1, p. 13–17, 7 jun. 2017. DOI: 10.15210/rbes.v3i1.10153.
- CASTIGLIONI, S. et al. Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 1, p. 357–363, 1 jan. 2006. DOI: 10.1021/es050991m.
- CERÓN-VIVAS, A.; MESA, G. A. P. Environmental risk assessment of pharmaceutical pollutants in the Oro River Sub-basin (Colombia). **Environmental Research**, v. 252, p. 118951, 2024. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118951.
- CHAVES, B. M. de S. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2018. Documento apresentado ao reconhecimento de graus e diplomas estrangeiros. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10316/80439>. Acesso em: 23 ago. 2024.
- CHAVES, M. de J. S.; BARBOSA, S. C.; PRIMEL, E. G. Emerging contaminants in Brazilian aquatic environment: identifying targets of potential concern based on

occurrence and ecological risk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 67528–67543, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-15245-y.

CHEN, Y. *et al.* Recent progress on the removal of antibiotic pollutants using photocatalytic oxidation process. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 8, p. 1401–1448, 1 jan. 2021. DOI:10.1080/10643389.2020.1859289

CHIAVENATO, Fernanda Frerichs. **Aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para degradação do triclosan**. 2017. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

CHRISTAN, Rhaissa Dayane Carneiro de. **Fotocatálise do antibiótico sulfametoxazol utilizando nitreto de carbono grafítico e quitosana, com avaliação toxicológica**. 2023. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

CICCOTTI, L. **Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatalise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes**. 2014. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/T.46.2014.tde-02102014-080554.

CLARA, M. *et al.* Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4797–4807, nov. 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2005.09.015.

CONLEY, J. M. *et al.* Rapid liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the determination of a broad mixture of pharmaceuticals in surface water. **Journal of Chromatography A**, v. 1185, n. 2, p. 206–215, mar. 2008. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.01.064.

COSTA, A. L. P.; SILVA JUNIOR, A. C. S. Resistência bacteriana aos antibióticos e Saúde Pública: uma breve revisão de literatura. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 7, n. 2, p. 45–57, 23 ago. 2017. DOI:10.18468/estcien.2017v7n2.p45-57.

DAI, Y. *et al.* The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. **Chemosphere**, v. 223, p. 12–27, 1 maio 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.161.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293–346, 1 jan. 2004. DOI: 10.1021/cr030698+.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. Suppl 6, p. 907–938, dez. 1999. Doi: 10.1289/ehp.99107s6907.

- DELORENZO, M. E.; FLEMING, J. Individual and Mixture Effects of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products on the Marine Phytoplankton Species *Dunaliella tertiolecta*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, n. 2, p. 203–210, fev. 2008. DOI:10.1007/s00244-007-9032-2.
- DENG, W. J.; LI, N.; YING, G. G. Antibiotic distribution, risk assessment, and microbial diversity in river water and sediment in Hong Kong. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 40, p. 2191–2203, 2018. DOI: 10.1007/s10653-018-0092-1
- DEON, M. **Sistemas combinados de magnetita e sílica: mobilidade magnética e porosidade elaboradas para bioaplicações**. 2019. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- DEWI, S.H.; SUTANTO, A.; FISLI, A.; WARDIYATI, S. Synthesis and characterization of magnetized photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ by heteroagglomeration method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 739, p. 012113, 2016. DOI: 10.1088/1742-6596/739/1/012113
- DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36–73, jan. 2013. DOI: 10.3390/catal3010036.
- DIAS, M.; MONTEIRO, M. S.; MENEZES, M. F. **Antibióticos e resistência bacteriana: velhas questões, novos desafios**. Cadernos de Otorrinolaringologia, Clínica, Investigação e Inovação, 2010.
- DING, Z.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. Role of the crystallite phase of TiO_2 in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 19, p. 4815–4820, 2000.
- DODOO-ARHIN, D. et al. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. **Heliyon**, v. 4, n. 7, 2018. Artigo e00681. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2018.e00681.
- EIVAZZADEH-KEIHAN, R.; RADINEKIYAN, F.; MALEKI, A.; BANI, M.S.; AZIZI, M.. A new generation of star polymer: magnetic aromatic polyamides with unique microscopic flower morphology and in vitro hyperthermia of cancer therapy. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 319–336, 2020. DOI: 10.1007/s10853-019-04072-w
- ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; CORTÉS-MUÑOZ, J. E.; GONZÁLEZ-HERRERA, A.; CALDERÓN-MÓLGORA, C. G.; DE LOURDES RIVERA-HUERTA, M.; RAMÍREZ-CAMPEROS, E.; MONTELLANO-PALACIOS, L.; GELOVER-SANTIAGO, S. L.; PÉREZ-CASTREJÓN, S.; CARDOSO-VIGUEROS, L.; MARTÍN-DOMÍNGUEZ, A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1172–1182, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.118.
- EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOY, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of The Total Environment**, v. 505, p. 905–926, fev. 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.021.

FENT, K.; WESTON, A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122–159, 10 fev. 2006. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009.

FERNANDES, Í. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas com revestimento duplo de sílica e dióxido de titânio com elevada atividade fotocatalítica para degradação do corante azul de metileno**. 2022. 115 f. Tese (Doutorado em Nanociência e Nanobiotecnologia) — Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Nanociência e Nanobiotecnologia, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2022.

FERREIRA NETO, E. P. **Partículas e aerogéis nanoestruturados de SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂-Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2018. 132 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI: 10.11606/T.75.2019.tde-21082018-100333.

FERREIRA, R. V. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FIGUEIREDO, R. dos S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/4082>. Acesso em: 23 out. 2024.

FIGUEIREDO, R. dos S.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, p. 79–91, 15 abr. 2014. DOI: 10.5902/2236117010662.

FODJO, E. K. et al. Selective synthesis of Fe₃O₄Au_xAg_y nanomaterials and their potential applications in catalysis and nanomedicine. *Chemistry Central Journal*, v. 11, n. 1, p. 58, 24 jun. 2017. DOI: 10.1186/s13065-017-0288-y.

FU, C.; LIU, X.; WANG, Y.; LI, L.; ZHANG, Z. Preparation and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Co/rGO magnetic visible light photocatalyst for water treatment. **Royal Society of Chemistry**, v. 9, n. 35, p. 20256-20265, 2019. DOI:10.1039/C9RA04002A.

FU, J.-R. et al. Synthesis of porous magnetic Fe₃O₄/Fe@ZnO core-shell heterostructure with superior capability for water treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 463–469, 25 nov. 2015. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.08.065.

FUZIKI, Maria Eduarda Kounaris. **Aplicação de catalisador core-shell à redução fotocatalítica de selênio**. 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

GABELICA, I. et al. Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Core-2-Layer-Shell Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin. **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1136, out. 2021. DOI:10.3390/catal11101136.

GALEANO, L. *et al.* Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. **Información tecnológica**, v. 24, n. 5, p. 81–92, 2013. DOI:10.4067/S0718-07642013000500010.

GANAPATHE, L. S. *et al.* Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation. **Magnetochemistry**, v. 6, n. 4, p. 68, dez. 2020. DOI:10.3390/magnetochemistry6040068.

GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 11 abr. 2012. DOI: 10.1021/cr100449n.

GRIBANOV, N. M.; BIBIK, E. E.; BUZUNOV, O. V.; NAUMOV, V. N. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, n. 1-3, p. 7-10, 1990. ISSN 0304-8853. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90005-B](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90005-B). Acesso em: 22 out. 2024

GU, H.; KARTHIKEYAN, K. G.; SIBLEY, S. D.; PEDERSEN, J. A. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1494–1501, 2007. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.08.028.

GU, C.; KARTHIKEYAN, K. G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, p. 9166–9173, 1 dez. 2005. DOI: 10.1021/es051109f.

GUO, Q. *et al.* Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019. DOI:10.1002/adma.201901997.

GUZZO, P. L.; MIRANDA, M.R.; LUZ, A. B.. Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H₂O. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, p. 349-356, 2009.

HABILA, M. A.; ALOTHMAN, Z. A.; EL-TONI, A. M.; LABIS, J. P.; SOYLAK, M. Síntese e aplicação de Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ para fotocatalítica decomposição de matriz orgânica simultaneamente com extração de metais pesados antes da análise por ICP-MS. **Talanta** v. 154, p. 539-547, 2016

HALLING-SØRENSEN, B. *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00354-8.

HALLING-SØRENSEN, B. *et al.* Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 46, n. suppl_1, p. 53–58, ago. 2000. DOI: 10.1093/jac/46.suppl_1.53.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1–2, p. 5–17, 2002. ISSN 0378-4274. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.

HENRIQUES, A.B. Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: Hematita, Goethita e Magnetita. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

HENRY, T. B.; BLACK, M. C. Mixture and single-substance acute toxicity of selective serotonin reuptake inhibitors in *Ceriodaphnia dubia*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1751–1755, 2007. DOI: 10.1897/06-265r.1.

HERRMANN, J.-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, April, 2010, Glasgow UK. v. 216, n. 2, p. 85–93, 15 dez. 2010.

HUND-RINKE, K.; SIMON, M. Ecotoxic Effect of Photocatalytic Active Nanoparticles (TiO₂) on Algae and Daphnids (8 pp). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 4, p. 225–232, 1 jul. 2006. DOI: 10.1065/espr2006.06.311.

IKEHATA, K.; JODEIRI NAGHASHKAR, N.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, n. 6, p. 353–414, 1 dez. 2006. DOI:10.1080/01919510600985937.

INAGAKI, C. S. **Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas dos nanocompósitos SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂/ZnO**. 2014. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014. Disponível em: <https://repositorio.uel.br/handle/123456789/14980>. Acesso em: 23 out. 2024.

Inorganic crystal structure database. Dados calculados a partir do ICSD usando POWD-12++. (1997). Estrutura: FLEET, M.E. *Acta Crystallographica Section B*, v. 38, p. 1718, 1982.

JALLOULI, N. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, Suplemento 2, p. S3640–S3645, 2017. ISSN 1878-5352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.03.014.

JEONG, U. et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33–60, 12 dez. 2006. DOI: 10.1002/adma.200600674.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Partitioning behavior of five pharmaceutical compounds to activated sludge and river sediment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 50, n. 3, p. 297–305, abr. 2006. DOI: 10.1007/s00244-005-1095-3.

JUNG, K. Y.; PARK, S. B. Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene. **Applied Catalysis B**, v. 25, n. 4, p. 249-256, 2000.

JÚNIOR, G.; LUIZ, S. **Remoção de losartana por adsorção em biocarvão ativado das folhas da mandioca (Manihot esculenta Crantz) em meio aquoso**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 30 set. 2019. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/4628>. Acesso em: 23 out. 2024.

KALAM, S. et al. Surfactant adsorption isotherms: a review. **ACS Omega**, v. 6, n. 48, p. 32342–32348, 24 nov. 2021. DOI: 10.1021/acsomega.1c04661.

KAMAKSHI, T.; SUNDARI, G. S.; EROTHU, H.; RAO, T.P.. Synthesis And Characterization Of Graphene Based Iron Oxide (Fe₃O₄) nanocomposites. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 1113-1119, 2018.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSIDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3498–3518, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2008.04.026.

KIVITS, T. et al. Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 988–998, out. 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.06.075.

KOLPIN, D. W. *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 15 mar. 2002. DOI: 10.1021/es011055j.

KUMAR, R. et al. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, p. 100219, 2022. DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100219.

LARINI, **Lourival. Fármacos e medicamentos**. 1. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2009. 408 p.

LEE, W.-C. *et al.* Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Core–Shell Nanosheets Using Zinc-Imidazole Pseudopolymorphs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 33, p. 18353–18361, 26 ago. 2015. DOI: 10.1021/acsmi.5b04217.

LESSER, L. E.; MORA, A.; MOREAU, C.; MAHLKNECHT, J.; HERNÁNDEZ-ANTONIO, A.; RAMÍREZ, A. I.; BARRIOS-PIÑA, H. Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater

irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. **Chemosphere**, v. 198, p. 510–521, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.154.

LIMA, Camila Correa et al. Mecanismo de resistência bacteriana frente aos fármacos: uma revisão. **CuidArte**, v. 11, n. 1, p. 105–113, jan. 2017.

LIMO, M. J. *et al.* Interactions between Metal Oxides and Biomolecules: from Fundamental Understanding to Applications. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 22, p. 11118–11193, 28 nov. 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00660.

LIPINSKI, C. A. *et al.* Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2001. DOI: 10.1016/s0169-409x(00)00129-0.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, abr. 2011. DOI: 10.1007/s00244-010-9550-1.

LOSSO, Roberta Sofia de Alcântara. **Síntese, caracterização e aplicação de óxido de grafeno na adsorção de antibióticos em meio aquoso**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2022.

LOUIE, T. J. Ciprofloxacin: an oral quinolone for the treatment of infections with gram-negative pathogens. Committee on Antimicrobial Agents. Canadian Infectious Disease Society. **CMAJ: Canadian Medical Association Journal**, v. 150, n. 5, p. 669–676, 1 mar. 1994.

LOUREIRO, R. J. *et al.* O uso de antibióticos e as resistências bacterianas: breves notas sobre a sua evolução. **Revista Portuguesa de Saúde Pública**, v. 34, n. 1, p. 77–84, 1 jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rpsp.2015.11.003>.

LIU, X. *et al.* Frontiers in environmental cleanup: recent advances in remediation of emerging pollutants from soil and water. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 16, 2024. DOI: 10.1016/j.hazadv.2024.100461.

MALDONADO-LARIOS, L.; MAYEN-MONDRAGÓN, R.; MARTÍNEZ-OROZCO, R. D.; PÁRAMO-GARCÍA, U.; GALLARDO-RIVAS, N. V.; GARCÍA-ALAMILLA, R. Electrochemically-assisted fabrication of titanium-dioxide/polyaniline nanocomposite films for the electroremediation of congo red in aqueous effluents. **Synthetic Metals**, v. 268, p. 116464, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116464>.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, p. 1434–1446, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012000700026.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. [s.l.] McGraw-Hill, 1993.

MELO, Joelma Ribeiro de. **Fotocatálise heterogênea aplicada à remoção de sulfametoxazol e N4-acetilsulfametoxazol**. 2018. 163 f. Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2018, Maringá, PR. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/6281>. Acesso em: 23 fev. 2022.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009. DOI:10.1590/S0100-40422009000100034.

MENG, A.; ZHANG, L.; CHENG, B.; YU, J. Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, art. 1807660, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>.

MERCANTE, L. A. *et al.* Magnetic properties of nanoscale crystalline maghemite obtained by a new synthetic route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 19, p. 3029–3033, 1 set. 2012. DOI:10.1016/j.jmmm.2012.04.049.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, 11 jul. 2017. DOI:10.21577/0100-4042.20170091.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 614–632, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20180232.

MONTEIRO, M. A.; SPISSO, B. F.; FERREIRA, R. G.; PEREIRA, M. U.; GRUTES, J. V.; DE ANDRADE, B. R.; D'AVILA, L. A. Development and validation of liquid chromatography-tandem mass spectrometry methods for determination of beta-lactams, macrolides, fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in surface and drinking water from Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 801–813, 2018.

MORIN-CRINI, Nadia *et al.* Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 2311–2338, 2022. DOI: 10.1007/s10311-022-01457-w.

MOZAFFARI MAJD, M. *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, 15 mar. 2022. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.151334.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 1 set. 2012. DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.

NANTABA, F.; WASSWA, J.; KYLIN, H.; BOUWMAN, H.; PALM, W.-U.; KÜMMERER, K. Spatial trends and ecotoxic risk assessment of selected pharmaceuticals in

sediments from Lake Victoria, Uganda, East Africa. **Science of The Total Environment**, v. 906, p. 167348, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167348.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 23 ago. 2024.

NASEEM, K. *et al.* Adsorptive removal of heavy metal ions using polystyrene-poly(N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) core/shell gel particles: Adsorption isotherms and kinetic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 522–531, 1 mar. 2019. DOI:10.1016/j.molliq.2018.12.054.

NERIS, Alex de Meireles. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

NIETO-JUÁREZ, J. I.; TORRES-PALMA, R. A.; BOTERO-COY, A. M.; HERNÁNDEZ, F. Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru. **Environment International**, v. 155, p. 106674, 2021. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106674.

NGUYEN, F. *et al.* Tetracycline antibiotics and resistance mechanisms. **Biological Chemistry**, v. 395, n. 5, p. 559–575, 1 maio 2014. DOI: 10.1515/hsz-2013-0292.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69–72, fev. 1998. DOI:10.1590/S0100-40421998000100011

NOVAL, V. E.; CARRIAZO, J. G. Fe₃O₄-TiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂ Core-shell Powders Synthesized from Industrially Processed Magnetite (Fe₃O₄) Microparticles. **Materials Research**, v. 22, n. 3, p. e20180660, 2019. DOI:10.1590/1980-5373-mr-2018-0660.

OLIVEIRA, Helena Augusta Lisboa de. **Nanoadsorventes magnéticos core@shell para remoção de espécies de As(V) e corante RBBR de soluções aquosas: Síntese, Caracterização e Aplicação**. 2021. 123 f. Tese (Doutorado em Tecnologias Química e Biológica) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2021.

OSAWA, Rodrigo. **Degradação de contaminantes emergentes: um estudo por espectrometria de massa e outras técnicas analíticas**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Lisboa, 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10451/42660>. Acesso em: 23 out. 2024.

PEIRIS, S. *et al.* Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 5, p. 738–769, 2021. DOI:10.1002/jccs.202000465.

POORSHARBAF GHAVI, F.; RAOUF, F.; DADVAND KOOHI, A. A Review on Diclofenac Removal from Aqueous Solution, Emphasizing on Adsorption Method.

Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, v. 39, n. 1, p. 141–154, 1 fev. 2020. DOI:10.30492/ijcce.2020.33337.

PORTUGAL, I. *et al.* Dynamic and Equilibrium Adsorption Experiments. **Journal of Chemical Education**, v. 82, n. 6, p. 919, 1 jun. 2005. DOI:10.1021/ed082p919

PURDOM, C. E. *et al.* Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. **Chemistry and Ecology**, v. 8, n. 4, p. 275–285, 1 jan. 1994. DOI: 10.1080/02757549408038554.

QI, H.; YAN, B.; LU, W.; LI, C.; YANG, Y. A Non-Alkoxide Sol-Gel Method for the Preparation of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. **Ingenta Connect**, v. 7, n. 3, p. 381388, 2011.

QU, J.; LIU, G.; WANG, Y.; HONG, R. Preparation of Fe₃O₄–chitosan nanoparticles used for hyperthermia. *Advanced Powder Technology*, v. 21, n. 4, p. 461–467, 2010.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 831–841, fev. 2009. DOI:10.1016/j.watres.2008.11.043.

RADLOFF, C.; HALAS, N. J. Plasmonic Properties of Concentric Nanoshells. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1323–1327, 14 jul. 2004. DOI:10.1021/nl049597x.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P.-L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124413, 5 maio 2021. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124413.

REIMER, L., KOHL, H., **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation**, Springer, 5^a Ed., 2008.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. [s.l.] PWS Publishing Company, 1996.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546–582, 5 jan. 2016. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04493.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2 jan. 2018. DOI:10.1021/acs.analchem.7b04577.

ROCHA, D. P. *et al.* Coordenação de metais e antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana. **Química Nova**, v. 34, p. 111–118, 2011. DOI:10.1590/S0100-40422011000100022.

ROCHA, O. R. S. DA *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, p. 1369–1374, 2012. DOI:10.1590/S0100-40422012000700016.

RODRIGUES, G. D. **Produção de catalisadores à base de cobalto oriundo de baterias exauridas para aplicação fotocatalítica**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [s.l.], 5 jul. 2019.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.106.

ROMEIRO, Andreia Isabel da Costa. **Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água**. 2019. Tese de doutorado (Doutorado em Química) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 18 abr. 2019.

ROSENFELD, Paul E.; FENG, Lydia G.H. Emerging Contaminants. In: ROSENFELD, Paul E.; FENG, Lydia G.H. (org.). **Risks of Hazardous Wastes**. Oxford: William Andrew Publishing, 2011. p. 215-222. ISBN 9781437778427. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7842-7.00016-7.

RUTHVEN, D. M. Past Progress and Future Challenges in Adsorption Research. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 7, p. 2127–2131, 1 jul. 2000. DOI:10.1021/ie000060d.

SAFAIEE, F.; ALIKHANI, M. Y.; JAHANSHAHI, M. E. Investigation of the effect of silica on the stabilization of emulsions. **RSC Advances**, v. 5, n. 86, p. 69934-69939, 2015. DOI: 10.1039/c5ra18723k

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787–798, abr. 1997. DOI: 10.1016/S0043-1354(96)00373-9 .

SAHARAN, P. *et al.* Removal of Water Contaminants by Iron Oxide Nanomaterials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 627–643, 1 jan. 2014. DOI:10.1166/jnn.2014.9053.

SANDERSON, H. *et al.* Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 2, p. 158–183, abr. 2004. DOI:10.1016/j.yrtph.2003.12.006.

SANTOS, L. H. M. L. M. *et al.* Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 45–95, mar. 2010. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.

SALAMAT, S.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Synthesis of magnetic core–shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. **RSC Advances**, v. 7, p. 19391-19405, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7RA01238A>.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, M. D. C. E. **Fotocatalisadores Nanoestruturados com Dióxido de Titânio Dopado: Eficiência de Degradação de Fármacos sob Luz Solar**. Anais... Em: **Fotocatalisadores Nanoestruturados com Dióxido de Titânio Dopado: Eficiência de Degradação de Fármacos sob Luz Solar**. 21 out. 2021. Disponível em: <https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/97946>. Acesso em: 11 out. 2023.

SODRÉ, Fernando Fabríz. **Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: uma questão de saúde pública**. Artigos Temáticos do AQQUA, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2012.

SOFRONOV, Dmitry; RUCKI, Mirosław; DEMIDOV, Oleksii; DOROSHENKO, Andrii; SOFRONOVA, Elena; SHAPOSHNYK, Anna.; KAPUSTNIK, Oleksii; MATEYCHENKO, Pavel.; KUCHARCZYK, Wojciech Formation of TiO₂ particles during thermal decomposition of Ti(NO₃)₄, TiOF₂ and TiOSO₄. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, 2020, p. 12201-12212. DOI: 10.1016/J.JMRT.2020.08.115.

SONG, X. *et al.* Synthesis of magnetic nanocomposite Fe₃O₄@ZIF-8@ZIF-67 and removal of tetracycline in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 23, p. 35204–35216, 1 maio 2022. DOI:10.1007/s11356-021-18042-9.

SOUZA, Ariádine Reder Custodio de. **Ciprofloxacina hidróclorido remoção em solução por eletrocoagulação**. 2016. 139 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

STACKELBERG, P. E. *et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of The Total Environment**, v. 329, n. 1–3, p. 99–113, ago. 2004. DOI:10.1016/j.scitotenv.2004.03.01.

STAN, M. *et al.* Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 357–372, abr. 2017. DOI:10.1016/j.psep.2017.03.003.

STEFAN, M. *et al.* Synthesis and characterization of Fe₃O₄–TiO₂ core-shell nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 11, p. 114312, 18 set. 2014. DOI:10.1063/1.4896070.

STUMPF, M. *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, jan. 1999. DOI: 10.1016/s0048-9697(98)00339-8.

SUBEDI, B.; KANNAN, K. Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New

York State, USA. **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 273–280, maio 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.098.

SUGIYAMA, K.; TAKEUCHI, Y. Estrutura calculada a partir do ICSD usando POWD-12++. *Z. Kristallogr.*, v. 194, p. 305, 1991.

TAHERI-LEDARI, R. *et al.* A diselenobis-functionalized magnetic catalyst based on iron oxide/silica nanoparticles suggested for amidation reactions. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 14865, 1 set. 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-19030-w.

TAMBOSI, J. L.. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TANG, H. *et al.* Engineering of a Monodisperse Core–Shell Magnetic Ti–O–Si Oxidation Nanocatalyst. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 1587–1590, 1 mar. 2008. DOI: 10.1021/la702489s.

TEIXEIRA, Alysson Ribeiro; FIGUEIREDO, Ana Flávia Costa; FRANÇA, Rafaela Ferreira. **Resistência bacteriana relacionada ao uso indiscriminado de antibióticos**. **Revista Saúde em Foco**, n. 11, p. 853, 2019.

THAI, T.; SALISBURY, B. H.; ZITO, P. M. Ciprofloxacina. Em: **StatPearls**. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2023.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

TORRES-LUNA, J. A.; CARRIAZO, J. G.; SANABRIA, N. R. Delaminated montmorillonite with iron(III)-TiO₂ species as a photocatalyst for removal of a textile azo-dye from aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 37, n. 11, p. 1346–1356, 2 jun. 2016. DOI: 10.1080/09593330.2015.1114031.

URBAN-CHMIEL, Renata; MAREK, Agnieszka; STEPIEŃ-PYSŃIAK, Dagmara; WIECZOREK, Kinga; DEC, Marta; NOWACZEK, Anna; OSEK, Jacek. Antibiotic resistance in bacteria—A review. **Antibiotics**, v. 11, n. 1079, 2022. DOI: 10.3390/antibiotics11081079.

VAN CAEKENBERGHE, D. L.; PATTYN, S. R. In vitro activity of ciprofloxacina compared with those of other new fluorinated piperazinyl-substituted quinoline derivatives. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 25, n. 4, p. 518–521, abr. 1984. Doi: 10.1128/aac.25.4.518.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. **Science of The Total Environment**, v. 429, p. 123–155, jul. 2012. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.

VILCA, F. Z.; GALARZA, N. C.; TEJEDO, J. R.; CUBA, W. A. Z.; QUIRÓZ, C. N. C.; TORNISIELO, V. L. Occurrence of residues of veterinary antibiotics in water, sediment and trout tissue (*Oncorhynchus mykiss*) in the southern area of Lake Titicaca, Peru. **Journal of Great Lakes Research**, v. 47, p. 1219–1227, 2021. DOI: 10.1016/j.jglr.2021.04.012.

VILARRASA-GARCIA, E. et al. CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p. 172-183, 2015. ISSN 1387-1811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.08.032.

VULAVA, V. M. et al. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 1063–1070, 15 set. 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.132.

WANG, Z.; SHEN, L.; ZHU, S. Synthesis of Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, n. 1, p. 202519, 2012.

WEI, Yaqing; TOKINA, M.; BENDERSKII, A.; ZHOU, Zhaohui; LONG, R.; PREZHDO, O. Quantum dynamics origin of high photocatalytic activity of mixed-phase anatase/rutile TiO₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 153, n. 4, 2020. DOI: 10.1063/5.0014179.

WIENCH, K. et al. Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 76, n. 10, p. 1356–1365, 1 set. 2009. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.06.025.

XU, X. et al. Degradation of Glyphosate in Soil Photocatalyzed by Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ under Solar Light. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 4, p. 1258–1270, abr. 2011. DOI: 10.3390/ijerph8041258.

YADAV, S. et al. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 3, p. 2942–2957, 1 jan. 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0596-8.

YAN, C. et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 175, p. 22–29, abr. 2013. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.12.008.

YANG, B. et al. Synergy effect between tetracycline and Cr(VI) on combined pollution systems driving biochar-templated Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂/g-C₃N₄ composites for enhanced removal of pollutants. **Biochar**, v. 5, n. 1, p. 1, 3 jan. 2023a. DOI:10.1007/s42773-022-00197-4.

YANG, Jinyue et al. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. **Nanomaterials (Basel)**, v. 9, n. 3, p. 424, 2019. DOI: 10.3390/nano9030424.

YANG, Y. *et al.* Highly stable core-shell structured SiO₂@C-Ag composites for organic contaminants degradation and antibacterial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 665, p. 131263, 20 maio 2023b.

YU, J. *et al.* The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 18, p. 1745–1748, 1 set. 2001. DOI:10.1023/A:1012458411717.

ZHOU, Y. *et al.* Core-shell catalysts for the elimination of organic contaminants in aqueous solution: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, p. 140604, 1 jan. 2023. DOI:10.1016/j.cej.2022.140604.

ZHU, Y. *et al.* Effect of phosphate on the adsorption of antibiotics onto iron oxide minerals: Comparison between tetracycline and ciprofloxacin. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, p. 111345, dez. 2020. DOI:10.1016/j.ecoenv.2020.111345.

ZOMER, Milena Laurindo; MARQUES, Carolina Resmini Melo; CAMPOS, Débora De Pellegrin; MELO, Aline Resmini. Utilização do bagaço de laranja e da cinza da casca de arroz como adsorventes de efluente têxtil. **Revista UNISATC**, v. 14, n. 1, 2022.

ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2760–2770, abr. 2009. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.030.