

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RÚBIA MARTINS BERNARDES RAMOS

SÍNTESE VERDE DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS USANDO  
CASCA DE ABÓBORA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE  
CATALÍTICA NA FOTODEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS

CURITIBA

2023

RÚBIA MARTINS BERNARDES RAMOS

SÍNTESE VERDE DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS USANDO  
CASCA DE ABÓBORA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE  
CATALÍTICA NA FOTODEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tirzhá Lins Porto Dantas  
Coorientador: Prof. Dr. Evandro Roberto Alves

CURITIBA  
2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Ramos, Rúbia Martins Bernardes

Síntese verde de fotocatalisadores nanoestruturados usando casca de abóbora: caracterização e estudo da atividade catalítica na fotodegradação de antibióticos / Rúbia Martins Bernardes Ramos. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Tirzhá Lins Porto Dantas  
Coorientador: Evandro Roberto Alves

1. Fotocatálise. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Nanocompósitos (Materiais). 4. Amoxicilina. 5. Oxidação. 6. Abóbora. 7. Antibióticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Dantas, Tirzhá Lins Porto. IV. Alves, Evandro Roberto. V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS - 40001016019P6

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RÚBIA MARTINS BERNARDES RAMOS** intitulada: **SÍNTESE VERDE DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS USANDO CASCA DE ABÓBORA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA FOTODEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS**, sob orientação da Profa. Dra. TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Setembro de 2023

Assinatura Eletrônica  
27/09/2023 15:03:08.0  
TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
06/10/2023 17:00:36.0  
VIVIAN STUMPF MADEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA)

Assinatura Eletrônica  
27/09/2023 18:07:27.0  
ALEXILDA OLIVEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA)

Assinatura Eletrônica  
26/09/2023 14:21:15.0  
IVANILDO JOSÉ DA SILVA JR  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ)

Assinatura Eletrônica  
03/10/2023 16:06:40.0  
FABIANE OLIVEIRA FARIAS  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho à minha mãe Silvana Messias Bernardes, que me deu todas as forças necessárias para iniciar, continuar e finalizar este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus, pela oportunidade de viver.

À minha mãe Silvana, ao meu pai Rubens e à minha irmã Bruna.

Ao meu companheiro Pablo.

Ao meu padrasto Marcelo, minhas irmãs e irmão do coração Mariana, Marcella e João Pedro.

À minha orientadora Dra. Tirzhá.

Ao meu coorientador Dr. Evandro.

Aos meus amigos Ana Paula, Giovanna, Vivas, Helô, Geisla, Ingrid, Luana, Rodolfo, Yann, Ivisson, Danilo, Thainnane, Gabi, Deo,

À Tia Regina e o Juarez.

À minha IC Carol.

À minha família.

A vida é difícil, bem o sei. Compõe-se de mil nadas, que são picadas de alfinetes, mas que acabam por ferir. Se, porém, atentarmos nos deveres que nos são impostos, nas consolações e compensações que, por outro lado, recebemos, havemos de reconhecer que são as bênçãos muito mais numerosas do que as dores. O fardo parece menos pesado, quando se olha para o alto, do que quando se curva para a terra a frente.  
Coragem, amigos! – Um Espírito amigo. (Havre, 1862.)

O Evangelho Segundo o Espiritismo – Allan Kardec

## RESUMO

A síntese verde de fotocatalisadores nanoestruturados é uma abordagem inovadora, que se destaca pela utilização de métodos sustentáveis e ambientalmente conscientes na fabricação desses materiais. Nesse contexto, nanopartículas com propriedades fotocatalíticas são sintetizadas empregando fontes naturais, extratos de plantas ou outros agentes biodegradáveis como precursores. Essa metodologia, além de reduzir o impacto ambiental associado a processos tradicionais, resulta em fotocatalisadores com potencialidades específicas. O extrato da casca de abóbora *Tetsukabuto* foi utilizado neste estudo para sintetizar nanopartículas de ferro, cobre, magnésio e titânio. Essas nanopartículas foram caracterizadas e utilizadas como fotocatalisadores. As técnicas de caracterização foram: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR), Termogravimetria (TGA), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia Raman. A área superficial dos nanomateriais foi determinada por BET. Os fotonanocatalisadores foram utilizados na adsorção e fotodegradação de molécula do antibiótico amoxicilina. A fotocatalise apresentou degradação máxima de aproximadamente 80% em 300 minutos de tratamento para FNFe2 (1 g L<sup>-1</sup>), 58% em 60 minutos de tratamento para FNFe1 (2,5 g L<sup>-1</sup>) e 28% para FNTi (1 g L<sup>-1</sup>) em 60 minutos. A energia requerida para fotodegradação de amoxicilina em cada sistema foi de 238,5 kWh m<sup>-3</sup> ordem<sup>-1</sup> para FNFe1, 721,1 kWh m<sup>-3</sup> ordem<sup>-1</sup> para FNFe2 e para FNTi foi de 816,0 kWh m<sup>-3</sup> ordem<sup>-1</sup>. Os radicais hidroxilas (OH<sup>•</sup>) foram as principais espécies reativas responsáveis pela oxidação da molécula de amoxicilina. A constante de pseudo primeira ordem observada para cada sistema foi de k = 0,0130 min<sup>-1</sup> (FNFe1), k = 0,0043 min<sup>-1</sup> (FNFe2) e k = 0,0038 min<sup>-1</sup> (FNTi). A capacidade máxima de adsorção foi de 12,0 mg g<sup>-1</sup> para FNFe1, 20,9 mg g<sup>-1</sup> para FNFe2, 0,6 mg g<sup>-1</sup> para FNMg e 6,8 mg g<sup>-1</sup> para FNTi. Os subprodutos da fotodegradação foram identificados por cromatografia (Q-TOF MS/MS). FNFe1 gerou 5 subprodutos em 60 minutos de reação, enquanto FNFe2 gerou apenas 2 subprodutos em 300 minutos de reação. Além disso, a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) revelou mudanças moleculares significativas da amoxicilina após a fotodegradação com FNFe1. Os resultados mostraram que a síntese verde com o extrato da casca de abóbora *Tetsukabuto* foi eficiente no processo de produção de nanomateriais. Além disso, FNFe1, FNFe2 e FNTi podem ser utilizados na fotodegradação de amoxicilina de maneira eficaz.

**Palavras-chave:** rota verde; fotonanocatalisadores; amoxicilina; oxidação avançada; *Tetsukabuto*.



## ABSTRACT

The green synthesis of nanostructured photocatalysts is an innovative approach, which stands out for the use of sustainable and environmentally conscious methods in the manufacturing of these materials. In this context, nanoparticles with photocatalytic properties are synthesized using natural sources, plant extracts, or other biodegradable agents as precursors. This methodology, besides reducing the environmental impact associated with traditional processes, results in photocatalysts with specific capabilities. The extract from *Tetsukabuto* pumpkin peel was used in this study to synthesize nanoparticles of iron, copper, magnesium, and titanium. These nanoparticles were characterized and employed as photocatalysts. Characterization techniques included Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetry (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), and Raman Spectroscopy. The surface area of the nanomaterials was determined by BET. The photonanocatalysts were used in the adsorption and photodegradation of the antibiotic molecule amoxicillin. Photocatalysis showed a maximum degradation of approximately 80% in 300 minutes of treatment for FNFe2 (1 g L<sup>-1</sup>), 58% in 60 minutes of treatment for FNFe1 (2.5 g L<sup>-1</sup>), and 28% for FNTi (1 g L<sup>-1</sup>) in 60 minutes. The energy required for the photodegradation of amoxicillin in each system was 238.5 kWh m<sup>-3</sup> order<sup>-1</sup> for FNFe1, 721.1 kWh m<sup>-3</sup> order<sup>-1</sup> for FNFe2, and for FNTi, it was 816.0 kWh m<sup>-3</sup> order<sup>-1</sup>. Hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>) were the main reactive species responsible for the oxidation of the amoxicillin molecule. The observed pseudo-first-order constant for each system was  $k = 0.0130 \text{ min}^{-1}$  (FNFe1),  $k = 0.0043 \text{ min}^{-1}$  (FNFe2), and  $k = 0.0038 \text{ min}^{-1}$  (FNTi). The maximum adsorption capacity was 12.0 mg g<sup>-1</sup> for FNFe1, 20.9 mg g<sup>-1</sup> for FNFe2, 0.6 mg g<sup>-1</sup> for FNMg, and 6.8 mg g<sup>-1</sup> for FNTi. The subproducts of photodegradation were identified by chromatography (Q-TOF MS/MS). FNFe1 generated 5 by-products in 60 minutes of reaction, while FNFe2 produced only 2 by-products in 300 minutes of reaction. Additionally, nuclear magnetic resonance (NMR) analysis revealed significant molecular changes in amoxicillin after photodegradation with FNFe1. The results showed that the green synthesis with *Tetsukabuto* pumpkin peel extract was efficient in the production process of nanomaterials. Besides, FNFe1, FNFe2, and FNTi can be effectively used in the photodegradation of amoxicillin.

**Keywords:** green route; photonanocatalysts; amoxicillin; advanced oxidation; *Tetsukabuto*.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. 1- NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE TITÂNIO, FERRO, COBRE, MANGANÊS E MAGNÉSIO COMO FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS .....	23
FIGURA 2. 2 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS POR SÍNTESE VERDE.....	24
FIGURA 5. 1 - VARREDURA ESPECTRAL AMOXICILINA (DETERMINAÇÃO DO MAIOR COMPRIMENTO DE ONDA).....	48
FIGURA 5. 2 - CURVA PADRÃO ANTIBIOTICO EM SOLUÇÃO AMOXICILINA .....	49
FIGURA 5. 3 – ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA FOTOCATÁLISE; (1) EQUIPAMENTO DE INOX COM TEMPERATURA CONTROLADA; (2) AGITADOR MAGNÉTICO; (3) REATOR DE BORISSILICATO; (4) LUZ ULTRA VIOLETA .....	51
FIGURA 6. 1 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A $-195,8^{\circ}\text{C}$ SOBRE FNFe1 .....	56
FIGURA 6. 2 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNFe1 (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B).....	57
FIGURA 6. 3 - VOLUME CUMULATIVO DE FNFe1 (A) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B).....	58
FIGURA 6. 4 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A $-195,8^{\circ}\text{C}$ SOBRE FNFe2: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	59
FIGURA 6. 5 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE NP FNFe2.....	60
FIGURA 6. 6 - VOLUME CUMULATIVO FNFe2 .....	61
FIGURA 6. 7 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A $-195,8^{\circ}\text{C}$ SOBRE FNTi: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	62
FIGURA 6. 8 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNTi (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B) .....	63
FIGURA 6. 9 - VOLUME CUMULATIVO FNTi (A) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B).....	64

FIGURA 6. 10 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A -195,8 ° C SOBRE FNMg: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	65
FIGURA 6. 11 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNMg (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B).....	66
FIGURA 6. 12 - VOLUME CUMULATIVO FNMg (A) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B).....	67
FIGURA 6. 13 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A -195,8 ° C SOBRE FNCu: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	68
FIGURA 6. 14 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNCu (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B).....	69
FIGURA 6. 15 - VOLUME CUMULATIVO FNCu (A) E DISTRIBUIÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B) .....	70
FIGURA 6. 16 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNFe1: 0,5 µm (A), 50 nm (B), 100 nm (C), 200 nm (D) e (E) 200 nm .....	71
FIGURA 6. 17 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNFe1) .....	72
FIGURA 6. 18 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNFe2) .....	73
FIGURA 6. 19 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNFe2: 0,5 µm (A) e (B), 5 µm (C), 1 µm (D) e (E) 200 nm .....	74
FIGURA 6. 20 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNTi: 5 µm (A), 50 nm (B), 100nm (C) e (D), (E) 200 nm .....	76
FIGURA 6. 21 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNTi) .....	77
FIGURA 6. 22 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNMg: 50 nm (A), 100 nm (B), (C) e (D), (E) 200 nm .....	78
FIGURA 6. 23 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNMg) .....	79

FIGURA 6. 24 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNCu: 0,5 $\mu$ m (A), 5 $\mu$ m (B), 20 nm (C), 50 nm (D), 100 nm (E) .....	80
FIGURA 6. 25 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNCu).....	81
FIGURA 6. 26 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNFe1: 1 kx (A), 5kx (B) .....	82
FIGURA 6. 27 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNFe1 .....	83
FIGURA 6. 28 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNFe2: 20 kx (A), 50 kx (B) .....	84
FIGURA 6. 29 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNFe2.....	84
FIGURA 6. 30 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNTi: 20 kx (A), 50 kx (B) .....	86
FIGURA 6. 31 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNTi .....	86
FIGURA 6. 32 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNMg: 20 kx (A), 5 kx (B) .....	88
FIGURA 6. 33 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNMg .....	88
FIGURA 6. 34 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNCu: 5 kx (A), 20 kx (B) .....	89
FIGURA 6. 35 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNCu.....	90
FIGURA 6. 36 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNFe1 .....	91
FIGURA 6. 37- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNFe2 .....	91
FIGURA 6. 38 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNTi .....	92
FIGURA 6. 39 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNMg.....	93
FIGURA 6. 40 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNCu .....	94
FIGURA 6. 41 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNFe1 .....	96

FIGURA 6. 42- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNFe2	97
FIGURA 6. 43 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNTi	98
FIGURA 6. 44 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNMg	99
FIGURA 6. 45 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNCu	100
FIGURA 6. 46 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNFe1	101
FIGURA 6. 47 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNFe2	102
FIGURA 6. 48 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNTi	103
FIGURA 6. 49 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNMg	104
FIGURA 6. 50 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNCu	105
FIGURA 6. 51 - DIFRATOGRAMA (DRX) PARA FNFe1 E FNFe2	106
FIGURA 6. 52 - DIFRATOGRAMA (DRX) PARA FNMg	107
FIGURA 6. 53 - DIFRATOGRAMA (DRX) PARA FNCu	108
FIGURA 6. 54 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE AMOXICILINA SOBRE (A) FNFe1 (B) FNFe2 (c) FNMg e (D) FNTi EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM TEMPERATURA DE 25°C	110
FIGURA 6. 55 - EFEITO DA DOSAGEM DE FNFe1 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe1 = 1- 3 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH=5.6)	113
FIGURA 6. 56 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA NA FOTODEGRADAÇÃO (FNFe1 = 1,5 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 - 40 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH=5,6)	114
FIGURA 6. 57 - EFEITO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE FNFe1 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe1 = 2,5 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH=5,6)	115
FIGURA 6. 58 - EFEITO DO pH NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 3,0 – 9,0; FNFe1 = 2,5 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos;)	116
FIGURA 6. 59 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SEQUESTRANTES DE ESPECIES REATIVAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 5,6; FNFe1 = 2,5 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos)	117

FIGURA 6. 60 - PRODUÇÃO DE OH PREDITA PELO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO (FNFe1 = 2,5 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 -40 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos) .....	118
FIGURA 6. 61 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO PADRÃO DE AMOXICILINA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5,6).....	120
FIGURA 6. 62 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO DE AMOXICILINA FOTODEGRADADA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5.6; FNFe1 = 2.5 g L <sup>-1</sup> ; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos) .....	121
FIGURA 6. 63 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H-NMR) DA SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO; (B) SINGLETOS METIL (3 E 4) DA MOLÉCULA DE AMOXICILINA. [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [FNFe1] = 2,5 g L <sup>-1</sup> ; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos.....	124
FIGURA 6. 64 - EFEITO DA DOSAGEM DE FNFe2 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe2 = 1 - 3 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH=5,6).....	126
FIGURA 6. 65 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA NA FOTODEGRADAÇÃO (FNFe2 = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 - 40 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH=5,6).....	127
FIGURA 6. 66 - EFEITO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE FNFe2 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe2 = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 0 mg L <sup>-1</sup> ; 420 minutos; pH = 5,6).....	128
FIGURA 6. 67 - EFEITO DO pH NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 3,0 – 9,0; FNFe2 = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 300 minutos;) .....	129
FIGURA 6. 68 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SEQUESTRANTES DE ESPECIES REATIVAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 5,6; FNFe2 = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 420 minutos) .....	130
FIGURA 6. 69 - DEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA USANDO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (pH = 5.6; FNFe2 = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 300 minutos) .....	131

FIGURA 6. 70 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO DE AMOXICILINA FOTODEGRADADA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5.6; FNFe2 = 1 g L <sup>-1</sup> ; TEMPO DE REAÇÃO = 300 minutos .....	132
FIGURA 6. 71 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H-NMR) DA SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO (FNFe2); [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [FNFe2] = 1 g L <sup>-1</sup> ; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos.....	134
FIGURA 6. 72 - EFEITO DA DOSAGEM DE FNTi NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNTi = 1- 3 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH = 5,6).....	135
FIGURA 6. 73 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA NA FOTODEGRADAÇÃO (FNTi = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 - 40 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos; pH = 5,6) .....	136
FIGURA 6. 74 - EFEITO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE FNTi NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (TEMPO DE REAÇÃO = 10 – 60 minutos; FNTi = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5,6) .....	137
FIGURA 6. 75 - PONTO DE CARGA ZERO DE FNTi (pH = 1 - 12; TEMPO DE REAÇÃO = 24 HORAS).....	138
FIGURA 6. 76 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SEQUESTRANTE DE ESPECIES REATIVAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 5,6; FNTi = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos) .....	139
FIGURA 6. 77 - FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA USANDO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (pH = 5,6; FNTi = 1 g L <sup>-1</sup> ; [AMOXICILINA] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; 60 minutos) .....	140
FIGURA 6. 78 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO DE AMOXICILINA FOTODEGRADADA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5.6; FNTi = 1 g L <sup>-1</sup> ; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos) ..	141
FIGURA 6. 79 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H-NMR) DA SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO (FNTi); [AMOXICILINA] = 20 mg L <sup>-1</sup> ; [FNTi] = 1 g L <sup>-1</sup> ; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos.....	143

## LISTA DE TABELAS

TABELA 5. 1- FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS.....	43
TABELA 5. 2- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE FOTOCATÁLISE.....	52
TABELA 6. 1- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNFe1.....	57
TABELA 6. 2- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNFe2.....	60
TABELA 6. 3- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE FNTi .....	62
TABELA 6. 4- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNMg.....	65
TABELA 6. 5- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNCu .....	69
TABELA 6. 6- PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE TOTH PARA DIFERENTES NPs .....	110
TABELA 6. 7- CONSTANTE CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO, $K_1$ ( $M^{-1} S^{-1}$ ) EM DIFERENTES SISTEMAS; [DOSAGENS DE FNFe1] = 2.5 g L <sup>-1</sup> ; ...	118
TABELA 6. 8- SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA IDENTIFICADOS POR Q-TOF-MS/MS.....	122
TABELA 6. 9- ENERGIA CONSUMIDA (EE/O) POR DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS.....	123



## SUMÁRIO

<b>1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS.....	22
2.2 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	23
2.3 Análise bibliométrica de fotocatalisadores nanoestruturados por síntese verde .	24
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
<b>4 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>27</b>
4.1 ABÓBORA.....	27
4.2 ANTIBIÓTICOS .....	28
4.3 ANTIBIÓTICOS NOS EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	29
4.4 ESTADO DA ARTE .....	31
4.4.1 Degradação de antibióticos na presença de fotocatalisadores nanoestruturados .....	31
4.4.2 Síntese de fotocatalisadores nanoestruturados .....	33
4.4.3 Síntese verde de nanopartículas metálicas.....	36
4.4.4 Síntese verde de fotocatalisadores nanoestruturados .....	39
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
5.1 REAGENTES .....	42
5.2 PREPARAÇÃO DO EXTRATO .....	42
5.3 SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS .....	42
5.4 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	43
5.4.1 Área superficial de nanopartículas e distribuição de tamanho de poros .....	43
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	43
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de raios X (EDS).....	44
5.4.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR).....	44
5.4.5 Análise termogravimétrica (TGA) .....	45

5.4.6 Espectroscopia Raman .....	45
5.4.7 Difração de Raio X (DRX) .....	45
5.4.8 Espectrometria de massas (Q-TOF-MS/MS).....	45
5.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) .....	46
5.6 ANÁLISE DE CUSTO (EE/O).....	46
5.7 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA .	47
5.8 ADSORÇÃO DE AMOXICILINA SOBRE FOTONANOCATALISADORES DE METAIS.....	49
5.9 FOTOCATÁLISE COM NANOPARTICULAS .....	51
5.10 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	52
5.11 MODELO PSEUDO PRIMEIRA ORDEM .....	53
5.12 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) .....	54
5.13 TESTE DE DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA FOTODEGRADAÇÃO .....	54
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
6.1 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	55
6.1.1 Área superficial de nanopartículas e distribuição de tamanho de poros .....	55
6.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	70
6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	81
6.1.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR).....	90
6.1.5 Análise termogravimétrica (TGA) .....	94
6.1.6 Espectro Raman.....	100
6.1.7 Difração de Raio X (DRX) .....	105
6.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AMOXICILINA SOBRE AS NANOPARTÍCULAS .....	108
6.3 FOTODEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO.....	111
6.3.1 Fotodegradação de amoxicilina com FNFe1 .....	111
6.3.1.1 Análise de custo (FNFe1).....	122
6.3.1.2 Ressonância magnética nuclear de amoxicilina fotodegradada (FNFe1)....	124
6.3.2 Fotodegradação de amoxicilina com FNFe2 .....	125
6.3.2.1 Análise de custo (FNFe2).....	133
6.3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de amoxicilina fotodegradada (FNFe2)...	133
6.3.3 Fotodegradação de amoxicilina com FNTi .....	134

5.3.3.1 Análise de custo (FNTi).....	142
5.3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de amoxicilina fotodegradada (FNTi) .....	142
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>144</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>147</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>167</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>168</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>169</b>
<b>ANEXO 4.....</b>	<b>170</b>

## 1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO

Antibióticos são substâncias que, ao serem metabolizadas pelo organismo humano ou animal, permanecem ativas; e, ao serem excretadas, alcançam o meio ambiente. Diversos são os efluentes com potencial de terem os antibióticos em suas composições, como, por exemplo, esgotos domésticos, efluentes de hospitais e até mesmo efluentes de indústrias relacionadas a carnes como a indústria pecuária, por exemplo. Os danos causados pelos antibióticos vão de alterações nos ambientes aquáticos até a propagação de microrganismos resistentes aos antibióticos.

Os tratamentos de efluentes convencionais não são capazes de mineralizar completamente estas drogas e, muitas vezes, prejudicam os sistemas de decomposição aeróbias e anaeróbias. Consequentemente, estão cada vez mais presentes nos meios aquáticos e, por isso, podem ser tratados como poluentes emergentes. A fotocatalise surge como uma alternativa de tratamento para ser empregada na degradação dos antibióticos: quando presentes em ambiente aquoso, fotocatalisadores ativados por luz ultravioleta possuem potencial geração de radicais hidroxilas. Estes radicais são capazes de oxidar compostos orgânicos recalcitrantes em compostos menos tóxicos que podem ser depositados ao meio ambiente sem consequências danosas.

A degradação de antibióticos na presença de fotocatalisadores na escala nano se torna mais atrativa devido as vantagens que essa escala proporciona. As dimensões nano chamam atenção tecnológica porque, ao se diminuir o tamanho das partículas, se alteram algumas propriedades que podem ser úteis na fotodegradação de compostos orgânicos.

Síntese verde está relacionada com tecnologia limpa, ou seja, na rota de síntese não se utiliza reagentes químicos que agridem ou degradam o meio ambiente. Além disso, está síntese produz menos resíduos e, muitas vezes, os reagentes necessários são de baixo custo. Encaixam-se como a agentes inicializadores da rota verde: extratos de diferentes partes de plantas, microrganismos, materiais poliméricos e até mesmo resíduos agroindustriais. Os compostos presentes nestes materiais são capazes de proporcionar a biorredução de metais a óxidos que, até então, era realizada com alto consumo de energia e geração de resíduos tóxicos.

Pesquisas envolvendo nanopartículas (NPs) produzidas por síntese verde vem ganhando força nos últimos 10 anos. No entanto, um levantamento realizado neste estudo mostra que ainda são incipientes os estudos que tratam de fotocatalisadores nanoestruturados obtidos por síntese verde e que, na maioria das vezes, o óxido de titânio ainda é o mais utilizado. Visto que este óxido possui elevado custo, nota-se a necessidade do estudo de fotocatalisadores nanoestruturados por síntese verde usando outros metais.

Neste contexto, este trabalho visa sintetizar NPs de óxido de cobre, ferro, magnésio e titânio usando extrato de casca de abóbora como agente redutor e de capeamento. As NPs metálicas sintetizadas serão caracterizadas e avaliadas quanto a atividade catalítica a fim de serem utilizadas na fotodegradação do antibiótico amoxicilina.

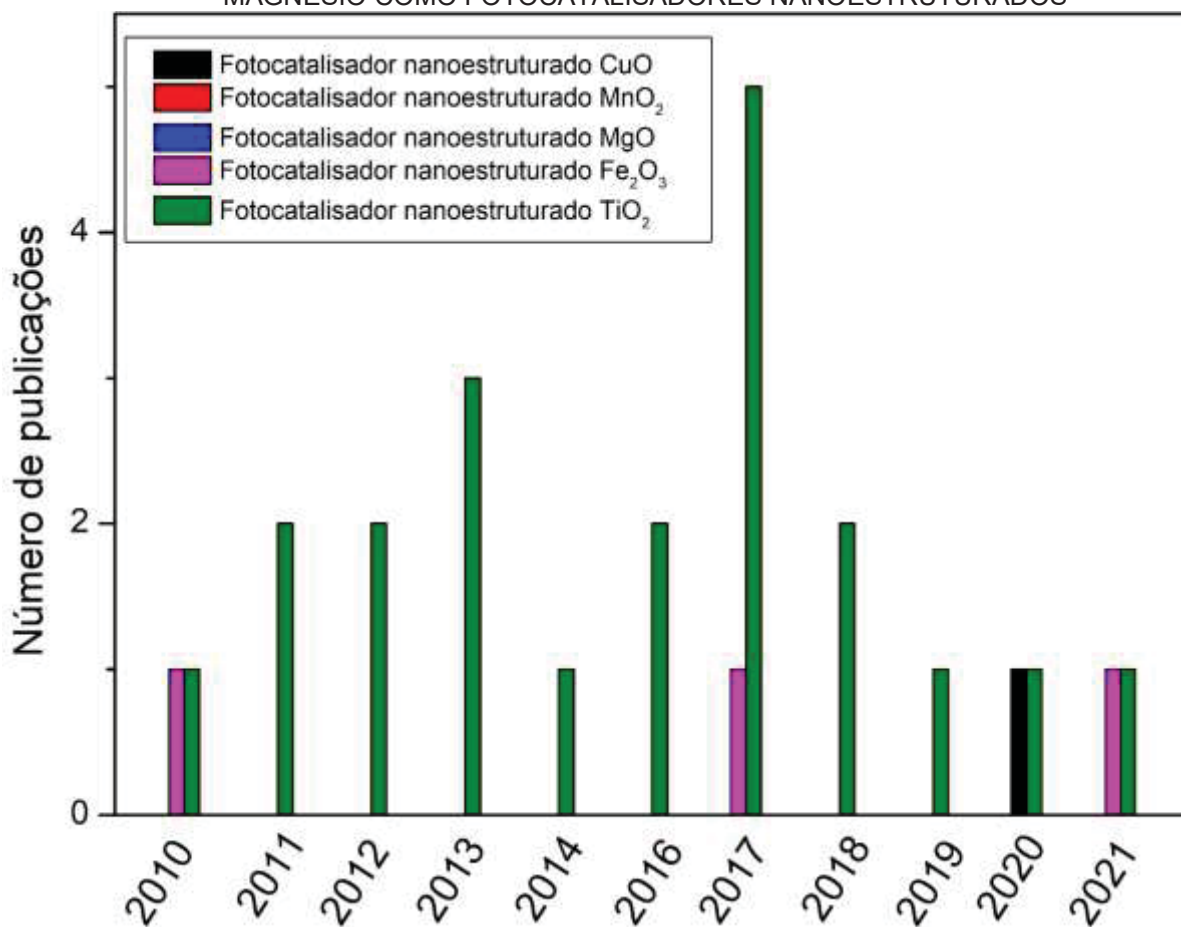
## 2 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

### 2.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS

A FIGURA 2.1 demonstra o número de publicações de óxidos de titânio, ferro, cobre, manganês e magnésio como fotocatalisadores nanoestruturados em uma pesquisa básica realizada na base de dados da *Web of Science*, com as palavras “*nanostructured photocatalyst*” incluindo “TiO<sub>2</sub>”, “Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, “CuO”, “MnO<sub>2</sub>” e “MgO” no intervalo dos últimos 10 anos.

Como mostra a FIGURA 2.1, não existem artigos indexados para óxido de manganês e magnésio nanoestruturados utilizados como fotocatalisadores na base de dados utilizada. No entanto, para óxido de titânio foram encontrados artigos em todos os anos pesquisados, com exceção do ano de 2015. Para ferro, as únicas publicações encontradas são dos anos de 2010, 2017 e 2021. Para Cobre, apenas publicação no ano de 2019. Com esta análise, percebe-se que há um investimento no estudo de fotocatalisadores nanoestruturados a base de titânio. No entanto; o estudo envolvendo outros metais deve ser incentivado; visto que o óxido de titânio – apesar de suas boas características para formar fotocatalisadores – possui elevado custo quando comparado com os outros metais que inclusive, são encontrados naturalmente em abundância.

FIGURA 2. 1- NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE TITÂNIO, FERRO, COBRE, MANGANÊS E MAGNÉSIO COMO FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS



FONTE: O autor (2020)

## 2.2 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

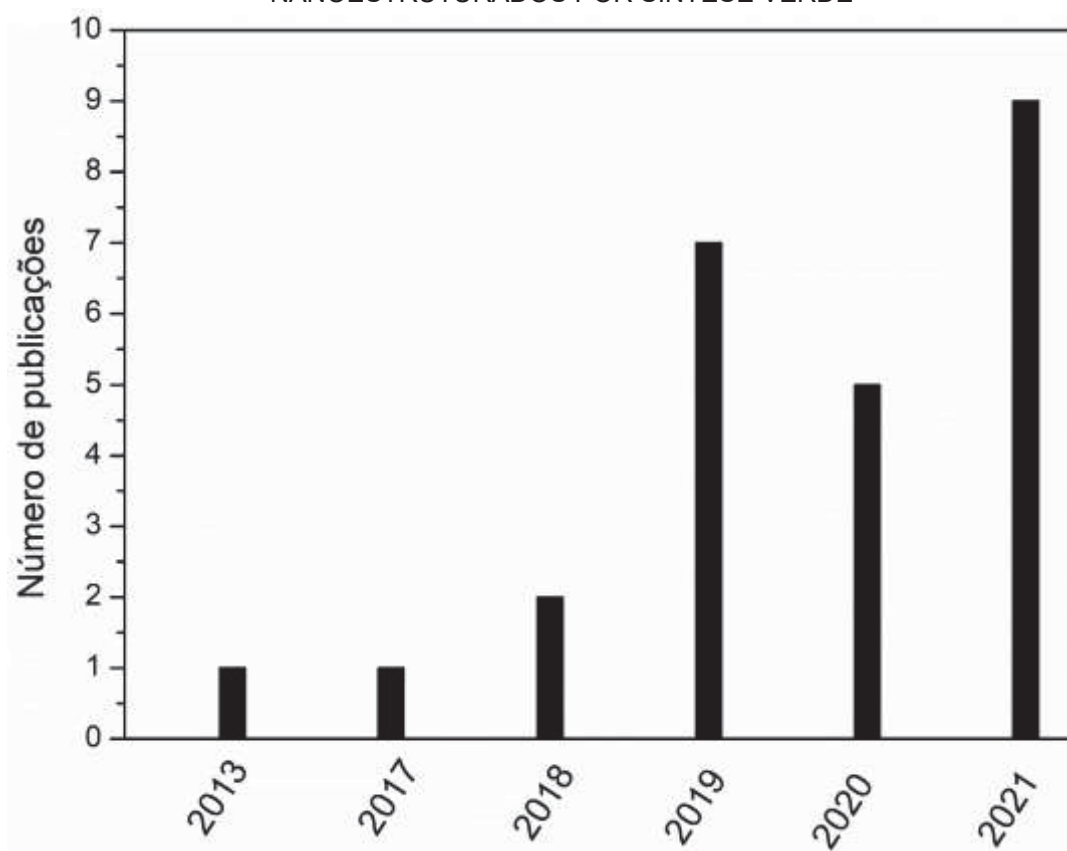
Um levantamento bibliométrico elaborado por Sousa, Porto e Muniz (2018) revela que a síntese verde de nanopartículas magnéticas começou a ser explorada no ano de 2007. No entanto, no estudo dos referidos autores, o interesse na tecnologia verde ganhou força nos últimos 10 anos, mas após o ano de 2017, o número de publicações acerca do tema, diminuiu. Ainda; realizando uma busca de artigos intitulados “*green synthesis of magnetic nanoparticles*” na mesma plataforma utilizada no estudo de Sousa, Porto e Muniz (2018) (*Web of Science*) com filtros entre os anos de 2019 a 2022, tem-se como resultado 72 artigos indexados. Ou seja, houve um crescimento no número de artigos em comparação com os últimos anos quando comparados com o levantamento feito no estudo anterior. Tendo em vista abundância de matéria prima capaz de proporcionar as rotas de síntese verde não só no Brasil,

mas no mundo todo, o número de publicações relacionadas ao tema pode subir com o estímulo ao estudo da tecnologia verde.

### 2.3 Análise bibliométrica de fotocatalisadores nanoestruturados por síntese verde

A FIGURA 2.2 apresenta um levantamento bibliométrico feito nas plataformas *Web of Science*, *Scienc direct*, *Scielo* e *Wiley*. Os filtros utilizados compreendem os últimos 12 anos (2010-2022) com as palavras “*green synthesis of nanophotocatalyst*”. Em um primeiro momento, a pesquisa realizada na plataforma *Web of Science* apenas retornou 9 artigos indexados. Então, fez-se uma pesquisa nas outras 3 plataformas mencionadas (*Scienc direct*, *Scielo* e *Wiley*). Ao todo, a pesquisa retornou 25 artigos publicados nos últimos 12 anos. Vale ressaltar que o artigo mais antigo é do ano de 2013 e trata a produção verde de nanopartículas para utilização na fotocatalise mas não para degradação de poluentes orgânicos e sim como gerador de hidrogênio.

FIGURA 2. 2 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS POR SÍNTESE VERDE



FONTE: O Autor (2020)



Observa-se na FIGURA 2.2 um crescente número de publicações após 2017 e um número concentrado de estudos publicados no ano de 2021. Esse levantamento proporciona informações relevantes como por exemplo, a conclusão que o uso e o estudo de nanoestruturas sintetizadas ecologicamente como fotocatalisadores é recente, visto que publicações relacionadas ao tema começaram a surgir de fato no ano de 2017, segundo as plataformas utilizadas para pesquisa. Isso revela a necessidade de mais estudos envolvendo a caracterização dessas nanopartículas e o estudo em relação a sua fotoatividade, mecanismos e caracterização dessas nanoestruturas como fotocatalisadores.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é realizar a síntese verde de nanopartículas de óxido de cobre, ferro, magnésio e titânio para serem utilizados como fotocatalisadores.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os fotocatalisadores por meio das técnicas:
  - ❖ Difração de Raio X (DRX), para registro da propriedade cristalina ou amorfa do material;
  - ❖ Isotermas de sorção de N<sub>2</sub> líquido para determinação de área superficial e distribuição de poros;
  - ❖ Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Elétrons em Área Seleccionada (DEAS), para avaliação da morfologia;
  - ❖ Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para identificação de grupos funcionais nas superfícies das NPs;
  - ❖ Espectroscopia Raman para observar a formação de fases das NPs;
  - ❖ Técnica de Análise Térmica (TGA) para avaliar o comportamento térmico das NPs;
- A espectroscopia Uv-Vis para analisar os picos de absorbância da solução do antibiótico.
- Avaliar a capacidade de adsorção do antibiótico amoxicilina sobre os nanocatalisadores;
- Realizar estudos cinéticos avaliando a dosagem do fotocatalisador, a concentração inicial da amoxicilina, o pH da solução, e a cinética de reação de degradação da amoxicilina na técnica de fotodegradação.

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 ABÓBORA

Hortalças como morangas, abobrinhas e abóboras – que pertencem à família *Curcubitaceae* do gênero *Curcubita* – são naturais dos continentes americanos e são consideradas como um dos mais diversificados vegetais no que diz respeito a morfologia de planta e características de fruto (AMARO *et al.* 2017). A *Curcubita Moshata* é a espécie mais consumida da sua família (TALUKDAR e HOSSAIN, 2014). No entanto, do ponto de vista nutricional e socioeconômico três espécies se destacam: *C. moshata*, *C. máxima* e *C. pepo* (AMARO *et al.* 2017). Estas hortalças são consumidas com a finalidade de se prevenir de várias doenças (WANG *et al.* 2017; BORGES *et al.* 2019). Abóboras são ricas em  $\beta$ -caroteno (SAINI *et al.* 2015; MEZZOMO e FERREIRA, 2016; BORGES *et al.* 2019) e também são fonte de fibras alimentares, carboidratos, minerais e vitaminas do complexo B (BOITEUX *et al.* 2007; AMARO *et al.* 2017).

A abóbora híbrida *Tetsukabuto* (subtipo cabotiá) é uma hortalça mundialmente conhecida, mas com adaptação consolidada em solos brasileiros e com elevada resistência e qualidade em termos dos frutos, sabor e teor sólidos solúveis. O consumo deste alimento está longe de cessar no Brasil. Segundo Nascimento, Pessoa e Silva (2011), a tendência é aumentar o consumo principalmente pelas características que chamam atenção dos consumidores, como maior período pós-colheita e frutos atraentes e saborosos. No entanto; as cascas desta abóbora, que possuem propriedades antioxidantes, não são comumente utilizadas na culinária e, na maioria das vezes, destinam-se ao lixo, aumentando a geração de resíduos sólidos que causam impactos negativos ao meio ambiente. A utilização deste resíduo na síntese verde se encaixa na gestão de valorização de resíduos sólidos.

## 4.2 ANTIBIÓTICOS

Substâncias capazes de barrarem o crescimento ou simplesmente matarem ampla variedade de bactérias são denominadas de antibióticos. Os antibióticos são utilizados na medicina humana e animal. O número de registro de antibióticos é aproximadamente 250 (KUMMERER, 2009; ANJALI e SHANTHAKUMA, 2019). O elevado consumo está relacionado com o aumento mundial de consumo de carne – uma vez que essas drogas são necessárias para o tratamento de doenças na pecuária, avicultura e na suinocultura – e também, é claro, com o crescimento populacional (VAN BOECKEL *et al.* 2015; ZHAO *et al.* 2019; KOVALAKOVA *et al.* 2020). Em países como a China, 48% dos antibióticos produzidos são para o uso humano (ZHANG *et al.* 2015; ANJALI e SHANTHAKUMA, 2019).

Os antibióticos eritromicina, trimetoprim, sulfametoxazol, tetraciclina, oxitetraciclina, ofloxacina, ciprofloxacina e amoxicilina são de uso significativo (KALAKOKA *et al.* 2020) e têm sido encontrados em águas de todo o mundo. Dentre estes antibióticos, destaca-se a amoxicilina que é um medicamento semelhante a ampicilina com função bactericida contra muitas bactérias gram-positivas e gram-negativas (WANG *et al.* 2019).

Antibióticos possuem a propriedade recalcitrante à oxidação durante tratamentos convencionais de águas residuais. Isto faz com que sejam despejados em níveis significativos em ambientes aquáticos, tornando-os emergentes em solos e águas superficiais e subterrâneas. Consequentemente se tem a alteração da microbiota local causando danos ao meio ambiente e a saúde pública (JI *et al.* 2018). É por este motivo que estudos ressaltam a necessidade de novas pesquisas que envolvam a degradação de antibióticos em águas residuais e em ambientes aquáticos (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019).

### 4.3 ANTIBIÓTICOS NOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

A descarga ambiental de efluentes com elevadas quantidades de antibióticos contribui para a disseminação e persistência de patógenos resistentes. Por esta razão, locais que recebem efluentes de indústrias que possuem resíduos de antibióticos em sua composição são considerados de alto risco (SIMATOVIC e UDIKOVIC, 2019; MILAVOK, *et al.* 2020). Assim, o monitoramento da localização de pontos de descarga é tão importante quanto o investimento em estudos de degradação destas drogas.

No Vietnã, o uso excessivo de antibiótico para prevenir surto de doenças vem chamando atenção. Isso porque, a droga é utilizada por aquicultores que possuem acesso a uma ampla variedade de remédios para tratar doenças ou prevenir surtos em camarões. A prática de cultura de camarão é considerada lucrativa, no entanto, causa impactos negativos devido ao despejo de matéria orgânica e produtos químicos no meio ambiente (PHAM *et al.* 2018). Em países como a Índia, China e Croácia, antibióticos foram detectados em níveis elevados em efluentes de indústrias que produzem estas substâncias (LARSSON, 2004; BIELEN *et al.* 2017; GONZALES-PAZA *et al.* 2019; MILAKOVIC *et al.* 2019).

No entanto, não são apenas em águas residuais de indústrias específicas destes medicamentos ou indústrias alimentícias que se encontram essas substâncias. No Irã, por exemplo, foram detectados elevados níveis de amoxicilina em águas residuais urbanas (MIRZAEI *et al.* 2019).

Na África do Sul, a preocupação com microrganismos resistentes a antibióticos é grande em efluentes oriundos de hospitais. No País, esta preocupação se agrava devido à falta de infraestrutura do sistema de tratamento de esgoto. Essa situação facilita a disseminação desses microrganismos (KING, SCHMIDT e ESSACK, 2020).

No Brasil, o antibiótico trimetoprima foi detectado em águas superficiais (0,56 a 484,0 ng L<sup>-1</sup>), em água tratada (0,60 a 4381,20 ng L<sup>-1</sup>), em afluentes (187,01 e 35,92 µg L<sup>-1</sup>) e em efluentes (60,43 e 40,83 µg L<sup>-1</sup>) (LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM, 2011; VIDAL *et al.* 2020; OLIVEIRA *et al.* 2021). Em relação ao antibiótico amoxicilina, a concentração detectada em águas superficiais brasileiras varia de 0,46 a 1284 ng L<sup>-1</sup> (LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM, 2011).

Uma medida para minimizar o lançamento de antibióticos e compostos farmacêuticos no meio ambiente são as “*wetland*”, descritas por He *et al.* (2018). Este tipo de tratamento é utilizado nos Países baixos e consiste na construção de um ecossistema no local onde se deseja tratar o efluente. Esse ecossistema então, é capaz de tratar as águas residuais por meio de processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem nas raízes das plantas; no entanto, estes sistemas são pouco monitorados e isto leva a falta de informação quanto a efetividade do processo. He *et al.* (2018) realizaram análises químicas, toxicológicas e de níveis moleculares em algumas dessas “*wetland*” e concluiu que as remoções de compostos farmacêuticos são insuficientes e que o aprimoramento deste tratamento deve ser levado em consideração.

Uma alternativa para o tratamento de água residual é a cloração. Antes de ser despejado em corpos receptores, a água residual é tratada com cloro. Entretanto, estudos mostram que esta prática acaba piorando a situação de resistência, visto que induz a liberação de genes de resistências a antibióticos de células danificadas que serão aderidos por outros microrganismos tornando assim resistentes as tais substâncias (TUROLLA *et al.* 2018; LIU *et al.* 2018; CAMPO *et al.* 2020)

Hem *et al.* (2019) destacaram a propagação de microrganismos resistentes a antibióticos em estações de tratamento de resíduos sólidos. Segundo os autores, existem poucos estudos voltados para esta área. Os autores concluíram por meio de pesquisa que os antibióticos foram recalcitrantes aos tratamentos desses resíduos. Entretanto, os autores chamam a atenção para baixa quantidade de estudos voltados para esta área, evidenciando a necessidade de mais estudos.

Recente estudo (CORNO *et al.* 2020) sugere que tratamentos terciários alternativos devem ser levados em consideração em efluentes com elevado potencial de mudança na microbiota do local onde são despejados devido aos elevados níveis de antibióticos. Ainda; Corno *et al.* (2020) chamam atenção para uma possível propagação global de resistência ao antibiótico se a legislação para este tipo de água não mudar. No entanto, vale ressaltar que não são apenas os antibióticos que interferem neste problema, mas também causam esse efeito os metais pesados, os detergentes e os biocidas (ALONSO *et al.* 2001; MARTÍNEZ, 2008; HE *et al.* 2018).

## 4.4 ESTADO DA ARTE

### 4.4.1 Degradação de antibióticos na presença de fotocatalisadores nanoestruturados

Fotocatalisadores são materiais que possuem a capacidade de gerar radicais hidroxilas como consequência a exposição a algum tipo de energia eletromagnética, como, por exemplo, luz ultravioleta ou visível. O mecanismo de geração de radicais envolve a banda de valência (BV), a banda de condução (BC), o “*bandgap*” e a lacuna dos fotocatalisadores. A geração de radicais acontece quando o fotocatalisador absorve fótons com energia superior a energia de “*bandgap*” resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução ao mesmo tempo em que uma lacuna com potenciais satisfatoriamente positivos para produção de radicais é gerada na banda de valência. Vale ressaltar que isso ocorre em meio aquoso, ou seja, a partir da água adsorvida na superfície do fotocatalisador (NOGUEIRA, JARDIM, 1998).

Por se mostrar uma substância que não é degradada facilmente, os antibióticos têm sido alvo de diversos estudos que avaliam sua degradação por processos de oxidação avançada, como por exemplo sua degradação na presença de fotocatalisadores nanoestruturados. Essas nanoestruturas na fotocatalise são capazes de promover a degradação de antibióticos em compostos orgânicos menos poluentes e que podem ser despejados em ambientes aquáticos sem consequências danosas ao meio.

Wang *et al.* (2019b) estudaram a degradação da amoxicilina por nanopartículas de óxido de titânio dopadas com prata e ativadas com luz visível em conjunto com a biodegradação. Os autores explicam que os dois processos agindo em conjunto possuem efeitos complementares melhorando o desempenho da remoção de antibiótico e mitigando a toxicidade nos efluentes.

Fotocatalisador nanoestruturado pelo método de síntese sol-gel, dopado com paládio e imobilizado com titânio e argila foi utilizado em conjunto com ozonização e processo foto-Fenton para degradação do antibiótico sulfametizol. A ozonização foi o método que alcançou maior eficiência no tratamento com completa degradação da droga e pequenas doses de ozônio em apenas 3 minutos de tratamento (KLAUSON *et al.* 2019).

Um estudo realizado por Tavasol *et al.* (2020) teve como foco o desenvolvimento de fotocatalisadores nanoestruturados para a degradação do antibiótico cefalexina. O desenvolvimento das nanoestruturas utilizou de sedimentos marinhos, como ferro, zinco, potássio, alumínio, silício, cálcio, magnésio e titânio em conjunto com luz ultravioleta, peróxido de hidrogênio e ultrassom. Os autores alcançaram 94% da degradação do referido antibiótico, no entanto, a técnica utilizada para síntese da nanoestrutura (sol-gel) demandou de elevada temperatura (500°C).

Os antibióticos ciprofloxacina, norfloxacina, sulfadiazina e tetraciclina foram submetidos a fotodegradação utilizando diferentes nanomateriais de prata no estudo desenvolvido por Chen *et al.* (2019). Os autores avaliaram o pH da solução e apontaram que a melhor degradação ocorreu em condição ácido.

Óxido de grafeno em conjunto com nitrato de bismuto e titânio foram reagentes utilizados para produção de fotocatalisadores nanoestruturados utilizados na degradação de antibióticos a base de tetraciclina. A quantificação de degradação das drogas foi realizada com rastreamento dos produtos intermediários gerados por sua decomposição. A degradação foi realizada com efetividade e seguiu o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (WANG *et al.* 2019a).

Um fotocatalisador em formato de nanofolhas tridimensionais composto por grafeno com dissulfeto de molibdênio foi desenvolvido pelo método denominado hidrotérmico por Yang *et al.* (2019b) e testado para degradação do antibiótico tetraciclina, apresentando boa atividade catalítica. A reciclagem do fotocatalisador foi avaliada e sua perda de eficiência foi atribuída pelos autores pela perda de íons durante a reação.

Fotocatalisador nanoestruturado de óxido de bismuto sem reagentes tóxicos e em condições normais de pressão e temperatura foram sintetizados por Zhang *et al.* (2020) para degradação da droga cloridrato de doxiciclina. A droga foi degradada com eficiência, vale ressaltar que os autores utilizaram irradiação de luz visível para ativação do fotocatalisador.

O mineral perovskita foi utilizado com chumbo e cério para síntese de fotocatalisador nanoestruturado. Os autores conseguiram alta eficiência na fotodegradação da tetraciclina e do corante laranja de metila (QIAN *et al.* 2020).

Lâmpadas de LED foram utilizadas para emissão de luz visível na fotodegradação do antibiótico ciprofloxacino. No estudo, o fotocatalisador



nanoestruturado utilizado foi composto de óxido de titânio, nitrogênio e ferro. Os autores alcançaram 70% de remoção do referido medicamento, além de concluírem que diferentes concentrações de ferro e nitrogênio influenciavam na característica da superfície do material (SUWANNARUAN *et al.* 2020).

A maioria dos estudos que foram aqui relatados utilizaram titânio e bismuto para sintetizarem nanoestruturas a fim de degradarem antibióticos na presença de fotocatalisadores. Observa-se então a necessidade de estudos envolvendo outros metais para a síntese das nanoestruturas aplicadas à fotodegradação de antibióticos.

#### 4.4.2 Síntese de fotocatalisadores nanoestruturados

Os óxidos que podem ser utilizados como fotocatalisadores são obtidos por meio de diferentes métodos como por exemplo: sol-gel, combustão, Pechini, hidrotérmico, método dos percussores poliméricos e método solvotérmico (FILHO, 2006; MOURÃO e MENDONÇA, 2009)

O método sol-gel consiste na síntese de óxidos por meio do controle de suspensões coloidais a partir de diferentes parâmetros, como por exemplo concentração e temperatura. O método de combustão se utiliza da agitação, secagem e posterior calcinação; resultando em produtos altamente puros. Ainda; uma vertente deste método, que requer menos energia; é o método de Pechini que utiliza ainda reagentes como, o ácido cítrico e etileno glicol (FILHO, 2006).

O método hidrotérmico utiliza do princípio da supersaturação do meio fazendo com que os óxidos precipitem. Essa supersaturação é decorrente da hidrólise e desidratação dos sais dos compostos metálicos que são submetidos a altas pressões e temperaturas (MAHMOUDI *et al.*, 2011). Este método foi utilizado por Yang *et al.* (2019b); no entanto, os autores utilizaram o liofilizador após o tratamento hidrotérmico, para então, obterem os nanomateriais.

O método de percussores poliméricos consiste na formação de um complexo formado por um ácido e um cátion submetido a diferentes temperaturas com a consequente formação de polímeros e posterior síntese dos óxidos desejados (MOURÃO e MENDONÇA, 2009).

O método solvotérmico requer percussor metálico em conjunto com álcool benzílico anidro que são submetidos a tratamento térmico para síntese de óxidos. Este

método consiste no processo de policondensação inicializado por meio da junção parcial do grupo hidroxila presente no álcool ao íon metálico. Uma desvantagem deste método, entretanto, é que ele produz grupos remanescentes na superfície da nanoestrutura prejudicando sua efetividade em processos catalíticos (MOURÃO e MENDONÇA, 2009).

Fotocatalisadores de óxido de titânio dopados com iodo foram produzidos pelo método de combustão a fim de serem estudados na degradação do corante emergente “direct blue 199”. Os autores avaliaram porcentagens de iodo dopado sob o catalisador que variaram de entre 1 e 9% sendo que a melhor atividade fotocatalítica ocorreu com 3%. Um fato interessante a ser destacado neste estudo foi a diminuição da capacidade de remoção do fotocatalisador após a sua regeneração, na medida em que se aumentava seu uso (SAROJ, SINGH e SINGH, 2020).

O processo solvotérmico foi utilizado para produção de fotocatalisadores de óxibrometo de bismuto em conjunto com malhas de arame de aço inoxidável para degradação de corantes (CHANG, CHAO e LIN, 2019). Os autores conseguiram 99% de remoção do corante em 50 min de reação. Importante ressaltar que o fotocatalisador reciclado mostrou boa estabilidade, segundo os autores.

O corante preto reativo foi degradado na presença de nanoestruturas de óxido de titânio, ferro e carvão ativado. Os autores atingiram 50 a 90% de remoção do corante em meio aquoso. Os fotocatalisadores foram reutilizados 4 vezes seguidas e, ainda assim, se mostraram excelentes agentes de fotodegradação. Ainda; tiveram bons resultados com a retirada dos nanomateriais magneticamente por meio da técnica de sedimentação, com exceção do óxido de titânio puro que não possuiu eficiência nesta operação. Os autores não nominaram o método de síntese, entretanto foi necessário tratamento térmico de 800°C e atmosfera inerte para a produção dos óxidos (PEREIRA *et al.* 2019).

Estrôncio, alumínio, óxido de európio, disprósio e trióxido de tungstênio foram utilizados por Zargoosh e Aliabadi, (2019) para a síntese de fotocatalisadores em conjunto com resinas de poliéster para fotodegradação de corantes em águas residuais. Facilidade de recuperação e baixo consumo de energia são algumas das características ressaltadas pelos autores em relação ao método. No entanto, para a metodologia utilizada (método de combustão) se fez necessário o uso da temperatura de 600°C.

O estudo da utilização de polímeros orgânicos na síntese de fotocatalisadores com óxido de titânio também foi explorado. A casca de ovo foi utilizada em conjunto como método solvotérmico. Os autores obtiveram bons resultados na fotodegradação de corante orgânico Rodamina B e salientaram que a estrutura orgânica auxiliou na captura de luz aumentando, conseqüentemente, sua utilização, além da casca auxiliar o contato do corante devido sua porosidade. Deve-se ressaltar que foram necessários 90 min/ 4 mg de fotocatalisador para bons resultados (MA *et al.* 2019).

O fotocatalisador a base de Gd-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> foi obtido por meio da técnica de sol-gel por Feng *et al.* (2019) e utilizado para estudar a fotodegradação de azul de metileno. Foi alcançado 90% de degradação do corante.

Nota-se a variedade de métodos que podem ser utilizados para produção de fotocatalisadores. No entanto, a maioria necessita de temperaturas elevadas e reagentes muitas vezes tóxicos ao meio ambiente. Entretanto, ainda assim a literatura apresenta diversos trabalhos sobre a síntese e o uso de fotocatalisadores. Em sua maioria; os fotocatalisadores são sintetizados por métodos convencionais como os citados e, posteriormente, são submetidos a sensibilização por ultravioleta ou luz visível para serem utilizados como materiais que degradam substâncias orgânicas.

Na fotocatalise, os materiais nanoestruturados possuem propriedades redox e de semicondutor que são úteis na degradação química e fotoquímica de poluentes orgânicos (QUINA, 2004). E, quando comparados com estruturas macro, nanoestruturas apresentam baixo custo e possuem facilidade de separação do meio aquoso após o tratamento (MOURÃO e MENDONÇA, 2009). Sendo assim, a nanotecnologia permite a produção de materiais de complexidade estrutural que podem ser úteis na fotodegradação de substâncias recalcitrantes.

Em comparação com superfícies em tamanho macroscópico; as nanoestruturas possuem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas geralmente distintas e melhores que formam a base para o estudo da nanotecnologia dos materiais. As nanoestruturas chamam atenção não apenas por possuírem melhores propriedades mas também por contribuírem em vários aspectos como por exemplo, menor consumo de energia e conseqüente redução de geração de resíduos, pelo desenvolvimento de iluminação de baixo consumo energético, por possibilitar a produção de dispositivos microeletrônicos, pelos displays mais leves e com melhor definição na área da informática e por contribuir na produção de sensores menores

para o monitoramento de poluentes orgânicos. Ainda; nanoestruturas possuem excelente capacidade de adsorção contribuindo na remoção de metais e poluentes orgânicos no tratamento de efluentes (QUINA, 2004).

Por fim, analisando o estado da arte da síntese de fotocatalisadores nanoestruturados, nota-se um alto investimento na síntese de fotocatalisadores e o estudo desses nanomateriais como remediadores do meio ambiente. No entanto, esses trabalhos investem na degradação de compostos orgânicos e ignoram que as condições de sínteses desses materiais podem causar elevados gastos energéticos e danos ao meio ambiente com o uso de reagentes tóxicos. Portanto, uma alternativa a estes inconvenientes seria a junção da degradação de substâncias emergentes e a síntese verde de fotocatalisadores nanoestruturados que ainda pouco se tem estudado.

#### 4.4.3 Síntese verde de nanopartículas metálicas

A busca por processos ambientalmente amigáveis ou que não agridam ou degradem o meio ambiente vem se tornando cada vez maior. A substituição de solventes tóxicos pelos naturais ou que não sejam nocivos ao meio ambiente tem ganhado força cada vez mais, aumentando o interesse pela rota ecológica denominada síntese verde.

A síntese verde utiliza de reagentes atóxicos e biodegradáveis e muitas vezes de baixo custo que estão naturalmente disponíveis no meio ambiente como por exemplo fungos, bactérias, subprodutos derivados de processos agropecuários e até mesmo extrato de plantas, cascas ou sementes (SHARMA *et al*, 2009; THAKKAR *et al*. 2010; FARAMARZI *et al*. 2013; MITTAL; CHISTI, BANERJEE, 2013). Esses materiais, em função de suas propriedades intrínsecas, são capazes de iniciar a rota de biorredução de metais a óxidos produzindo nanomateriais de alta qualidade.

As NPs obtidas via síntese verde, em decorrência dos efeitos dos compostos bioativos presentes nessas fontes naturais, possuem características melhores do que aquelas que são sintetizadas por métodos convencionais como, por exemplo: ficam dispostas com menos aglomeração, possuem mais estabilidade e, principalmente, não possuem toxicidade elevada (BOLADE, WILLIANS e BENSON, 2020).

O corante azul de metileno foi alvo em diversas pesquisas (BUAZAR *et al.* 2016; CHEERA *et al.* 2016; VIDOVIX *et al.* 2019) que possuíam a intenção de estudar sua remoção de soluções aquosas com o uso de NPs de ferro produzidas por rota ecológica. Nestes estudos; os autores não só obtiveram sucesso na obtenção de NPs por síntese verde como também demonstraram eficiência do uso dos catalisadores na remoção do corante. Além de ouro, óxido de prata produzido ecologicamente também foi capaz de remover azul de metileno no estudo de Iyer e Panda (2018). Os autores, além de comprovarem a remoção, demonstraram a atividade antimicrobiana das NPs funcionalizadas com caules da espécie de abóbora *Curcubita máxima*. Resultados eficientes também foram encontrados por Prasad *et al.* (2017a) quando estudaram a remoção do corante verde malaquita por óxido de Ferro em conjunto com níquel.

Metais tóxicos são também alvo de pesquisas com NPs. Ehrampoush e colaboradores (2015) estudaram a remoção de cádmio por meio de NPs obtidas por síntese verde. Os autores obtiveram resultados eficientes na remoção do metal e concluíram que a melhor condição foi em pH 4,0. Prasad e coautores (2017b) demonstraram a eficácia na remoção de chumbo com NPs de óxidos de ferro suportadas em grafeno.

Artigos publicados apenas com análises de caracterização de NPs também são encontrados na literatura, visto que essas análises dispõem de informações essenciais para nanotecnologia. Como, por exemplo, as informações obtidas no estudo de Ebrahiminezhad *et al.* (2017): os autores relataram que obtiveram nanomateriais com características de funcionalização que não podem ser facilmente alcançadas quimicamente e ainda enfatizaram que as NPs elaboradas no estudo apresentam grande potencial para utilização em diversas aplicações científicas. A caracterização de NPs de óxido de ferro foi também explorada no estudo de Wang *et al.* (2009) em que foi utilizada atmosfera modificada na metodologia de produção das NPs.

Calderón-Ayala e colaboradores (2020) sintetizaram, via rota verde, nanopartículas de prata com grafeno utilizando extrato da planta *Jatropha Cordata*. Os autores caracterizaram os materiais e apresentaram bons resultados envolvendo NPs e grafeno comercial. Ainda, a produção de NPs de prata também foi explorada por Ajayi e Afolayan (2017). Neste trabalho, os autores relataram atividade contra

bactérias gram-negativas dos nanomateriais; no entanto, o material não apresentou potencial como eliminadores de radicais livres.

Nanocatalisadores de prata, cobre, ferro e zinco foram sintetizados com auxílio de plantas de gengibre e alho e caracterizados com o intuito de avaliar sua atividade antimicrobiana. Os autores destacaram que as partículas produzidas podem não apenas trabalhar como antimicrobianos, mas também no auxílio no combate ao câncer (EL-REFAI *et al.* 2018).

Nanomateriais de prata também foram sintetizados com intuito de avaliação da atividade microbiana por Gomathi *et al.* (2020) usando extrato de *Gymnemas sylvestre*. Segundo os autores, as nanopartículas de prata apresentaram boa atividade antimicrobiana para os microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Nanopartículas de óxido de titânio usando extrato de semente de *Curcubita pepo*, foram sintetizadas e caracterizadas com sucesso por Abisharani *et al.* (2019). Os autores enfatizaram que o processo verde é simples, econômico e ambientalmente seguro.

Os nanomateriais podem ser sintetizados para fins de fertilização de plantas, como apresentado no trabalho de Shebl *et al.* (2019). Os autores utilizaram o nitrato de manganês, zinco e ferro submetidos em diferentes temperaturas em condições alcalinas para produção das NPs. A análise do crescimento vegetativo com a espécie de abóbora de *Curcubita pepo* foi positiva, indicando que os nanomateriais melhoraram a produção de vegetal. Foram reportados poucos estudos sobre degradação de antibióticos com a utilização de NPs ecologicamente sintetizadas. Xu *et al.* (2020) sintetizaram um nanocompósito de óxido de grafeno, ferro e paládio usando extrato de chá verde como agente de redução e de capeamento. Os autores utilizaram espectrofotômetro Uv-Vis em um comprimento de onda de 473 nm para mensurar a remoção do antibiótico rifampicina que foi eficiente por meio da técnica de adsorção (XU *et al.* 2020). No entanto, os autores salientaram que o mecanismo de remoção deste antibiótico pelo nanocomposto precisa ser ainda estudado.

Nas pesquisas anteriormente relatadas, notam-se diferentes metais, como por exemplo, ferro, zinco, cobalto, paládio, magnésio, manganês e até mesmo outros materiais como o grafeno sendo reduzidos a nanomateriais por meio de diferentes substratos. Observa-se também que a maioria dos estudos realizam análises de

caracterização relevantes como da estrutura cristalina, morfologia, durabilidade, composição química, pureza e propriedade magnética.

A escolha do substrato é relevante: o pré-requisito para que os substratos atuem como bons agentes redutores e de capeamento são possuírem em sua composição, compostos bioativos como por exemplo, compostos fenólicos fitoquímicos, alcaloides, taninos e ácidos orgânicos (BOLADE, WILLIANS e BENSON, 2020). Além disto, eles influenciam nas características finais dos nanomateriais. Outra observação importante é a variedade de função e, conseqüentemente, a diversidade de aplicações das NPs.

#### 4.4.4 Síntese verde de fotocatalisadores nanoestruturados

O uso de nanoestruturas sintetizadas pela rota verde e utilizadas como fotocatalisadores foram relatados por Jaffri e Ahmad (2019). No estudo, os autores relataram NPs de óxido de zinco dopada com prata foram sintetizadas por meio do método hidrotérmico, no entanto utilizando extrato de *Prunus cerasifera*. As Nps foram ativadas a partir de irradiação solar e utilizadas para degradação de dois corantes: verde de bromocresol e azul de bromofenol. As NPs não apenas foram eficientes em relação a fotodegradação mas também ao uso em relação a atividade antimicrobiana.

Óxido de brometo foi sintetizado e utilizado como fotocatalisador por meio do método de hidrólise utilizando a folha *Azadirachta indica*. Os autores conduziram experimentos paralelos com fotocatalisadores sintetizados com e sem o extrato. Os resultados obtidos demonstraram que o fotocatalisadores sintetizados com o uso da planta foi mais eficiente na degradação do corante laranja de metila e fenol. Os autores ainda salientaram que fotoquímicos presentes no extrato da planta aprimoraram o desempenho catalítico no fotocatalisador nanoestruturado (GARG *et al.* 2018).

Óxido de zinco foi sintetizado e utilizado como fotocatalisador por meio de extrato de microalga *Chlorella* em condições ambientais. As NPs de zinco foram testadas quanto a efetividade de fotodegradação do composto dibenzotiofeno. As NPs de zinco alcançaram 97% de remoção do referido composto (KHALAFI, BUAZAR e GHANEMI, 2019).

Nanocompósitos sintetizados com zinco, cobalto e ferro foram produzidos usando extrato de casca de um fruto chamado rambutan. Os nanocompósitos, como denominaram os autores, foram utilizados na fotodegradação do corante “direct blue

81”. A eficiência na fotodegradação foi comprovada com 99,6% de degradação do corante em 2 horas de tratamento (RAHMAYENI *et al.* 2019).

NPs de óxido de titânio na fase anatase foram sintetizadas com extrato de capim limão por Solano e colaboradores (2019). As NPs foram dopadas com diferentes concentrações de ferro. E, apesar de não terem sido testadas quanto a atividade fotocatalítica, os autores destacaram que devido suas propriedades, as nanoestruturas possuem grande potencial para serem utilizadas na fotodegradação heterogênea de poluentes orgânicos por meio de radiação solar.

Carboidrato de carboximetilcelulose foi utilizado para sintetizar nanoestruturas fotocatalisadoras compostos por zinco e ferro. A atividade fotocatalítica foi testada quanto a degradação do remédio ciprofloxacino com condições ótimas sendo pH=7,0, concentração inicial da droga de 5 mg L<sup>-1</sup>, 0,3 gramas de fotocatalisador em 1 hora e 40 minutos de tratamento (MALAKOOTIAN *et al.* 2019).

Nanoestruturas de óxido de titânio foram produzidas com poliacrilamida por Kangwansupamonkon, Klaikaew e Kiatkamjornwong, (2018). Neste estudo os autores utilizaram da irradiação UV não apenas para fotodegradar corante orgânico, mas também para fotosintetizar a nanoestutura por meio do método hidrogel. Os autores obtiveram bons resultados em ambos experimentos, indicando que o método de síntese pode ser considerado como síntese verde.

Linhaça foi utilizada por Moghaddas *et al.* (2019) para síntese e caracterização de nanofolhas de zinco. Os autores obtiveram nanofolhas de zinco de aproximadamente 75 nm de espessura. A nanoestrutura foi utilizada como fotocatalisador do corante azul de metileno e alcançou em 2 horas mais de 80% de remoção do corante. Azul de metileno também foi efetivamente fotodegradado com nanopartículas sintetizadas por rota verde de zinco e vanádio por Lqbal e colaboradores (2020). No estudo, os autores utilizaram do método de precipitação por micro-ondas.

O corante verde de malaquita sofreu fotodegradação na presença da nanoestutura de prata sintetizada pela rota verde por meio de amido e ácido ascórbico em condições ambientes. As NPs que foram produzidas com cobre e platina apresentaram estrutura tipo “ouriço”- como denominaram os autores - e apresentaram atividade de fotodegradação para o corante (DEVI, SINGH e SINGH, 2020).



Nanoestruturas de óxido de zinco foram desenvolvidas com extratos das folhas de *artocarpus heterophyllus*. No entanto, as NPs neste estudo foram calcinadas em temperaturas de 400, 600 e 800°C. Os autores conseguiram fotodegradar o corante vermelho congo em mais de 90% em 1 hora de reação no estudo feito por Vidya *et al.* (2017).

Metavanadato de amônio em conjunto com acetato de cobre e extrato de Moringa peregrine foram utilizados para sintetizar fotocatalisador nanoestruturado. A fotodegradação foi estudada com o corante azul de metila. As condições ótimas chamam atenção neste estudo devido ao curto tempo (20min) necessário para degradar 90% o corante em pH = 6,0 e com 0,02 gramas de fotocatalisador no estudo elaborado por Rahni e Kakhki, (2019).

Um estudo realizado por Parida, Pany e Naik, (2013) sintetizou por rota ecológica um fotocatalisador nanoestruturado de óxido de titânio. No entanto, neste estudo não foram utilizados extratos. Os autores utilizaram na metodologia isopropóxido de titânio e solução de amônio e mesmo assim, o estudo foi considerado “verde” pelos autores. Além disso, vale ressaltar que este estudo usou a atividade fotocatalítica não para fotodegradar compostos, mas sim para produção de hidrogênio.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 REAGENTES

Foram utilizados os seguintes sulfatos  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ . Todos com grau de pureza analítica (PA).

O antibiótico foi adquirido em farmácia local situada na cidade de Uberaba no estado de Minas Gerais (MG). Produzido por Cimed indústria de medicamentos LTDA, localizado em Pouso Alegre - MG (Lote P/1176110).

A abóbora foi adquirida em supermercado local na cidade de Curitiba no estado do Paraná (PR). Foi produzida pela empresa Agro Comercial Fortaleza LTDA (Produto rastreado pelo site [frutag.com.br/rastro](http://frutag.com.br/rastro)).

### 5.2 PREPARAÇÃO DO EXTRATO

Cascas de abóboras, subtipo Cabotiá, frescas foram cortadas e lavadas em água destilada. Foram aquecidos 20 gramas de cascas de abóboras em 100 mL de água destilada a  $60^\circ\text{C}$  durante 1 hora no equipamento banho Dubnoff conforme metodologia adaptada de Cheera *et al.* (2016). O extrato final foi mantido em recipiente fechado e foi estocado em Freezer vertical a  $2^\circ\text{C}$  para uso posterior. As análises de caracterização do extrato podem ser vistas nos ANEXOS 1 a 4.

### 5.3 SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de óxidos de ferro, cobre, magnésio e titânio foram sintetizadas por meio do método de precipitação baseado na síntese verde e de acordo com metodologia adaptada de Buazar *et al.* (2016).

Para a obtenção das NPs foram dissolvidos em 40 mL do extrato de casca de abóbora, anteriormente preparado, 3 gramas do sulfato do metal específico. NaOH (1 M) foi adicionado até pH 8,0. O precipitado foi filtrado com filtro “*Whatman*” e seco em  $70^\circ\text{C}$  por 6h 30 minutos em estufa com circulação forçada de ar (Solab, modelo SL-102, Brasil). Ressalta-se que o primeiro experimento com  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foi submetido a secagem com o tempo de 3h 30 minutos.

Os fotocatalisadores nanoestruturados foram sintetizados e denominados conforme mostra a TABELA 5.1.

TABELA 5. 1- FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS

<b>Fotocatalisador</b>	<b>Tempo de secagem (70°C)</b>
Fotocatalisador nanoestruturado de Ferro (FNFe1)	3 h e 30 min
Fotocatalisador nanoestruturado de Ferro (FNFe2)	6 h e 30 min
Fotocatalisador nanoestruturado de Cobre (FNCu)	6 h e 30 min
Fotocatalisador nanoestruturado de Magnésio (FNMg)	6 h e 30 min
Fotocatalisador nanoestruturado de titânio (FNTi)	6 h e 30 min

Fonte: O autor (2020)

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

### 5.4.1 Área superficial de nanopartículas e distribuição de tamanho de poros

Para a determinação da área superficial das nanopartículas foram obtidas as isotermas de sorção dos nanocatalisadores sobre nitrogênio líquido a 77,35 K (-195,8°C). Essas isotermas foram obtidas no equipamento Autosorb (Quantachrome TouchWin, version 1.22) da empresa Anton Paar (São Paulo, SP).

A área superficial foi calculada por meio da equação de BET (Brunnauer *et al.* 1938); A área superficial de microporos, determinado pelo método DFT – “*Density Functional Theory*” (SEATON, WALTON e QUIRKE, 1989). O volume de microporos foi obtido pelo método t (DE BOER *et al.* 1976).

### 5.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas no CME - Centro de Microscopia Eletrônica - do Setor de Ciências Biológicas da UFPR. Essas análises foram realizadas para que se observasse o tamanho, a forma e a disposição das

nanopartículas. Além disso; no mesmo equipamento do MET, foi obtido o Padrão de Difração de Elétrons de área selecionada (DEAS) das nanopartículas.

O pré-tratamento para as amostras que foram submetidas ao MET foi realizado com diluição da amostra em forma de pó com água deionizada, e tratamento com ultrassom por 10 minutos para fins de homogeneidade. Em seguida, uma gota da amostra foi depositada na grade contendo um filme de carbono para posterior análise (JEOL, JEM1200 EX-II).

#### 5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de raios X (EDS)

As análises de MEV (TESCAN, SEM HV: 15,0 kV, VEGA 3 LMU) acoplada ao equipamento de EDS (OXFORD, X-MAX 80) também foram realizadas no CME - Centro de Microscopia Eletrônica - do Setor de Ciências Biológicas da UFPR. Essas análises foram realizadas para que se observasse a morfologia da superfície dos nanomateriais por meio do MEV. Para conhecimento de elementos presentes nas NPs foi utilizado o equipamento EDS.

Para o MEV e EDS não foi necessário pré-tratamento da amostra, apenas fixação das NPs em fitas metálicas de cobre.

#### 5.4.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas no IMA- Instituto de Macromoléculas, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e foram realizadas com a finalidade de verificar a presença de grupos funcionais nos nanomateriais e investigar a sua composição química.

FTIR requiriu o preparo de amostras em pó com brometo de potássio (KBr) e compressão da mistura em alta pressão para posterior análise. Esta análise foi realizada em um espectrofotômetro PERKINELMER Frontier FT-IR/FIR 98737 (Spectrum versão 10.4.2, número de série 98737), com acessório de refletância total atenuada (ATR), 60 varreduras consecutivas e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  dentro da faixa de  $500 - 4.000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimétricas foram realizadas no Instituto de Macromoléculas (IMA) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) com a finalidade de observar o comportamento térmico dos materiais sintetizados.

Para avaliar o comportamento térmico dos fotonanocatalisadores, a análise foi realizada usando um instrumento TGA Q500 DA TA (V20.10Build 36). A variação de massa em função da temperatura foi medida aquecendo as amostras de 30 a 700°C a 10°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Quantidade mínima de 10 mg de amostra em pó foi inserida em cadinho de alumina para as análises de TGA.

#### 5.4.6 Espectroscopia Raman

As análises de RAMAN foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do Setor de Ciências Biológicas da UFPR. Essas análises foram realizadas para que se observasse a fase em que as nanopartículas de encontravam. Foi realizado no espectro Raman (WITEC, ALPHA 300), na temperatura de 21°C, em pressão atmosférica, com laser verde 532 nm.

#### 5.4.7 Difração de Raio X (DRX)

Para avaliar a cristalinidade do material, foi necessário realizar a difração de raios-X (DRX) em um difratômetro de raios-X Rigaku Ultima IV, a 40 kV e 20 mA, utilizando alvo de Cu, em temperatura ambiente, na faixa de  $2\theta = 2-50^\circ$ , com uma taxa de 0,05°/s. As análises de DRX também foram realizadas no CME da UFPR.

#### 5.4.8 Espectrometria de massas (Q-TOF-MS/MS)

A análise de massas foi realizada no departamento de química da Universidade Estadual de Maringá. Essas análises foram realizadas para investigar os subprodutos gerados pela fotodegradação da amoxicilina através dos fotonanocatalisadores. 1 mL

de cada amostra foi filtrado em membrana 0,22  $\mu\text{m}$  (millex® da Merck), sendo utilizados 100  $\mu\text{L}$  do filtrado com 1000  $\mu\text{L}$  de metanol grau HPLC (JT Baker®) para análise. A solução homogeneizada de cada amostra foi infundida em espectrômetro de massa quadrupolo híbrido de alta resolução (Impact II, Bruker Daltonics Corporation, Alemanha) que foi equipado com uma fonte de ionização por eletrospray. O espectrômetro de massa foi calibrado com solução de formato de sódio (10 mmol  $\text{L}^{-1}$ ; isopropanol:água; 1:1; v-v) contendo 50  $\mu\text{L}$  de ácido fórmico concentrado. A tensão capilar foi operada no modo de ionização positiva, ajustada em 4500, com um potencial offset da placa final de -500 V. Os parâmetros do gás de nebulização foram ajustados para 8  $\text{L min}^{-1}$  a 400°C com uma pressão de gás de nebulização de 4 bar. Os dados foram coletados de  $m/z$  50 a 700 com uma taxa de aquisição de 5 Hz, e os íons de interesse foram selecionados por fragmentação automática de varredura MS/MS.

## 5.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A análise de Ressonância Magnética Nuclear foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná no Centro Politécnico localizado em Curitiba. Foi realizada para que se pudesse observar quais partes da molécula foram degradadas em 60 min de fotodegradação. A análise foi realizada antes e depois do tratamento de fotodegradação. O espectro utilizado foi o Avance III 400 NMR operando a 9,4 Tesla e observando o núcleo de hidrogênio a 400 MHz e o núcleo de carbono -13 a 100 MHz. As amostras foram solubilizadas em água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) contendo ácido trimetilsilil propiônico (TMSP).

## 5.6 ANÁLISE DE CUSTO (EE/O)

A degradação de contaminantes orgânicos em soluções aquosas através de fotocatalise é um processo que requer uma quantidade significativa de energia elétrica e este consumo de energia constitui a maior parte dos custos operacionais. Neste estudo, a análise de custos foi calculada com base na Energia Elétrica por Ordem EE/O ( $\text{kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ ) (Equação (4.2)) proposta pela União Internacional de Química

Pura e Aplicada (IUPAC) (MIRZAEI *et al.* 2018; WANG *et al.* 2023). A Equação (4.1) pode ser simplificada para a Equação (4.2):

$$EE/O = \frac{1000 \times P \times t}{60 \times V \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (4.1)$$

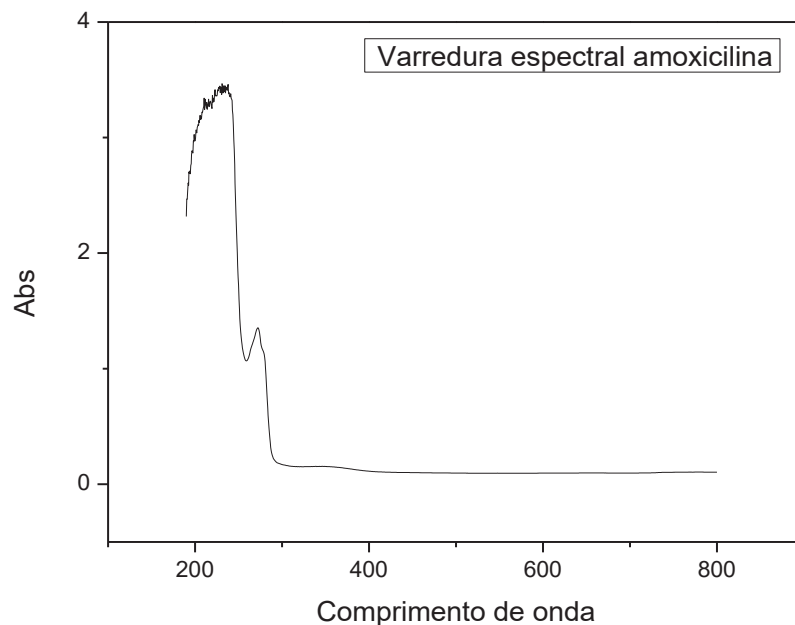
$$EE/O = \frac{38.76 \times P}{k \times V} \quad (4.2)$$

em que P (kW) é a potência para acionar a lâmpada UV, V (L) é o volume da amostra tratada, k (min<sup>-1</sup>) é a constante de taxa de pseudo primeira ordem, t (min) é o tempo de irradiação, e C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub> (mg L<sup>-1</sup>) são as concentrações inicial e final da amoxicilina, respectivamente (MIRZAEI *et al.* 2018; WANG *et al.* 2023).

## 5.7 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA

A varredura espectral em espectrofotômetro UV-Visível (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer) ao longo da faixa de 200 a 800 nm foi realizada para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção do antibiótico amoxicilina (FIGURA 5.1). Após essa etapa foi construída a curva padrão para a determinação da concentração dos antibióticos que foram submetidas a adsorção e a fotodegradação (FIGURA 5.2).

FIGURA 5. 1 - VARREDURA ESPECTRAL AMOXICILINA (DETERMINAÇÃO DO MAIOR COMPRIMENTO DE ONDA)

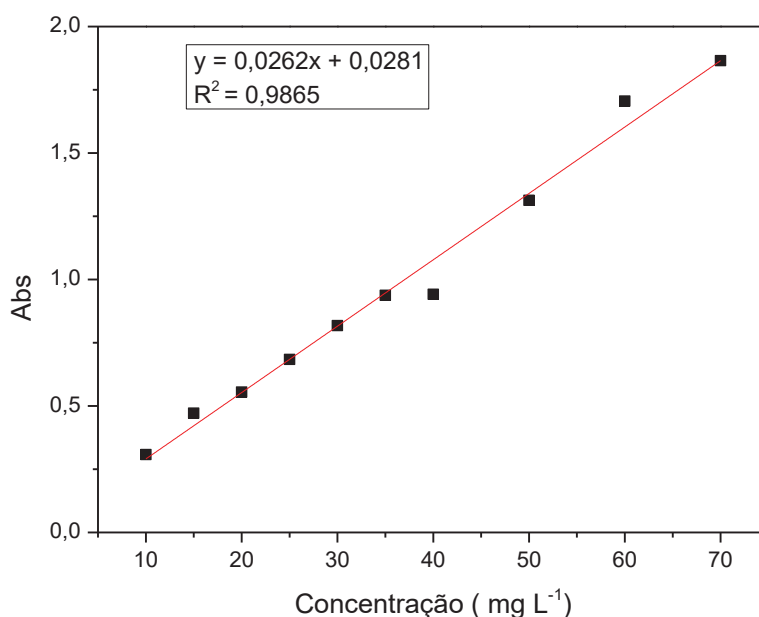


A FIGURA 5.1 mostra que, entre a faixa de 190 e 800 nm, se observou a ocorrência de um pico máximo em 231 nm, isto é, neste comprimento de onda ocorreu a máxima absorção do composto. Estes dados estão de acordo com trabalhos anteriores que encontraram máxima absorção em 229 nm (DOLFINI *et al.* 2018) e 223 nm (VICENTIN, 2019).

Visto isso, construiu-se então a curva de calibração (FIGURA 5.2) do antibiótico para determinação da concentração da solução contendo amoxicilina no comprimento de onda (231 nm). Diferentes concentrações (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 e 70 mg L<sup>-1</sup>) foram obtidas por meio da diluição da Solução mãe (250 mg/5ml).



FIGURA 5. 2 - CURVA PADRÃO ANTIBIOTICO EM SOLUÇÃO AMOXICILINA



Por meio da análise da FIGURA 5.2, pode-se verificar a relação da concentração de amoxicilina e da absorbância que apresentou uma linearidade satisfatória, obtendo-se um coeficiente de determinação de 0,9865 para a solução de amoxicilina. Vale ressaltar que esta curva foi utilizada para que se pudesse quantificar a amoxicilina em solução após os processos de adsorção e fotodegradação.

## 5.8 ADSORÇÃO DE AMOXICILINA SOBRE FOTONANOCATALISADORES DE METAIS

Os experimentos de adsorção foram conduzidos com temperatura constante de 25°C. A massa de nanopartícula foi de 100 mg e a concentração de amoxicilina variou de 10 a 40 mg L<sup>-1</sup> em erlenmeyers de borossilicato contendo 100 mL de água destilada com pH = 5,6. Os erlenmeyers foram colocados em equipamento com controle de agitação e temperatura (120 min/ 25°C) (Banho Dubnoff).

A concentração de equilíbrio na fase sólida foi calculada baseada no balanço material pela Equação 4.3:

$$q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{m} \times V$$

Equação 4.3

em que:

$q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio, ( $mg\ g^{-1}$ )

$C_i$  é a concentração de inicial, ( $mg\ L^{-1}$ )

$C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio, ( $mg\ L^{-1}$ )

$m$  é a massa de adsorvente, (g)

$V$  é o volume da solução, (L)

O modelo de equilíbrio de adsorção de Toth (TOTH, 1971) foi ajustado as isotermas de equilíbrio de adsorção de amoxicilina sobre nanopartículas de metais produzidos por síntese verde.

O modelo de Toth é descrito através da Equação 4.4.

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot K_{eq} \cdot C_e}{[1 + (K_{eq} \cdot C_e)^n]^{1/n}} \quad \text{Equação 4.4}$$

em que:

$q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio, ( $mg\ g^{-1}$ )

$q_m$  é a capacidade máxima de adsorção, ( $mg\ g^{-1}$ )

$K_{eq}$  é a constante de equilíbrio de Toth

$C_e$  é a concentração de equilíbrio, ( $mg\ L^{-1}$ )

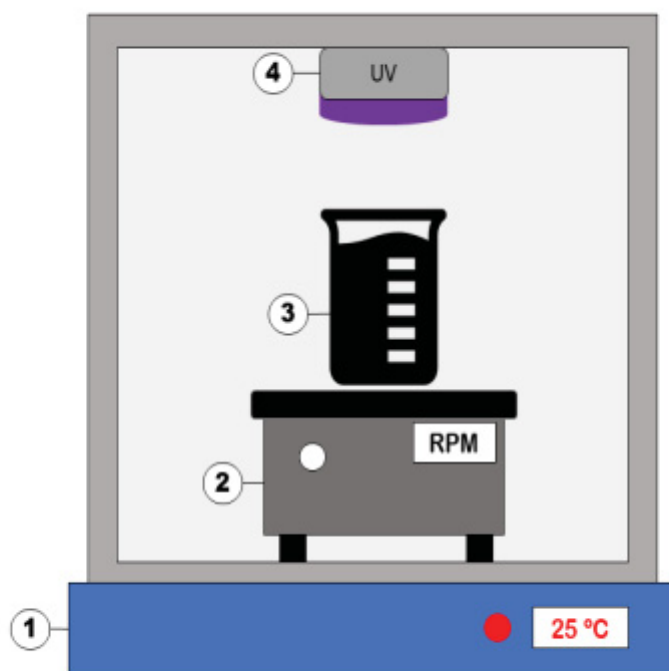
$n$  é o parâmetro de heterogeneidade

Para o ajuste das isotermas ao modelo proposto foi utilizado o Software Origin 8.5. Com os comandos “*Analysis*”, “*Fitting*” e “*Nonlinear Curve Fit*”, declarou-se uma nova função (Toth). Em seguida, declarou-se as variáveis dependentes ( $q_e$ ), independentes ( $C_e$ ) e os parâmetros  $Q_m$ ,  $K$  e  $N$ . Em seguida, determinou-se os valores iniciais dos parâmetros que foi de 1,0. As condições de contorno foram  $Q_m$ ,  $K$  e  $N > 0$ . Subsequente a esta etapa as interações foram realizadas até que a função convergisse.

## 5.9 FOTOCATÁLISE COM NANOPARTICULAS

As experiências de fotocatalise foram realizadas utilizando nanopartículas FNFe1, FNFe2 e FNTi. Os experimentos foram realizados com lâmpada UV (MODEL EA-160, SPECTROLINE, New York, USA), 365 nm, 115 volts, 60 HZ, 20 amps. A lâmpada foi sustentada por meio de um suporte para que pudesse ser posicionada de modo com que irradiasse luz UV no centro do reator. O reator foi colocado em equipamento com agitação magnética que, por sua vez, encontrava-se inserido dentro de equipamento com temperatura controlada, conforme a FIGURA 5.3.

FIGURA 5. 3 – ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA FOTOCATÁLISE; (1) EQUIPAMENTO DE INOX COM TEMPERATURA CONTROLADA; (2) AGITADOR MAGNÉTICO; (3) REATOR DE BORISSILICATO; (4) LUZ ULTRA VIOLETA



FONTE: O autor (2022)

As condições experimentais para o experimento da fotocatalise estão apresentadas na TABELA 5.2

TABELA 5. 2- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE FOTOCATÁLISE

<b>Experiências</b>	
Concentração de NPs, (g L <sup>-1</sup> )	1 – 3
Concentração inicial de antibióticos, (mg L <sup>-1</sup> )	10 – 40
Tempo, (min)	0 - 420

FONTE: O autor (2020)

Para concentração inicial de NPs, trabalhos recentes sugerem o uso da faixa de 10 a 300 mg de fotocatalisadores em 100 ml de solução e para concentração de antibióticos a faixa compreende valores de 10 a 30 mg/L (MA *et al.* 2019; SHAO *et al.* 2019; Qian *et al.* 2020; SUWARAUNG *et al.* 2020), por esse motivo este trabalho abordou a faixa de 100 a 300 mg de NPs em 100 ml de solução (1 – 3 g L<sup>-1</sup>) com 10 a 40 mg L<sup>-1</sup> inicial de antibiótico. Antes do início da reação de fotodegradação a solução foi submetida a agitação em local escuro durante 30 minutos para que se atingisse o equilíbrio adsorção-dessorção (SHAO *et al.* 2019) e subsequente a esta etapa a reação de fotodegradação do antibiótico foi inicializada. Durante 60 minutos alíquotas de 5 ml foram retiradas da reação e submetidas a análise de quantificação de antibióticos.

## 5.10 MODELAGEM MATEMÁTICA

Com o objetivo de prever o efeito da concentração das nanopartículas de metais na fotodegradação dos antibióticos, foi proposto um modelo cinético baseado na equação da reação principal (Equação 4.5).



em que amoxicilina é o fármaco a ser fotodegradado, NPs são as nanopartículas (FNFe1, FNFe2 e FNTi), OH<sup>•</sup> é o radical hidroxila gerado a partir da exposição da nanopartícula a radiação ultravioleta; os produtos é a representação de compostos menos complexos gerados pela degradação da amoxicilina.

Desta equação surge um conjunto de equações diferenciais (Equações de 4.6 a 4.9) que foram resolvidas pelo método de Euler com auxílio da ferramenta Excel.

Foram obtidas o decaimento da concentração do antibiótico para as concentrações distintas de nanopartículas – (1 a 3 gramas/ Litro) – e diferentes concentrações de antibiótico.

$$\frac{d [\text{AMOXICILINA}]}{dt} = -k_1 [\text{AMOXICILINA}][\text{NP}] \quad (4.6)$$

$$\frac{d [\text{NP}]}{dt} = -k_1 [\text{AMOXICILINA}][\text{NP}] + k_1 [\text{AMOXICILINA}][\text{NP}] \quad (4.7)$$

$$\frac{d [\text{OH}^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{AMOXICILINA}][\text{NP}] \quad (4.8)$$

$$\frac{d [\text{PRODUTOS}]}{dt} = k_1 [\text{AMOXICILINA}][\text{NP}] \quad (4.9)$$

$$[\text{Produto}]_0 = [\text{OH}^\bullet]_0 = 0; [\text{AMOXICILINA}]_0 = 10 \text{ a } 40 \text{ mg L}^{-1}; [\text{NP}] = 1 - 3 \text{ g L}^{-1}$$

### 5.11 MODELO PSEUDO PRIMEIRA ORDEM

Os dados de fotodegradação foram ajustados ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, como segue a Equação 4.10:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{\text{obs}} t \quad (4.10)$$

em que  $k_{\text{obs}}$  é constante de pseudo primeira ordem observada,  $t$  é o tempo de reação,  $C_t$  é a concentração final e  $C_0$  é a concentração inicial.

## 5.12 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado com 12 valores diferentes de pH (de 1 a 12). Foram adicionados 50 mg de adsorventes (FNTi) a 50 mL de água destilada com soluções de pH inicial conhecido. As soluções foram submetidas a agitação e temperatura constante (25°C). Após 24 horas, o pH final foi medido usando um medidor de pH. O PCZ da amostra foi obtido no intervalo em que o valor de pH para o adsorvente de titânio (FNTi) se manteve constante (FREITAS, CÂMARA E MARTINS, 2016)

## 5.13 TESTE DE DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA FOTODEGRADAÇÃO

Para análise das espécies envolvidas na fotodegradação, reagentes inibidores foram adicionados na reação. O ácido etilenodiaminotetracetato dissódico (EDTA-2Na) e o álcool isopropílico (2 mM) foram adicionados como sequestrantes para capturar os buracos fotoinduzidos ( $h_{\nu_b}^+$ ) e o radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ), respectivamente (WARSHAGHA E MUNEER, 2022). Os sequestrantes foram adicionados antes da adição dos fotonanocatalisadores nas condições ideais de cada reação. Ao final da reação, a amostra foi filtrada e, em seguida, analisada por espectroscopia UV-Vis a 231 nm. A captura das espécies reativas foi medida com base na redução da degradação da amoxicilina.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

#### 6.1.1 Área superficial de nanopartículas e distribuição de tamanho de poros

A FIGURA 6.1 é a isoterma de sorção de nitrogênio a  $-195,8^{\circ}\text{C}$  sobre FNFe1. Na Figura 6.1 observa-se uma isoterma tipo III de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER *et al.* 1940) com histerese. Este tipo de isoterma indica fraca interação entre adsorvente (FNFe1) e adsorvato (nitrogênio) (DO, 1998) e, ainda, uma superfície não porosa ou macroporosa, em que a adsorção complementar acontece mais pela interação adsorvato-adsorvato. No entanto, a presença da histerese na FIGURA 6.1 mostra a confirmação da presença de alguma estrutura porosa na superfície das FNFe1, uma vez que a histerese é a diferença na pressão de saturação entre fenômenos, de condensação e de evaporação que ocorrem no interior dos poros (DO, 1998; ACEVEDO; ROCHA, BERTOLINO, 2021).

A TABELA 6.1 mostra a caracterização textural das partículas de FNFe1. A área superficial apresentada, cujo o valor é de  $18,87\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Cheera *et al.* (2016) encontrou área superficial de  $26,21\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  quando sintetizou NPs de óxido de ferro pela rota verde. Em contrapartida, Bhattacharjee *et al.* (2022) encontrou um valor para nanopartículas de ferro verde de  $51\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .

A FIGURA 6.2 mostra (a) a área superficial cumulativa e (b) a distribuição da área superficial em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.2 (a) pode-se perceber que a área superficial dos poros das NPs se torna constantes (aproximadamente  $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) à medida que o tamanho de poro aumenta. A FIGURA 6.2 (b) mostra a distribuição de área superficial em relação ao tamanho de poros. Pode-se perceber uma distribuição de área superficial variando de 1 a 40 nm com pico bem definido em 2 nm para tamanho de poro. O que se assemelha ao trabalho de Prasad *et al.* (2017a), que obteve tamanho de poros de nanopartículas de ferro revestidas de níquel sintetizadas pela rota verde, abrangendo 6 a 20 nm. Esses resultados corroboram com a informação de Acevedo, Rocha e Bertolino (2021) que relataram que a presença do fenômeno de histerese acontece em superfícies

cujos tamanhos de poros são maiores que 6 nm. Ainda, de acordo com a literatura (DO, 1998), a histerese é um fenômeno que ocorre principalmente nos mesoporos.

A FIGURA 6.3 mostra (a) o volume de poro cumulativo (b) a distribuição do volume de poro em relação ao tamanho de poros das superfícies das nanopartículas de FNFe1. Percebe-se que as partículas possuem maior volume de poro em 0,033  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , se tornando constante a medida que o tamanho de poro aumenta.

FIGURA 6. 1 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A  $-195,8^\circ \text{C}$  SOBRE FNFe1

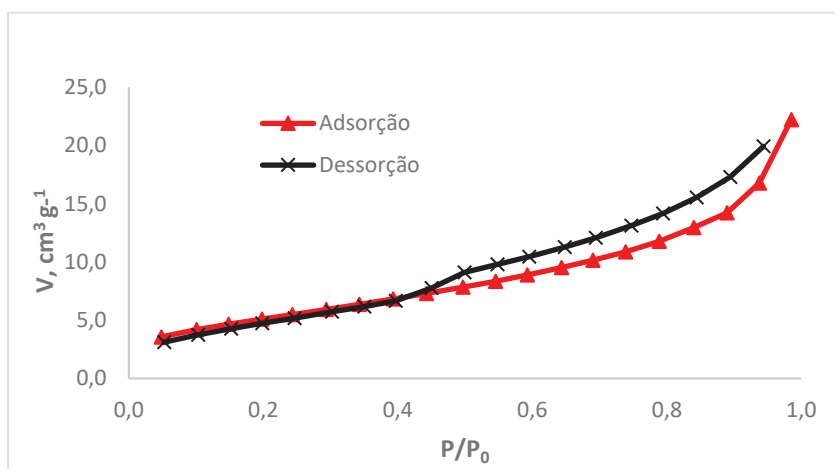




FIGURA 6. 2 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNFe1 (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B)

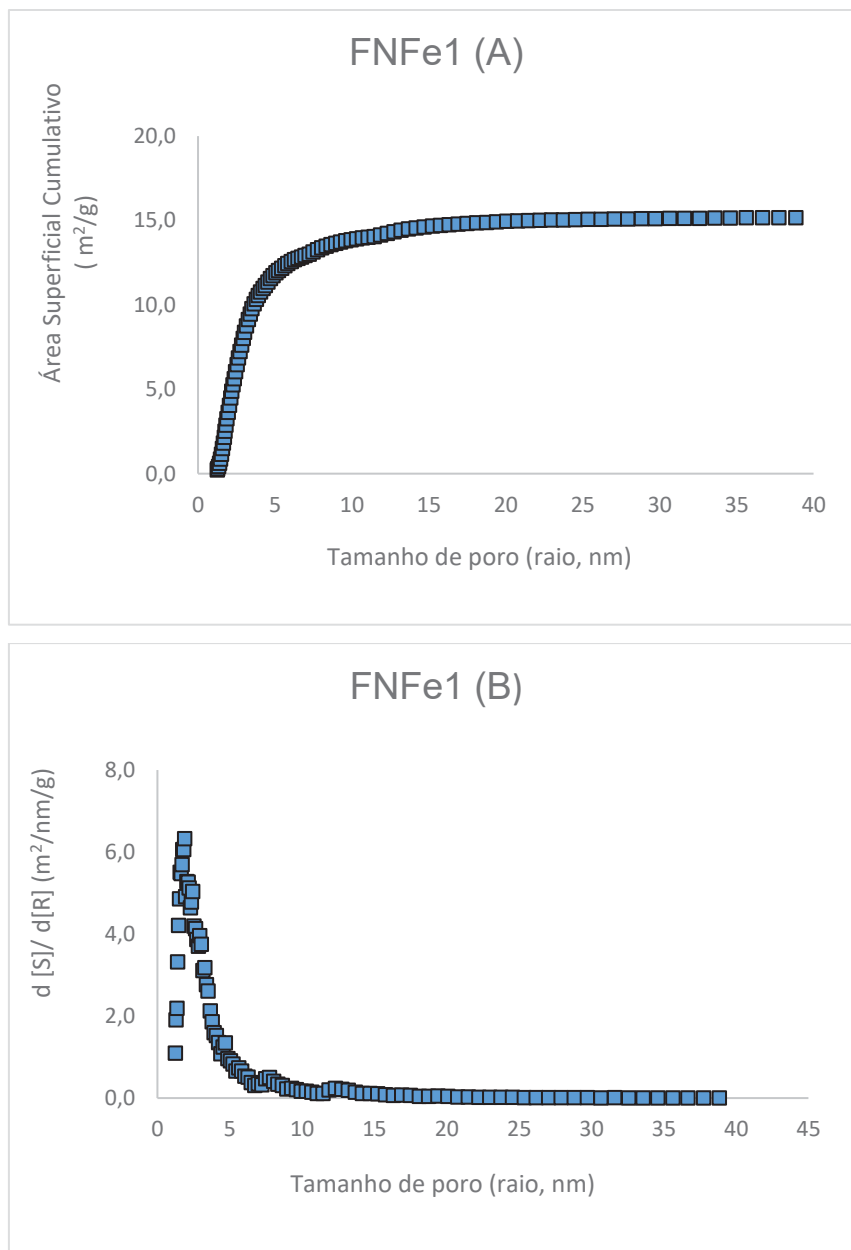
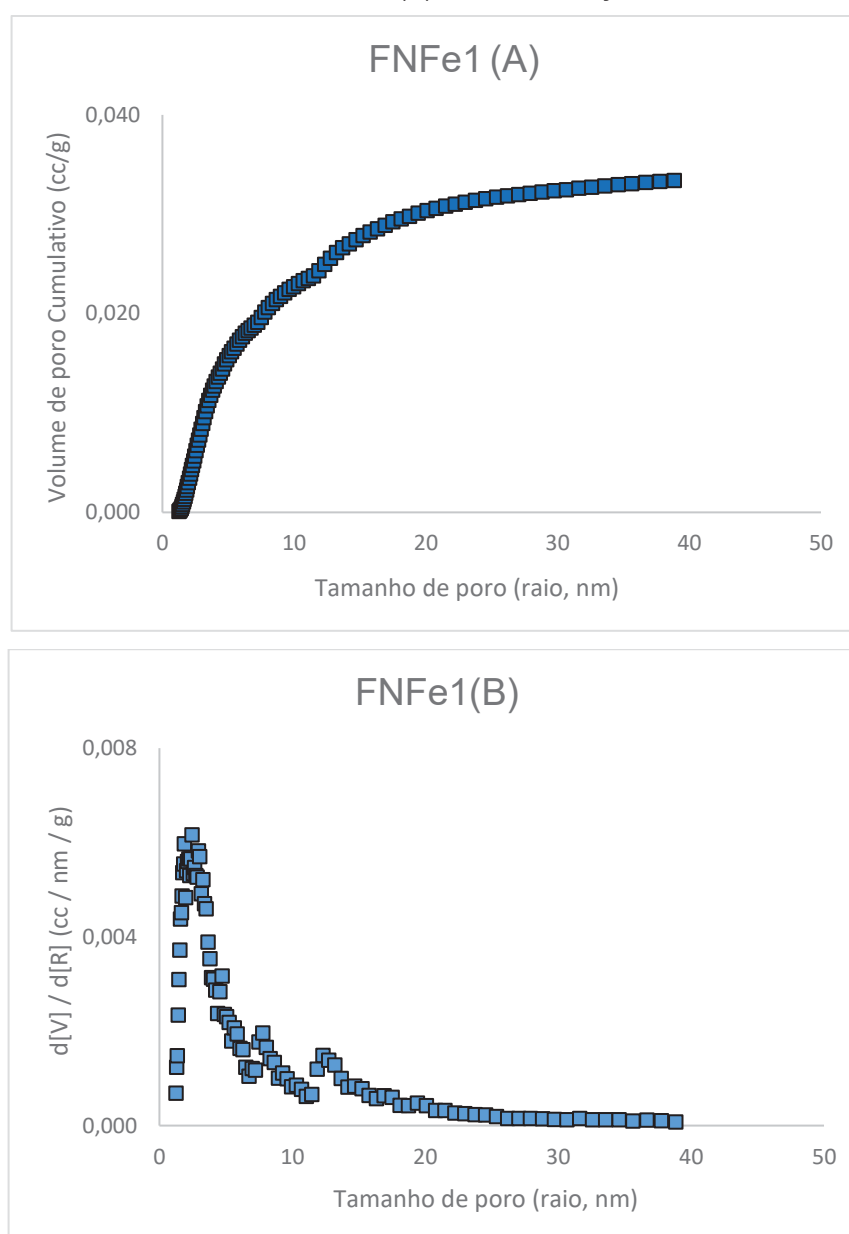


TABELA 6. 1- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNFe1

Propriedades	FNFe1
Área superficial BET, m <sup>2</sup> /g	18,87
Volume total do poro*, cm <sup>3</sup> /g	0,03

\*Para poros menores que 66,35 nm (raio)

FIGURA 6. 3 - VOLUME CUMULATIVO DE FNFe1 (A) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B)



A FIGURA 6.4 é a isoterma de sorção de nitrogênio a  $-195,8^{\circ}\text{C}$  sobre FNFe2. Como esperado, observa-se também uma isoterma tipo III de acordo com a classificação BET (BRUNAUER *et al.* 1940) com histerese. A área superficial apresentada na TABELA 6.2, que é de  $22,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , se assemelha também a área superficial obtida para as partículas de FNFe1 e as áreas relatadas em estudos anteriores (CHEERA *et al.* 2016; PRASAD *et al.* 2017a).

A FIGURA 6.5 mostra (a) a área superficial cumulativa e (b) a distribuição da área superficial em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Pode-se perceber que a área superficial dos poros das NPs se torna constante

(aproximadamente  $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) à medida que o tamanho de poro aumenta. Também, pode-se perceber uma distribuição de área superficial variando de 1 a 40 nm com pico bem definido em 2 nm.

A FIGURA 6.6 mostra (a) o volume de poro cumulativo e (b) a distribuição do volume de poro em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.6 (a) percebe-se que as nanopartículas FNFe2 possuem maior volume de poro de  $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , se tornando constante a medida que o tamanho de poro aumenta.

Os resultados obtidos para as partículas de ferro – FNFe1 e FNFe2 – indicam que estas partículas possuem característica semelhantes com superfícies porosas, mais precisamente com a presença de mesoporos devido ao diâmetro médio dos poros de 4 a 80 nm e, assim, possuindo características favoráveis ao uso em processos de catálises e adsorção. Vale ressaltar que a classificação da IUPAC para diâmetro de poros é de estrutura microporosa para poros menores de que 2 nm, estrutura mesoporosa para poros com tamanho de 2 – 50 nm e estrutura macroporosa para poros maiores de 50 nm (IUPAC, ELZOGHBY *et al.* 2021).

FIGURA 6. 4 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A  $-195,8 \text{ }^\circ \text{C}$  SOBRE FNFe2: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

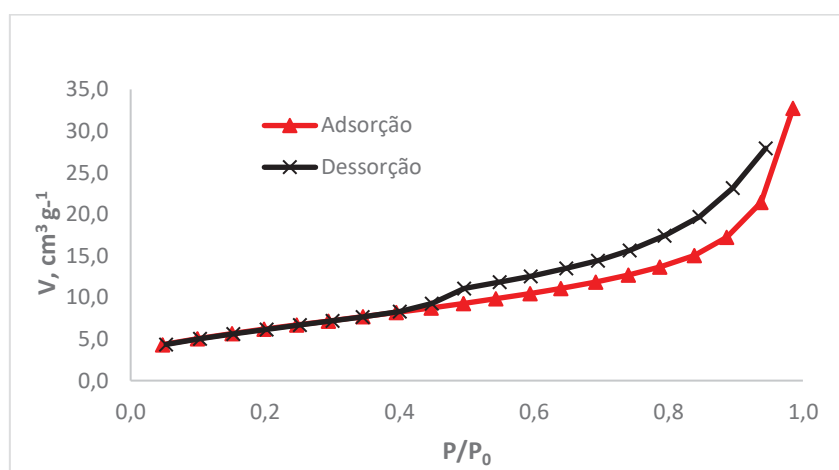


FIGURA 6. 5 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE NP FNFe2 (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (A)

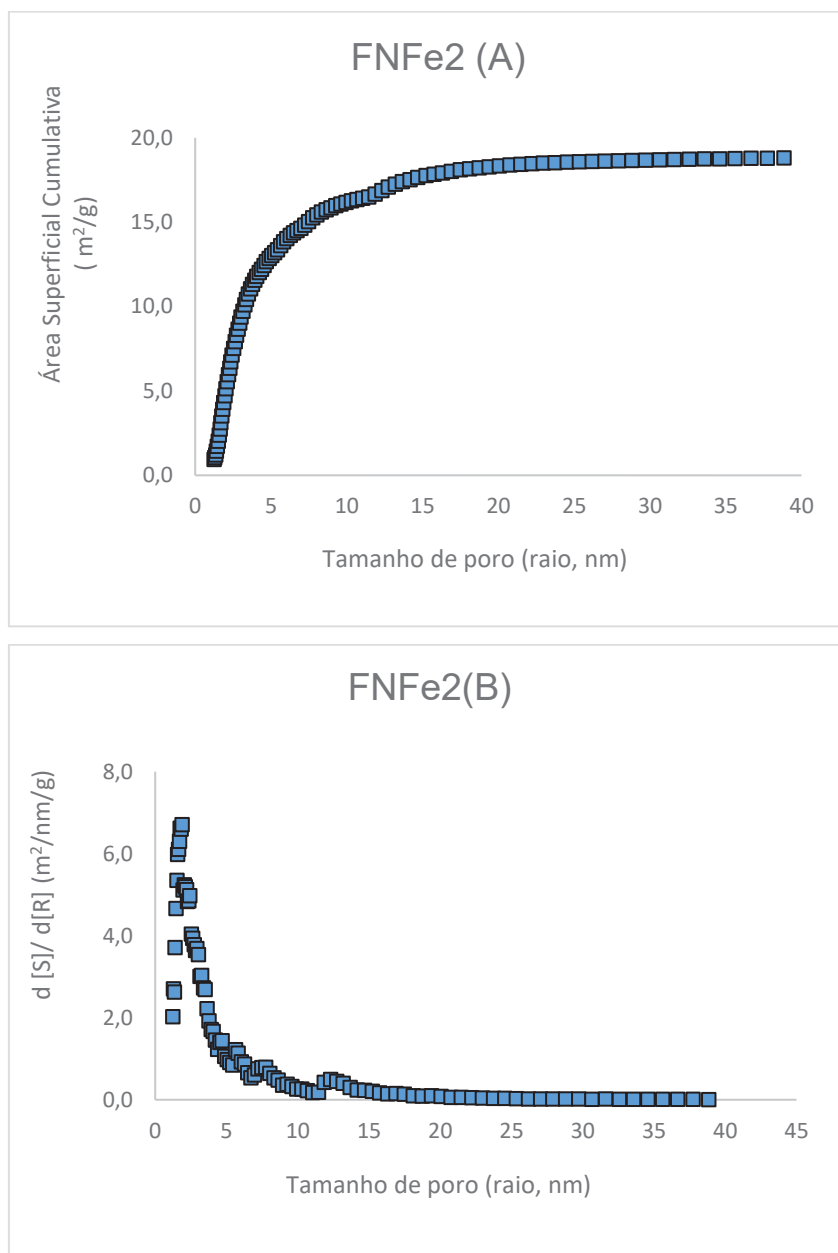
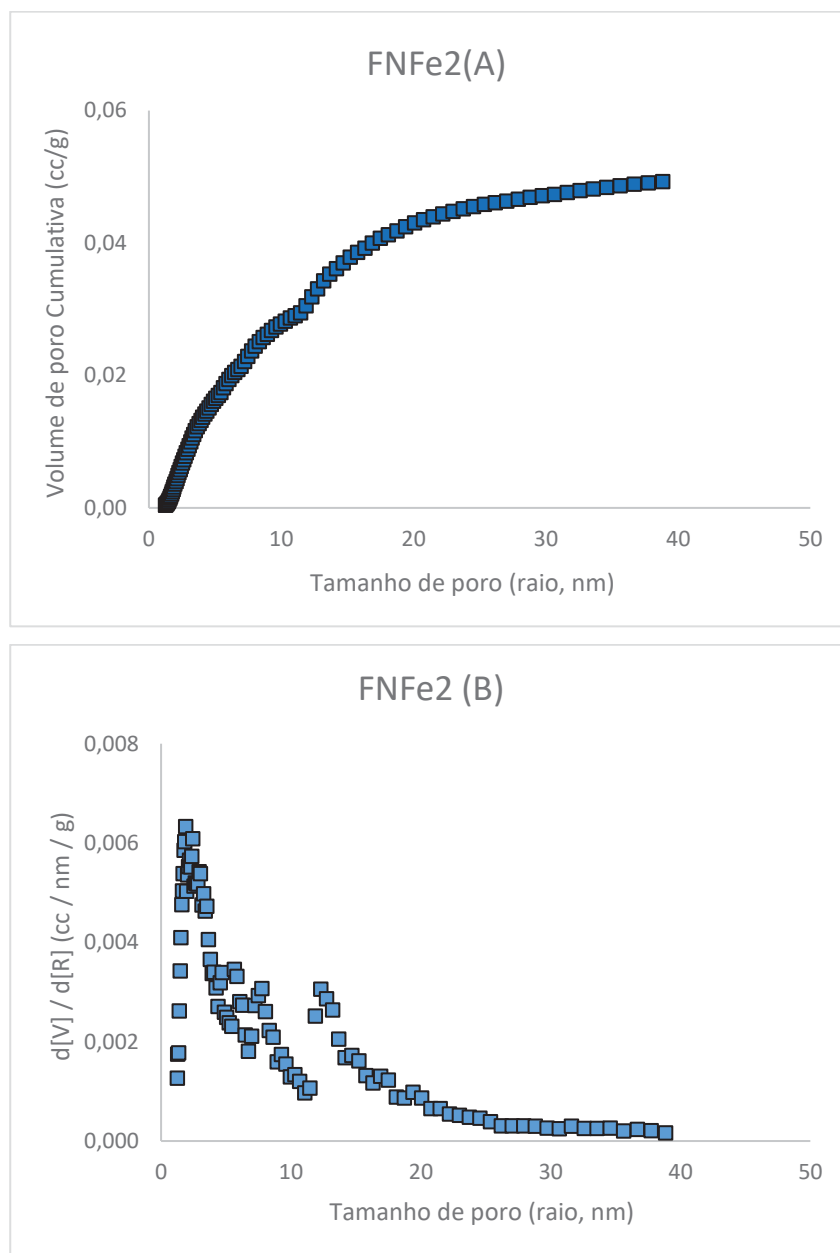


TABELA 6. 2- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNFe2

Propriedades	FNFe2
Área superficial BET, m <sup>2</sup> /g	22,86
Volume total do poro*, cm <sup>3</sup> /g	0,05

\*Para poros menores que 66,96 nm

FIGURA 6. 6 - VOLUME CUMULATIVO FNFe2  
(A) E DISTRUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B)



A FIGURA 6.7 é a isoterma de sorção de nitrogênio a  $-195,8^{\circ}\text{C}$  sobre FNTi. Na Figura 6.7 observa-se uma isoterma tipo III de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER *et al.* 1940) e sem a presença de histerese. Segundo a literatura, este tipo de isoterma pode indicar dois opostos: a ausência de poros ou a presença de macroporos. Além disso, a área superficial obtida neste trabalho (TABELA 6.3) cujo valor é de  $9,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  está próxima a obtida pelo trabalho de Ansari *et al.* (2022) que foi de  $7,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para nanoestruturas de titânio.

A FIGURA 6.8 mostram (a) a área superficial cumulativa e (b) a distribuição da área superficial em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.8 (a) pode-se perceber que a área superficial das NPs se torna constante (aproximadamente  $8,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a medida que o tamanho de poro aumenta. Por meio da FIGURA 6.8 (b) pode-se perceber uma distribuição de área superficial variando de 1 a 40 nm com pico bem definido em 1,3 a 3,7 nm de tamanho de poro (raio).

A FIGURA 6.9 mostra (a) o volume de poro cumulativo e (b) a distribuição do volume de poro em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.9 (a) percebe-se que as partículas de FNTi possuem volume de poro de  $0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , se tornando constante a medida que o tamanho de poro aumenta.

Estes resultados indicam que, as FNTi possuem área superficial menor que as áreas superficiais de FNFe1 e FNFe1, podendo este valor afetar o desempenho fotocatalítico dessas nanoestruturas.

TABELA 6. 3- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE FNTi

Propriedades	FNTi
Área superficial BET, $\text{m}^2/\text{g}$	9,21
Volume total do poro*, $\text{cm}^3/\text{g}$	0,03

\*Para poros menores que 71,36 nm

FIGURA 6. 7 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A  $-195,8 \text{ }^\circ \text{C}$  SOBRE FNTi: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

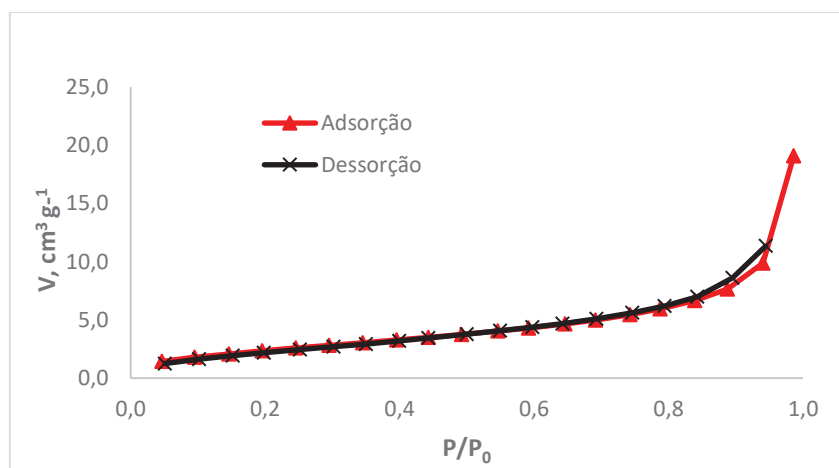


FIGURA 6. 8 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNTi (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B)

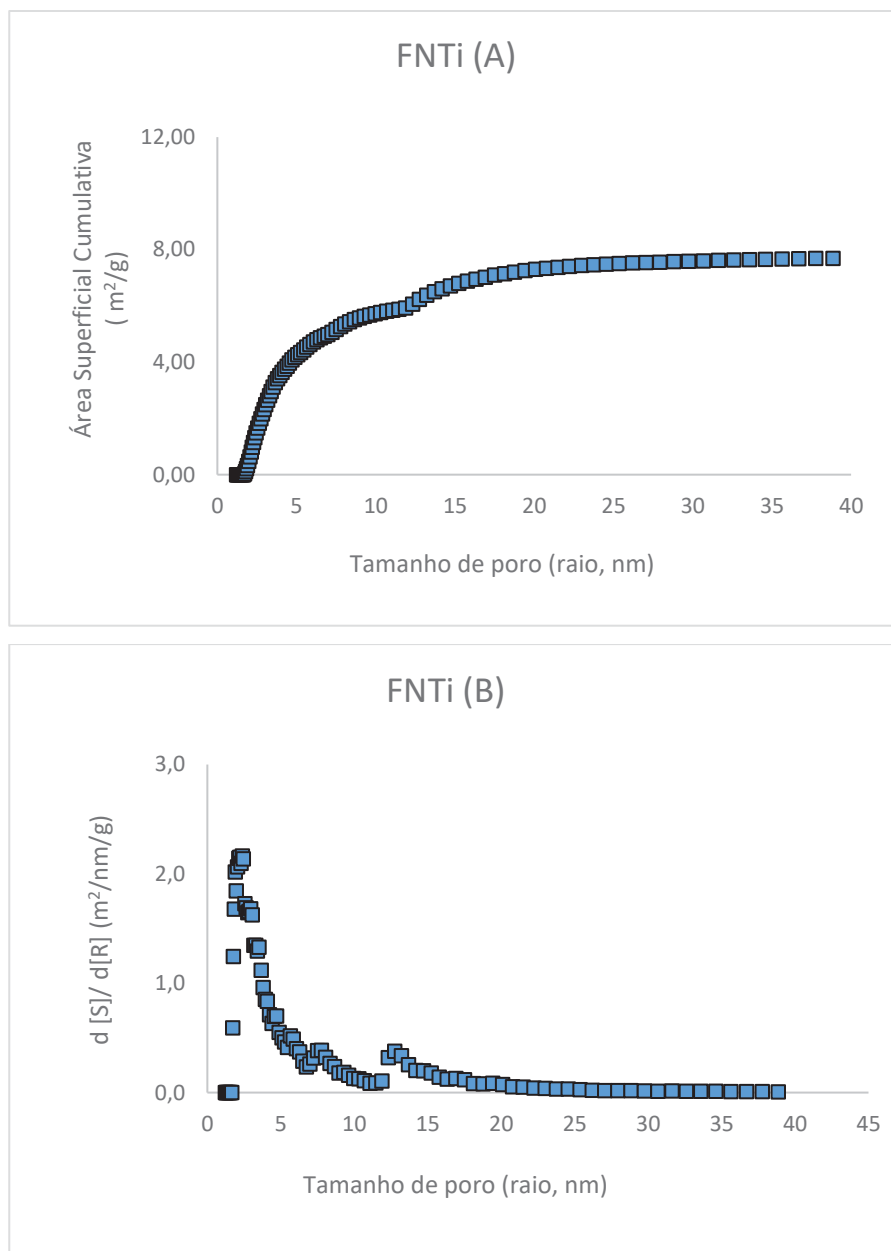
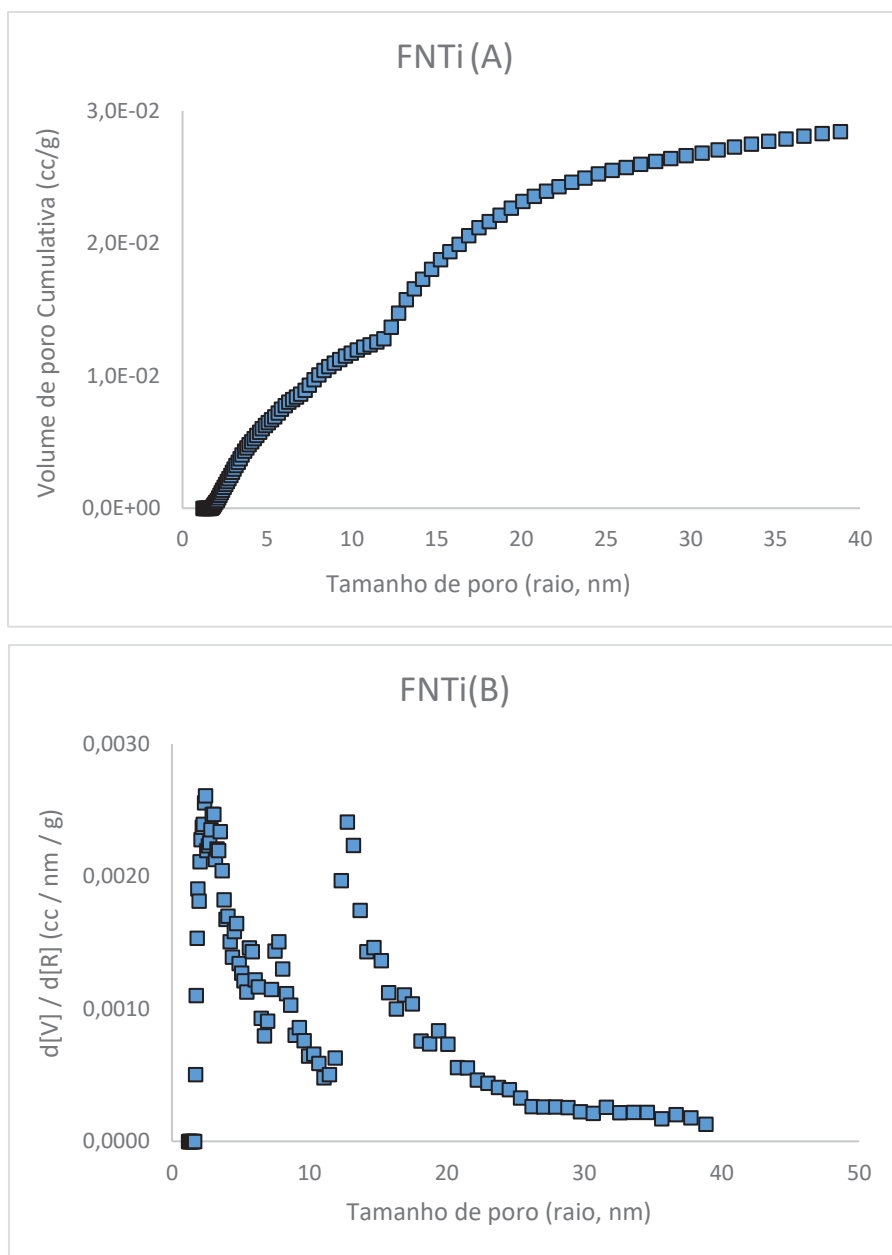


FIGURA 6. 9 - VOLUME CUMULATIVO FNTi (A) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B)



A FIGURA 6.10 é a isoterma de sorção de nitrogênio a  $-195,8^{\circ}\text{C}$  sobre as partículas de FNMg. Na Figura 6.10 observa-se uma isoterma tipo III de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER *et al.* 1940) com a presença do fenômeno histerese. A área superficial encontrada para as partículas de FNMg foi de  $3,79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (TABELA 6.4), com volume total de poro e raio médio do poro de  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $79,43 \text{ nm}$ , respectivamente.

A FIGURA 6.11 mostra (a) a área superficial cumulativa e (b) a distribuição da área superficial em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da



análise da FIGURA 6.11 (a) pode-se perceber que a área superficial das NPs se torna constante (aproximadamente  $3,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a medida que o tamanho de poro aumenta. A FIGURA 6.11 (b) mostra uma distribuição de tamanho de poro variando de 1 a 40 nm com pico bem definido em 2,2 a 3 nm.

A FIGURA 6.12 mostra (a) o volume de poro cumulativo e (b) a distribuição do volume de poro em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.12 (a) percebe-se que as FNMg possuem maior volume de poro de  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , se tornando constante a medida que o tamanho de poro aumenta.

Estudos recentes (KALAIMATHI *et al.* 2021; NADEEM *et al.* 2022; SUBA, SELVARAJAN E DEVADASAN, 2022) de síntese verde de nanomateriais de magnésio não trazem resultados e discussões sobre área superficial das nanopartículas. Duarte (2018) sintetizou óxidos de magnésio revestidos de carbono e obteve áreas superficiais maiores ( $93$  a  $222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) das que foram encontradas neste trabalho. No entanto, os autores utilizaram método convencional de sol gel na síntese.

TABELA 6. 4- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNMg

Propriedades	FNMg
Área superficial BET, $\text{m}^2/\text{g}$	3,79
Volume total do poro*, $\text{cm}^3/\text{g}$	0,01

\*Para poros menores que 79,43 nm

FIGURA 6. 10 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A  $-195,8^\circ \text{ C}$  SOBRE FNMg: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

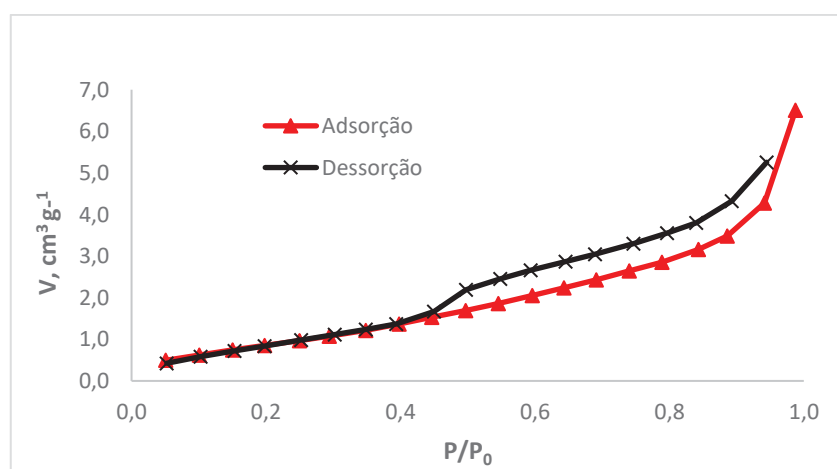


FIGURA 6. 11 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNMg (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B)

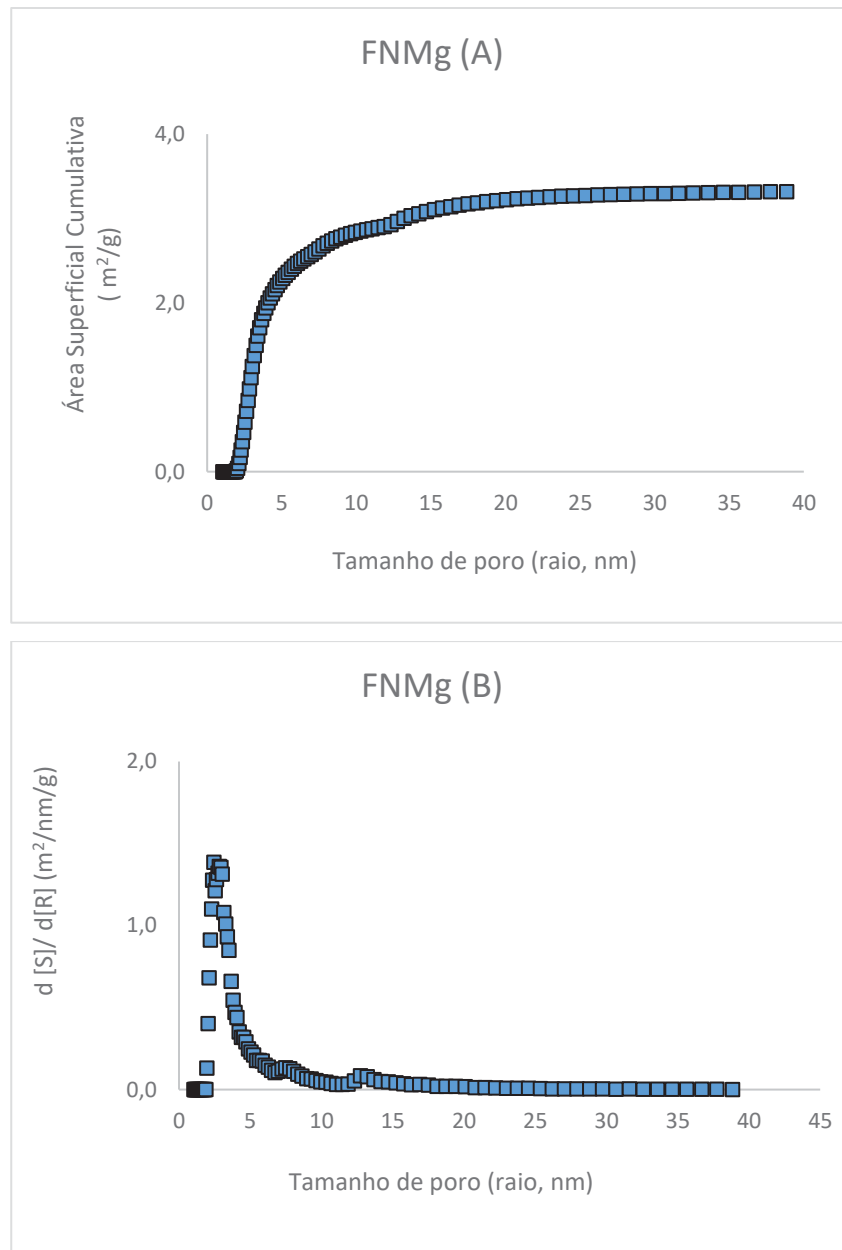
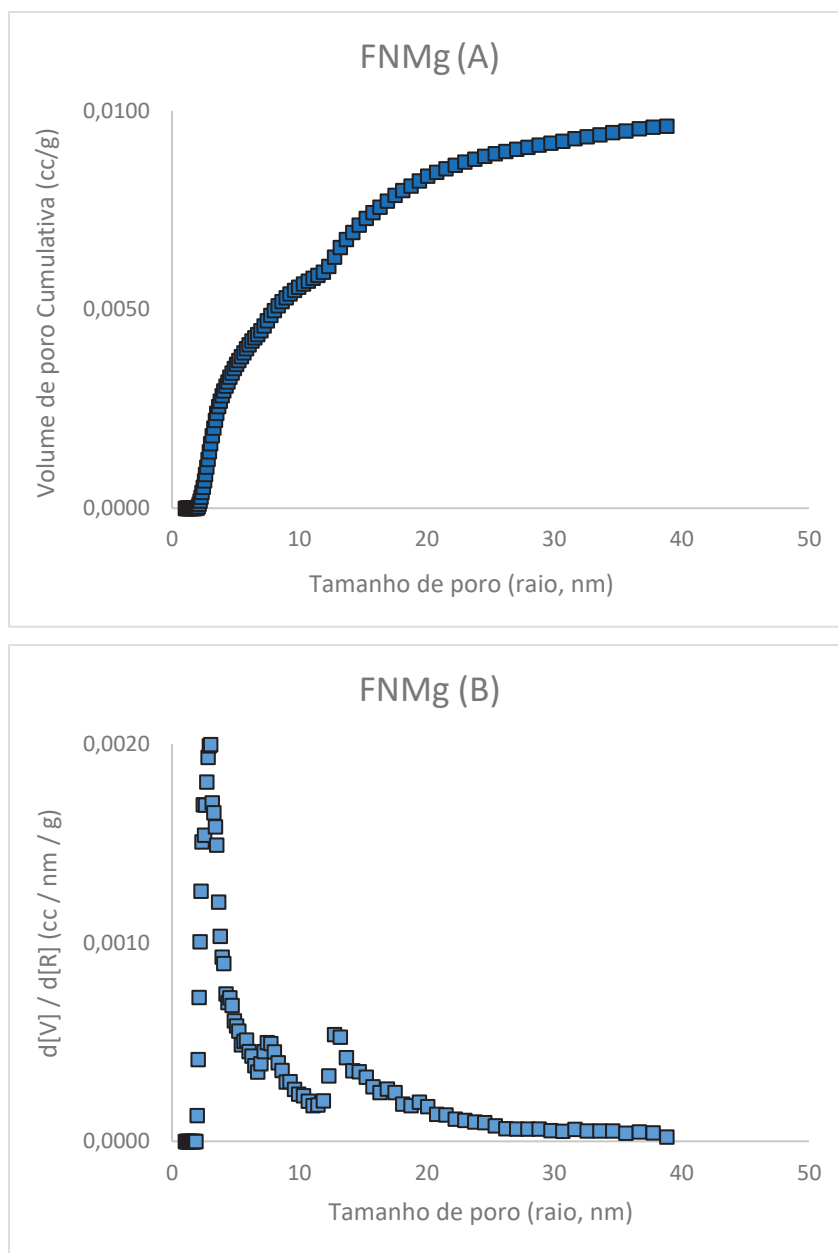


FIGURA 6. 12 - VOLUME CUMULATIVO FNMg (A) E DISTRUIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B)



A FIGURA 6.13 é a isoterma de sorção de nitrogênio a  $-195,8^{\circ}\text{C}$  sobre FNCu. Na Figura 6.13 observa-se uma isoterma tipo III de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER *et al.* 1940) com a presença do fenômeno histerese. Os resultados obtidos, no entanto, levam-nos a crer que esta é uma estrutura microporosa (TABELA 6.5). Elzoghby *et al.* (2021) também obteve óxidos de cobre com características de microporos.

A área superficial das partículas de FNCu foi encontrada como sendo igual a  $18,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (TABELA 6.5). Este valor é próximo ao encontrado por Elzoghby *et al.*

(2021) quando sintetizou nanoestruturas de cobre e poliamida para sorção de urânio e obteve  $16,89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . No entanto, quando os autores sintetizaram óxido de cobre sem poliamida a área superficial do material foi de  $40,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ainda, de acordo com a TABELA 6.5, observa-se  $0,037940 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para o volume total do poro, que está próximo do encontrado pelos autores para óxido de cobre, que foi de  $0,026 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

A FIGURA 6.14 mostra (a) a área superficial cumulativa e (b) a distribuição da área superficial em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.14 (a) pode-se perceber que a área superficial das NPs se torna constantes (aproximadamente  $16,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a medida que o tamanho de poro aumenta. A FIGURA 6.14 (b) mostra a distribuição de área superficial em relação ao tamanho de poros. Pode-se perceber uma distribuição de área superficial variando de 1 a 20 nm com pico bem definido em 2,3 a 2,7 nm.

A FIGURA 6.15 mostra (a) o volume de poro cumulativo e (b) a distribuição do volume de poro em relação ao tamanho de poros das nanopartículas. Por meio da análise da FIGURA 6.15 (a) percebe-se que as FNCu possuem volume de poro de  $0,034 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , se tornando constante à medida que o tamanho de poro aumenta.

FIGURA 6. 13 - ISOTERMA DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO A  $-195,8^\circ \text{ C}$  SOBRE FNCu: ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

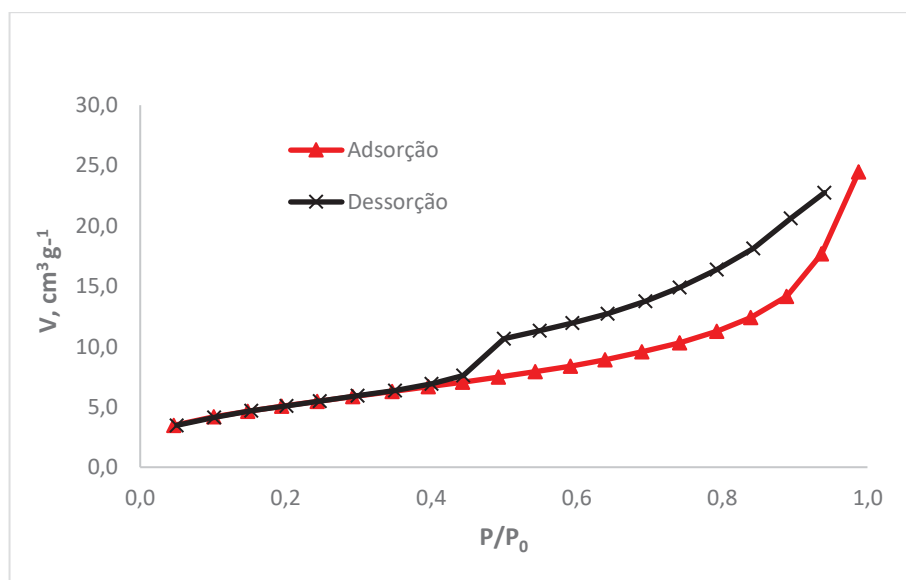


TABELA 6. 5- CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO FNCu

Propriedades	FNCu
Área superficial BET, m <sup>2</sup> /g	18,68
Volume total do poro*, cm <sup>3</sup> /g	0,04
Área superficial externa, m <sup>2</sup> /g	18,18
Volume do microporo, cm <sup>3</sup> /g	1,46 x 10 <sup>-6</sup>
Área do microporo, m <sup>2</sup> /g	0,50

\*para poros menores que 80,68 nm

FIGURA 6. 14 - ÁREA SUPERFICIAL CUMULATIVA DE FNCu (A) E DISTRIBUIÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL (B)

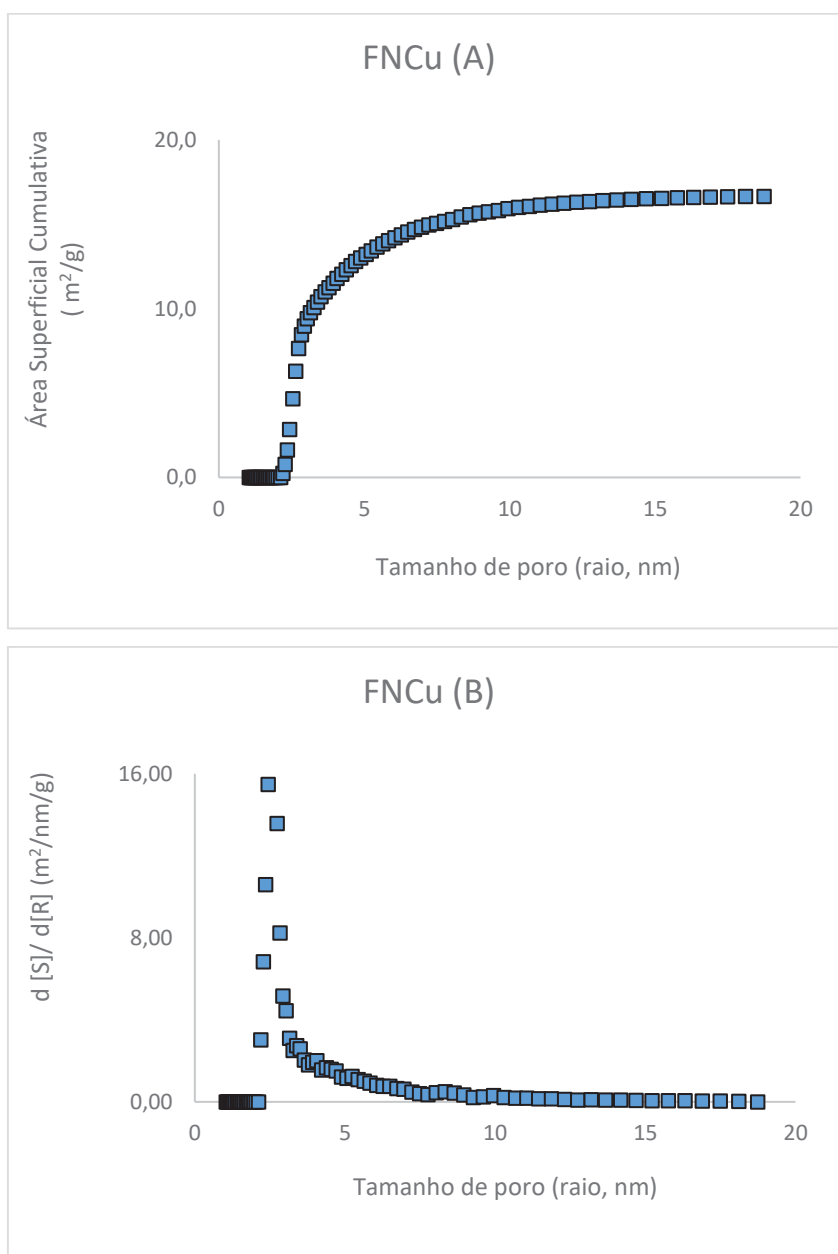
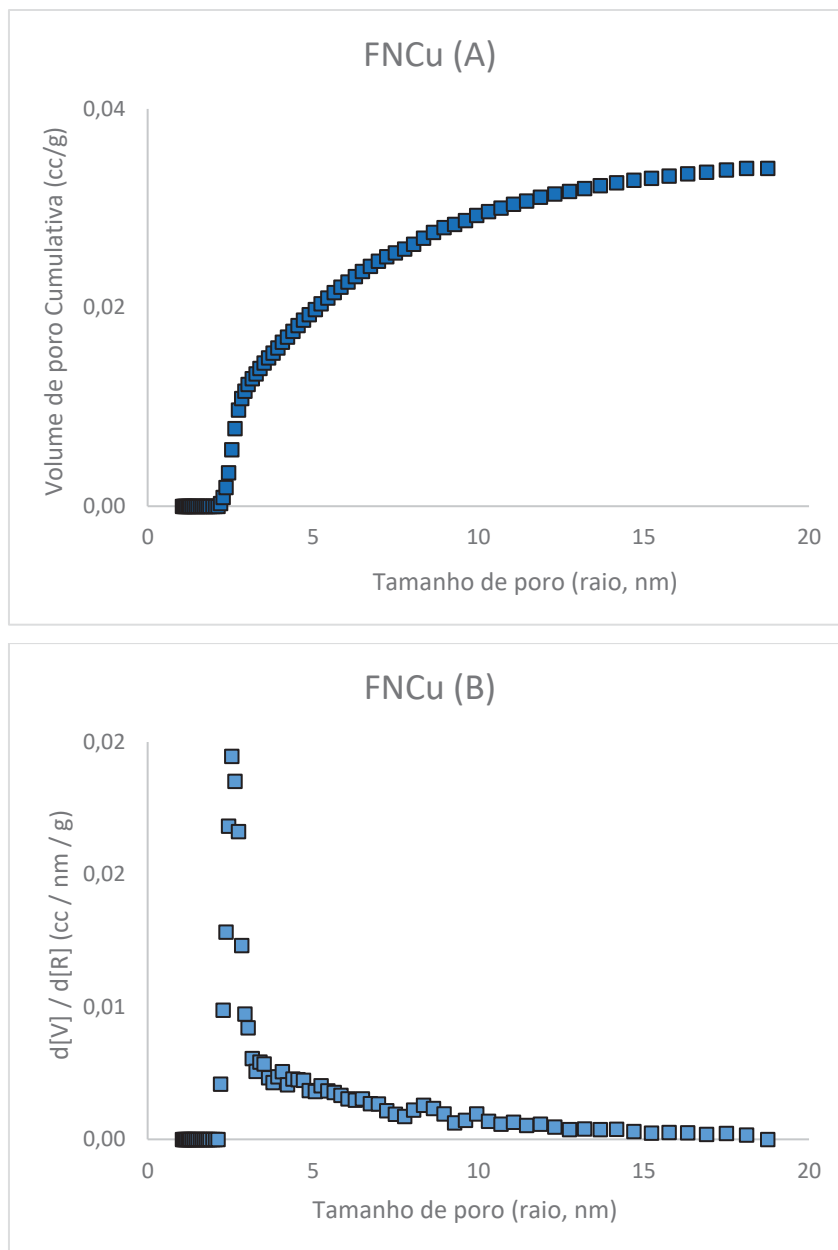


FIGURA 6. 15 - VOLUME CUMULATIVO FNCu (A) E DISTRIBUIÇÃO DE DISTRUIBIÇÃO DE VOLUME DE PORO (B)



### 6.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A FIGURA 6.16 é a microscopia eletrônica de varredura das partículas FNFe1. Observam-se partículas esféricas com tamanho entre 13 - 39 nm. Alguns aglomerados podem ser observados. Os tamanhos das partículas dos óxidos sintetizados produzidos por síntese verde foram similares aos encontrados na literatura. Cheera *et al.* (2016) obteve NPs de óxido de ferro com tamanho 20 - 35 nm e Buazar *et al.* (2016) obteve NPs de óxido de ferro no tamanho de 40 nm.

Padrões de difração de elétrons de área selecionada (DEAS) de anéis FNFe1 podem ser vistos na FIGURA 6.17. Materiais cristalinos mantêm a periodicidade do cristal na difração, apresentando pontos definidos pela convergência de feixes difratados específicos, como pode ser visto na FIGURA 6.17. Isto indica que as FNFe1 sintetizadas possuem características cristalinas.

FIGURA 6. 16 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNFe1: 0,5  $\mu\text{m}$  (A), 50 nm (B), 100 nm (C), 200 nm (D) e (E) 200 nm

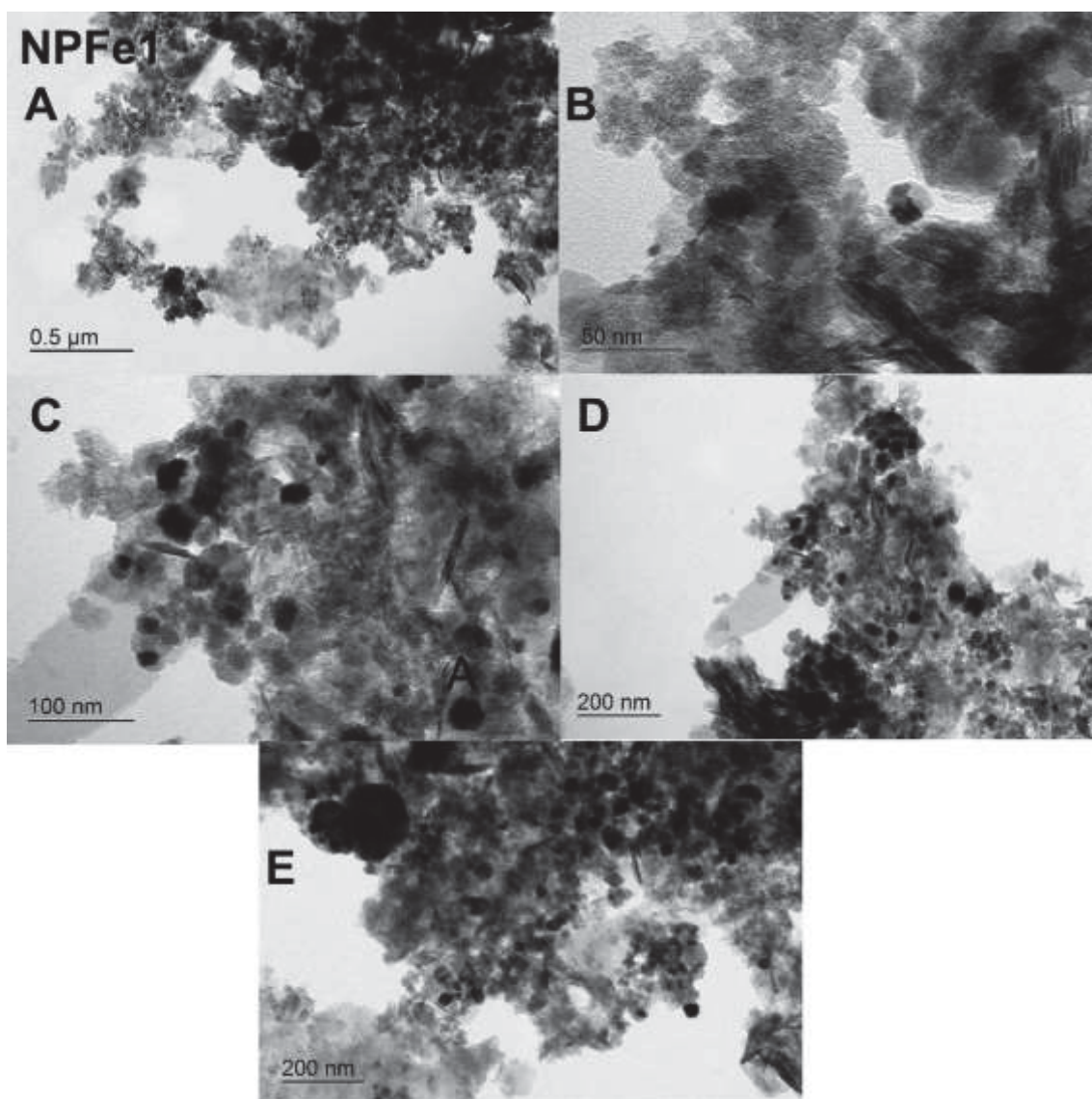


FIGURA 6. 17 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNFe1)

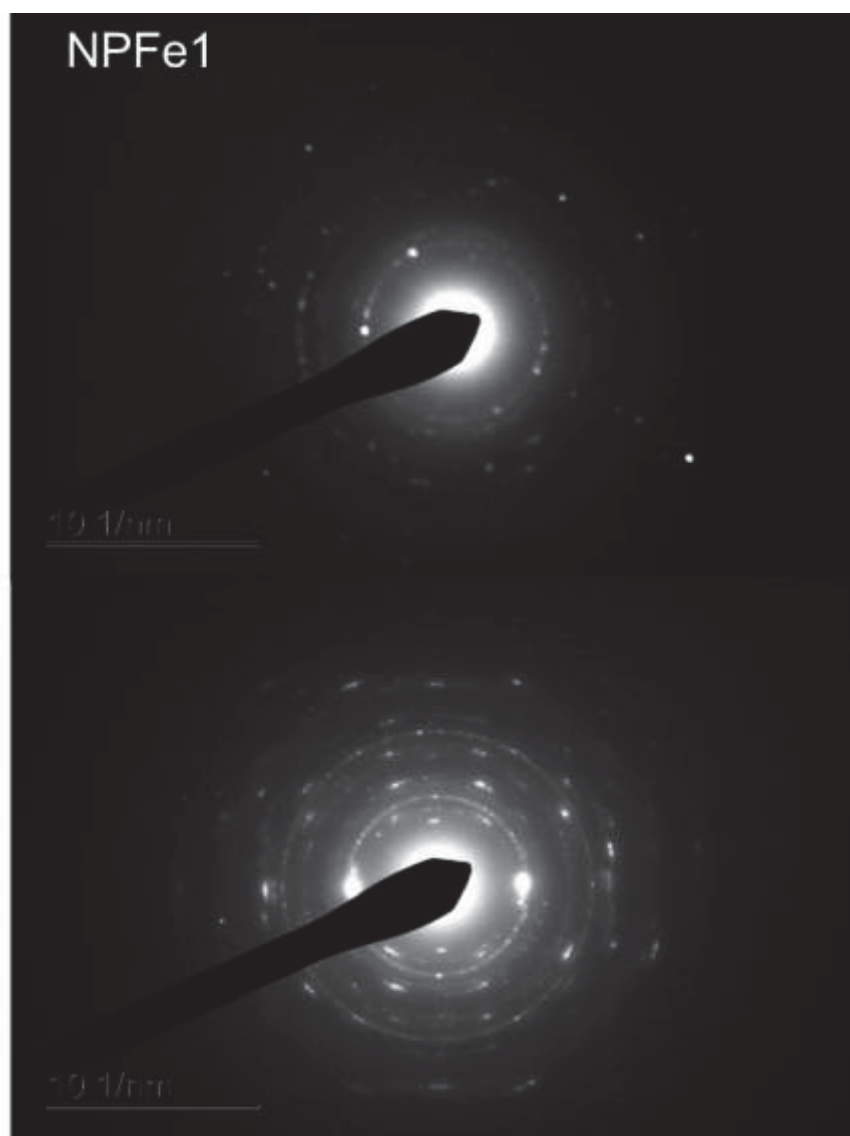




FIGURA 6. 18 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNFe2)

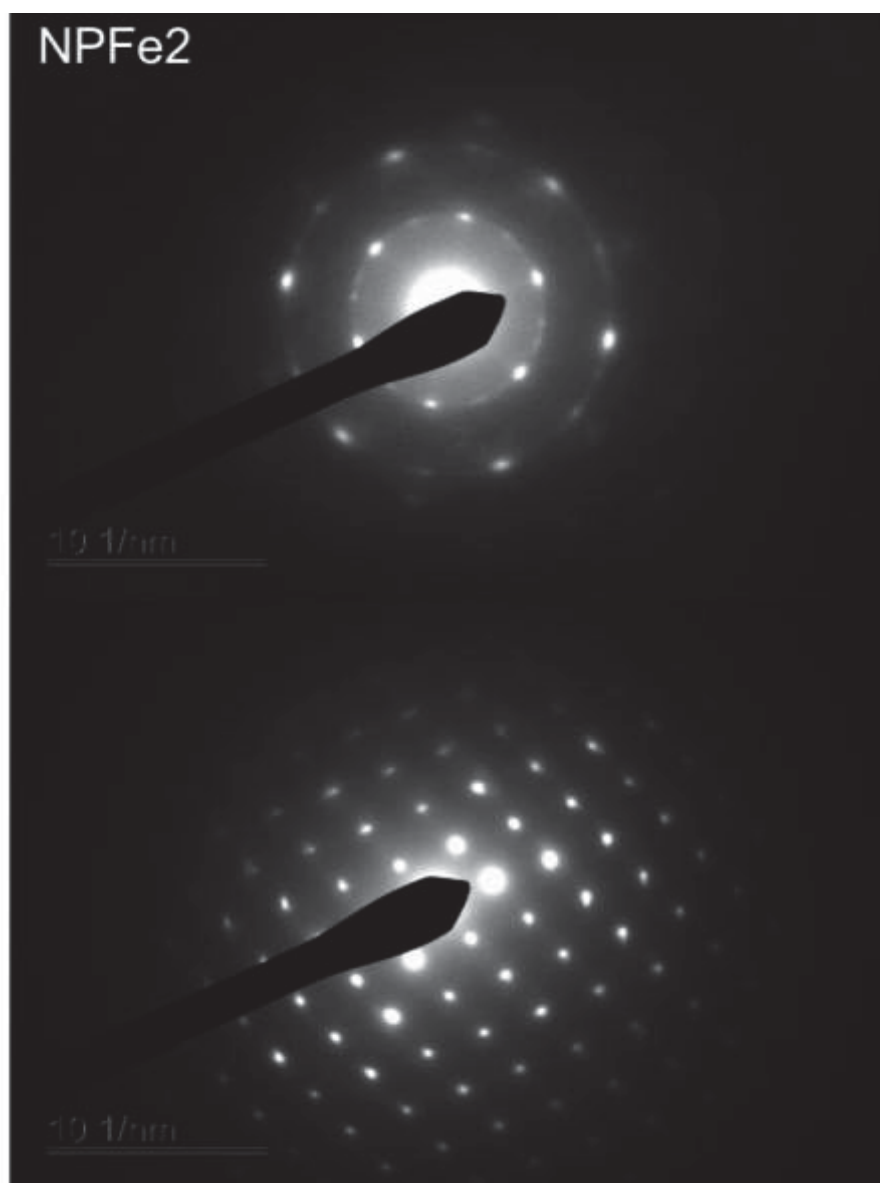
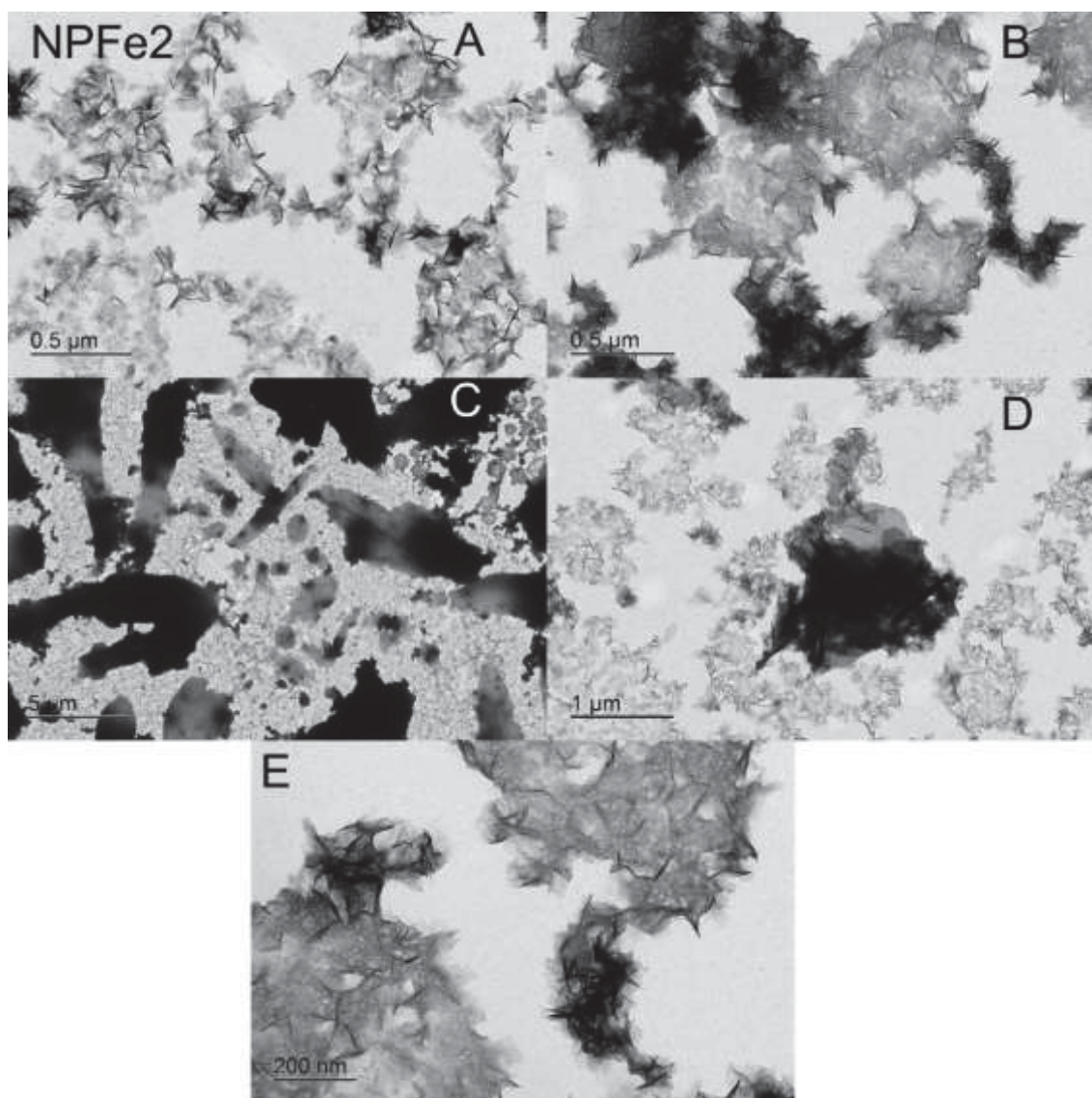


FIGURA 6. 19 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNFe2:  
0,5  $\mu\text{m}$  (A) e (B), 5  $\mu\text{m}$  (C), 1  $\mu\text{m}$  (D) e (E) 200 nm



A FIGURA 6.19 mostra a microscopia eletrônica de transmissão para as partículas FNFe2. É possível perceber partículas não esféricas heterogêneas, ou seja, com tamanho e formas variadas, sendo em sua maioria com formatos longitudinais. Este fato pode ser atribuído ao maior tempo de secagem em que a FNFe2 foi submetida (conforme TABELA 5.1) quando comparada com a FNFe1, fazendo com que a superfície de contato do material diminuísse. Nanomateriais em formatos esféricos em conjunto com forma de “agulha” como denominaram os autores, também foram encontrados no estudo de Wang *et al.* (2009). Os autores atribuíram o fato a oxidação das NPs. Fenômeno este que pode ter acontecido neste estudo devido ao tempo em que a amostra foi submetida a secagem. Resultados não esféricos de

estruturas sintetizadas por síntese verde também foram encontradas no estudo de Abisharani *et al.* (2019). No estudo em questão, as NPs foram caracterizadas como estrutura tetragonal. No entanto, a análise utilizada para determinação da forma e tamanho de partícula no referido estudo foi difração de raio X e não microscopia eletrônica de transmissão.

A FIGURA 6.18 expõe o padrão de difração de elétrons de áreas selecionadas (DEAS) da amostra de ferro FNFe2. A análise de DEAS para esta amostra indica nanomaterial com morfologia cristalina uma vez que a imagem apresenta pontos bem definidos característicos da presença de nanocristais.

A FIGURA 6.20 mostra a microscopia eletrônica de transmissão para as partículas – FNTi (conforme Tabela 5.1). As imagens apresentam tamanhos entre 16 - 37 nm e forma esférica. O tamanho e a forma esférica foram semelhantes aos encontrados em trabalhos anteriores, como o de Thakur *et al.* (2019) e Ansari *et al.* (2022) que sintetizaram NPs de Titânio por síntese verde usando extratos de folhas e encontraram NPs esféricas variando entre 15 – 45 nm. Além disso, as FNTi foram sintetizadas de maneira homogênea, ou seja, sem muitas aglomerações, em comparação com as nanopartículas de FnFe1 e FnFe2, por exemplo. Resultados semelhantes foram encontrados por Fouda *et al.* (2022) que sintetizaram nanopartículas de ferro e magnésio a partir de uma biomassa contendo o fungo *Aspergillus*, e encontraram nanopartículas sem nenhum tipo de aglomeração.

A FIGURA 6.21 mostra o padrão de difração de elétrons de áreas selecionadas (DAES) da amostra de titânio (FNTi). A análise de DAES mostra nanomaterial com característica cristalina. Resultado semelhante foi obtido por Thakur *et al.* (2019) que sintetizou NPs de titânio com característica cristalina usando extrato de folhas de *Azadirachta indica*. O trabalho de Rao *et al.* (2019) obteve anéis discretos na análise de DAES. Segundo os autores, anéis de difração circulares discretos são características de titânio na fase anatase. Este trabalho também obteve alguns anéis discretos o que pode indicar titânio sintetizado na fase anatase.

FIGURA 6. 20 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNTi: 5  $\mu\text{m}$  (A), 50 nm (B), 100nm (C) e (D), (E) 200 nm

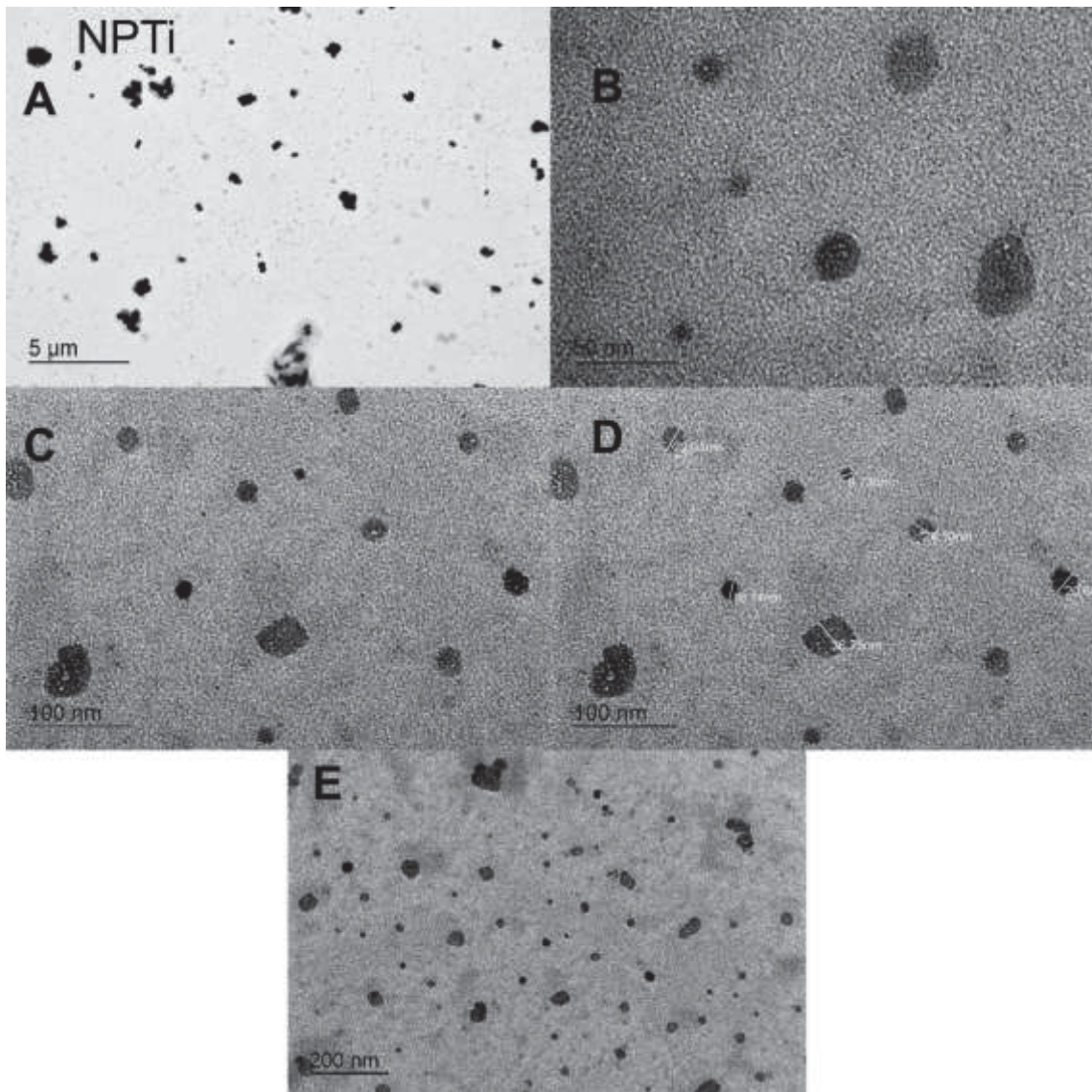


FIGURA 6. 21 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNTi)



A FIGURA 6.22 expõe a microscopia eletrônica de transmissão para as partículas - FNMg (conforme TABELA 5.1). Observa-se a presença de partículas esféricas e alguns aglomerados. Nanopartículas sintetizadas pela rota verde em conjunto com metais possuem tendência a se aglomerarem (WEI *et al.* 2021). Os tamanhos de partículas encontrados (28 – 40 nm) são diferentes dos obtidos no estudo de Suba *et al.* (2022) que obteve nanopartículas com tamanhos entre 15 – 20 nm, Vale ressaltar que no estudo anterior os autores sintetizaram nanopartículas com cloreto de rubídio dopadas com óxido de magnésio por meio da síntese verde. Em contrapartida, Ahmed *et al.* (2022) sintetizaram nanopartículas pela rota verde, utilizando microrganismos, com o objetivo de remediação do solo e encontrou nanopartículas esféricas de magnésio com tamanhos entre 38 – 57 nm.

A FIGURA 6.23 mostra o padrão de difração de elétrons de áreas selecionadas (DAES) da amostra de magnésio (FNMg). A análise de DAES indica ausência de “spots” definidos e isto sugere que o material possui, em sua maioria, partes amorfas. Este resultado difere do resultado de Suba *et al.* (2022) que obteve um padrão de difração de elétrons característico de materiais cristalinos. No entanto, Sackey *et al.* (2021) sintetizou óxido de magnésio com extrato de caroços de tâmaras em diferentes temperaturas e o óxido, submetido a secagem por 100°C durante 2 horas, apresentou natureza amorfa e forma esférica muito semelhante a encontrada neste trabalho.

FIGURA 6. 22 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNMg: 50 nm (A), 100 nm (B), (C) e (D), (E) 200 nm

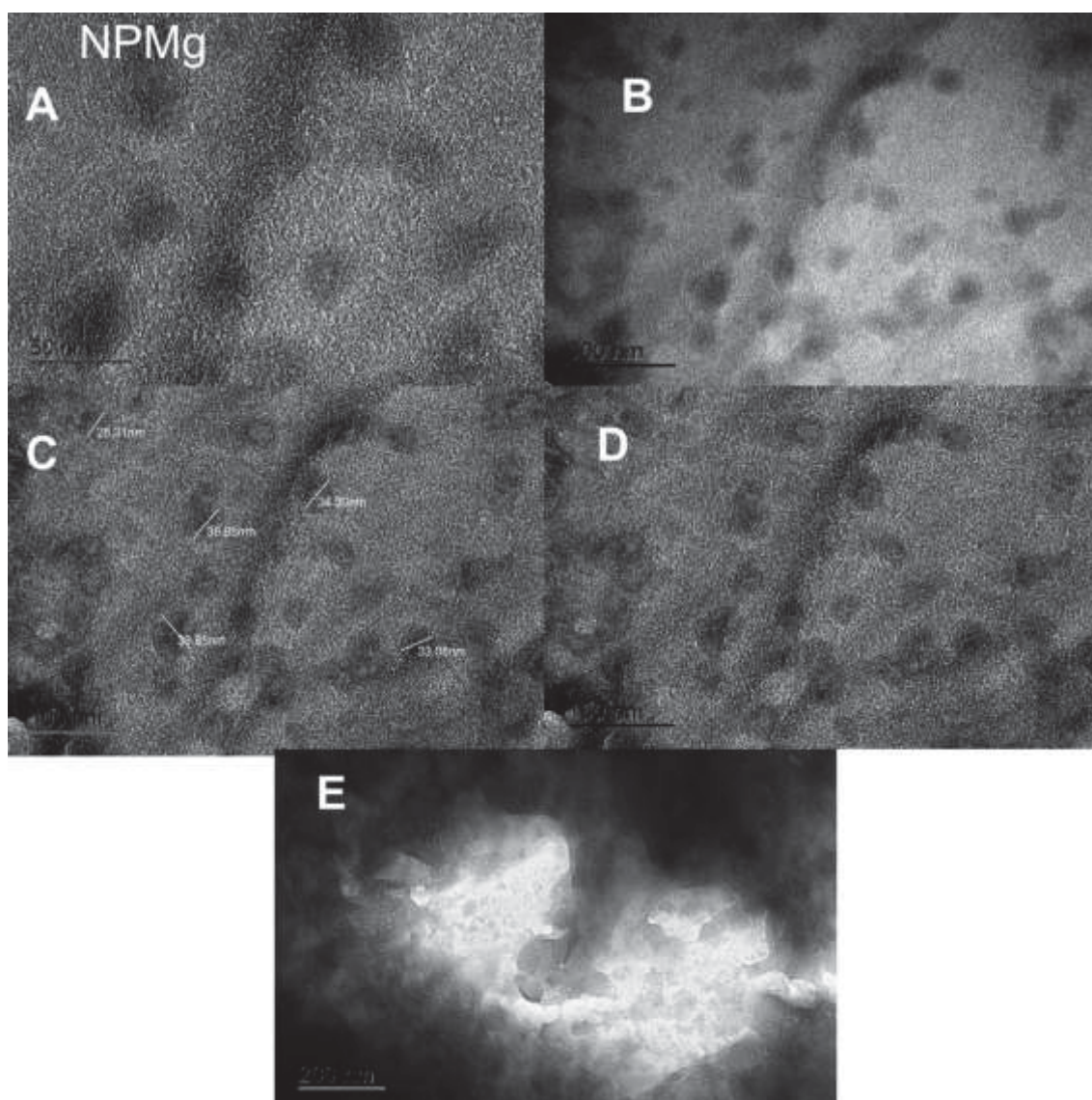
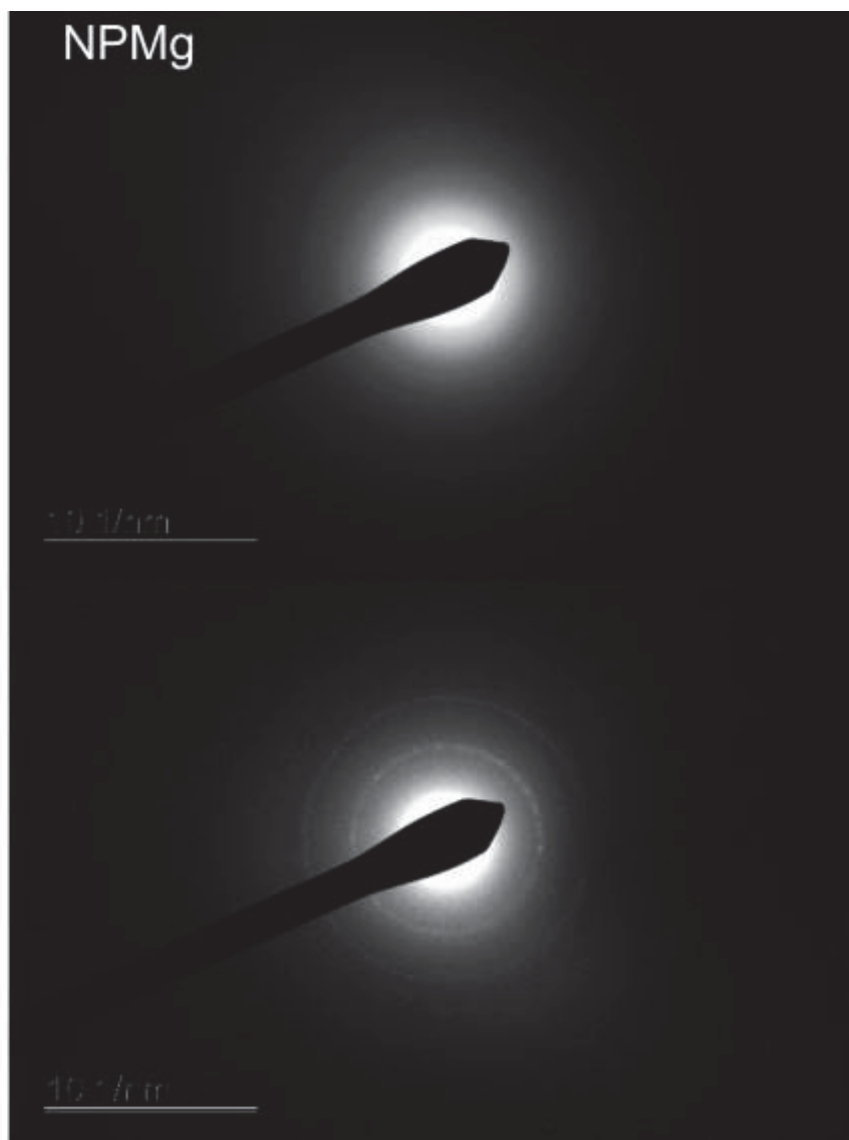


FIGURA 6. 23 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNMg)



A FIGURA 6.24 mostra a microscopia eletrônica de transmissão para as partículas - FNCu (conforme TABELA 5.1). Foram observadas nanopartículas com tamanho entre 3,8 e 5,8 nm e formato esféricos. Formas esféricas também foram observados no estudo de Fernandez *et al.* (2020) quando sintetizou nanopartículas de cobre utilizando extrato de repolho roxo, no entanto, a média do tamanho das NPs encontrado pelos autores foi de 77,5 nm. Por outro lado, El Refai *et al.* (2018) sintetizou nanopartículas de óxido de cobre com extrato de gengibre e alho e obteve nanopartículas com tamanhos entre 14,62 e 27,41 nm apresentando também formatos esféricos semelhantes a este trabalho.

A FIGURA 6.25 mostra o padrão de difração de elétrons de áreas selecionadas (DAES) da amostra de cobre (FNCu). A análise de DAES indica que as nanopartículas são cristalinas. Shubhashree *et al.* (2022) sintetizou nanopartículas altamente cristalinas, como os próprios autores denominaram, usando extrato de *Hyptis Suaveolens* (L). Corroborando com estes resultados, Nagar *et al.* (2018) também obteve nanomateriais de cobre altamente cristalinos.

FIGURA 6. 24 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS FNCu: 0,5  $\mu\text{m}$  (A), 5  $\mu\text{m}$  (B), 20 nm (C), 50 nm (D), 100 nm (E)

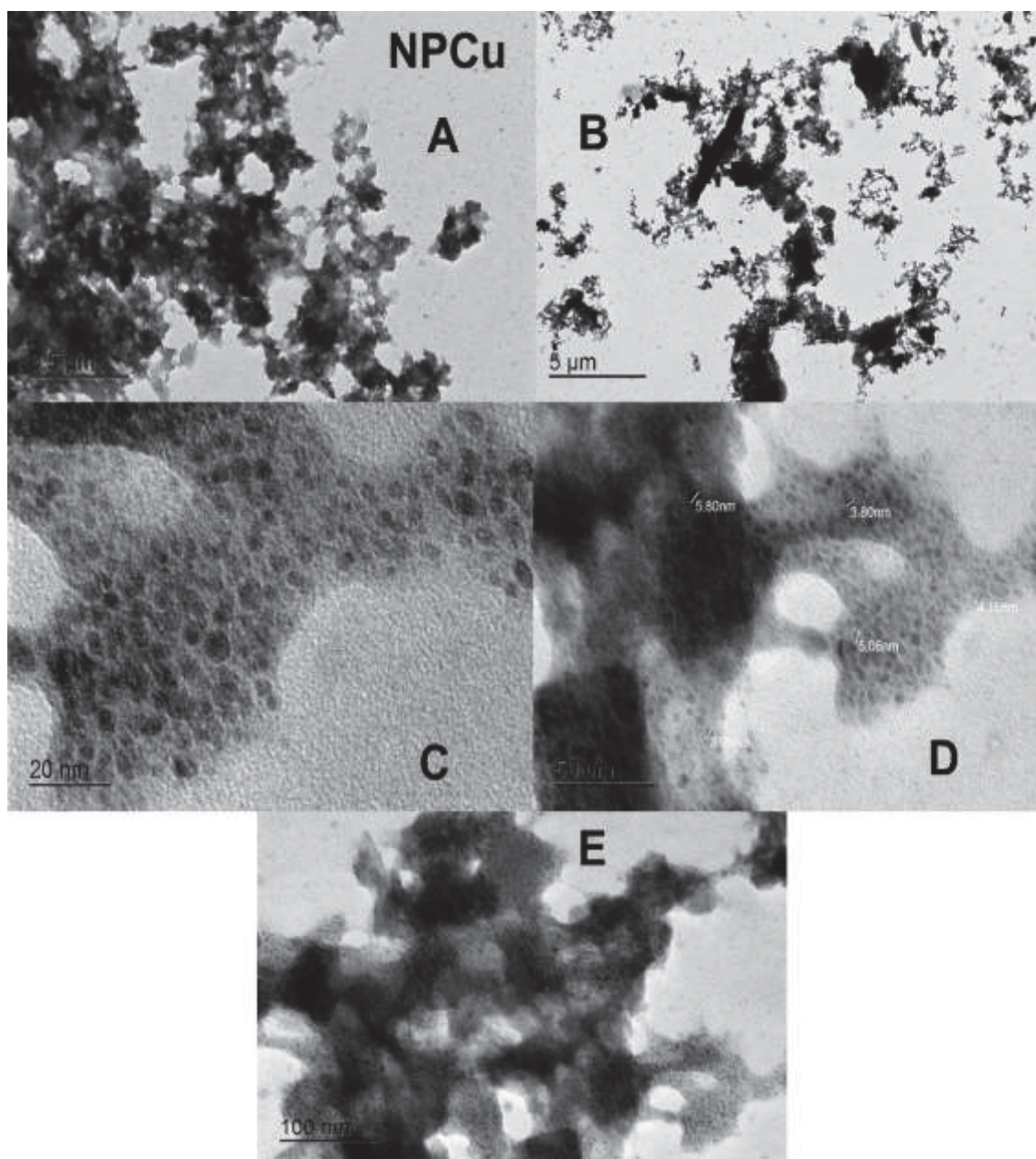
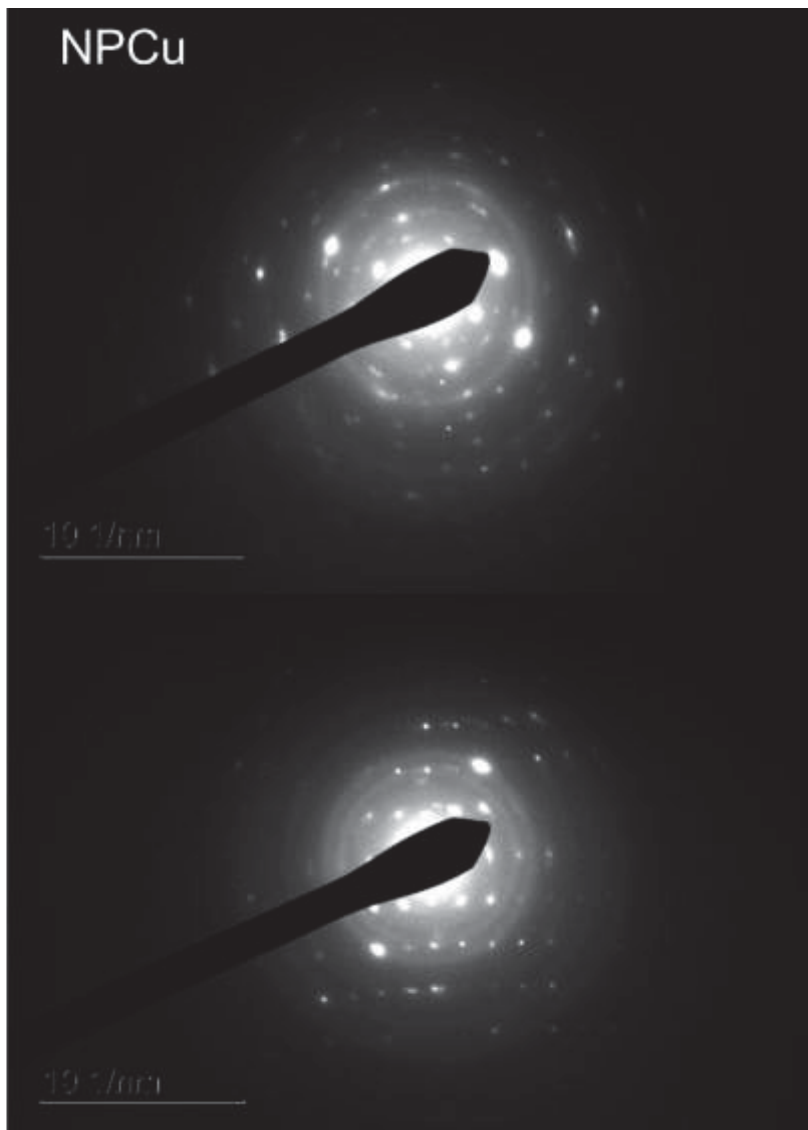




FIGURA 6. 25 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (FNCu)



### 6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A FIGURA 6.26 é a microscopia eletrônica de varredura das amostras de FNFe1. A imagem mostra nanomateriais com superfícies rugosas provavelmente formadas pela aglomeração das nanopartículas. Resultados semelhantes foram relatados por Pallela *et al.* (2019) que sintetizou nanopartículas de ferro pela rota verde usando extrato da planta *Sida Cordifolia*. Os autores obtiveram superfície semelhante a esta; no entanto, os termos utilizados para definição da superfície foi “*nano clusters*” que, segundos os autores, são resultados da aglomeração de várias nanopartículas menores formando, desta maneira, um aglomerado maior.

A FIGURA 6.27 mostra o espectro da soma de mapas (ESM) da amostra de ferro (FNFe1). A análise de ESM indica que os elementos ferro e oxigênio são os que mais apresentam maiores porcentagens na composição da massa -: 30,4 e 41,3 %, respectivamente – e este fato indica a formação de óxido de ferro. Outros elementos também foram detectados, tais como, enxofre, carbono, sódio e potássio. Estes elementos muito provavelmente são oriundos da casca de abóbora e do sal – sulfato de ferro heptahidratado - utilizado como precursor do ferro. Além disso, a FIGURA 6.27 apresenta sinais de ferro com pico de absorção óptico observado em aproximadamente 6,5 KeV que indica a absorção de nanocristalitos de ferro metálico. O mesmo pico foi observado no trabalho de Cheera (2016) que sintetizou nanopartículas de ferro a partir de casca de *Ridge gourd peels*, um vegetal encontrado na Índia.

FIGURA 6. 26 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNFe1: 1 kx (A), 5kx (B)

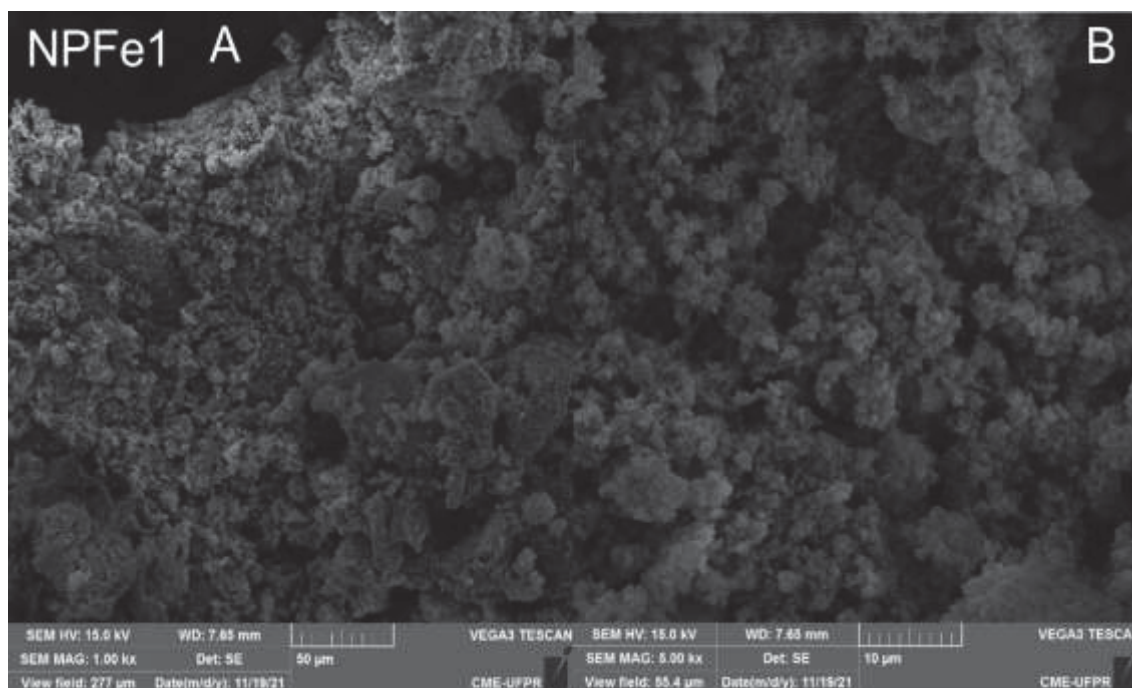
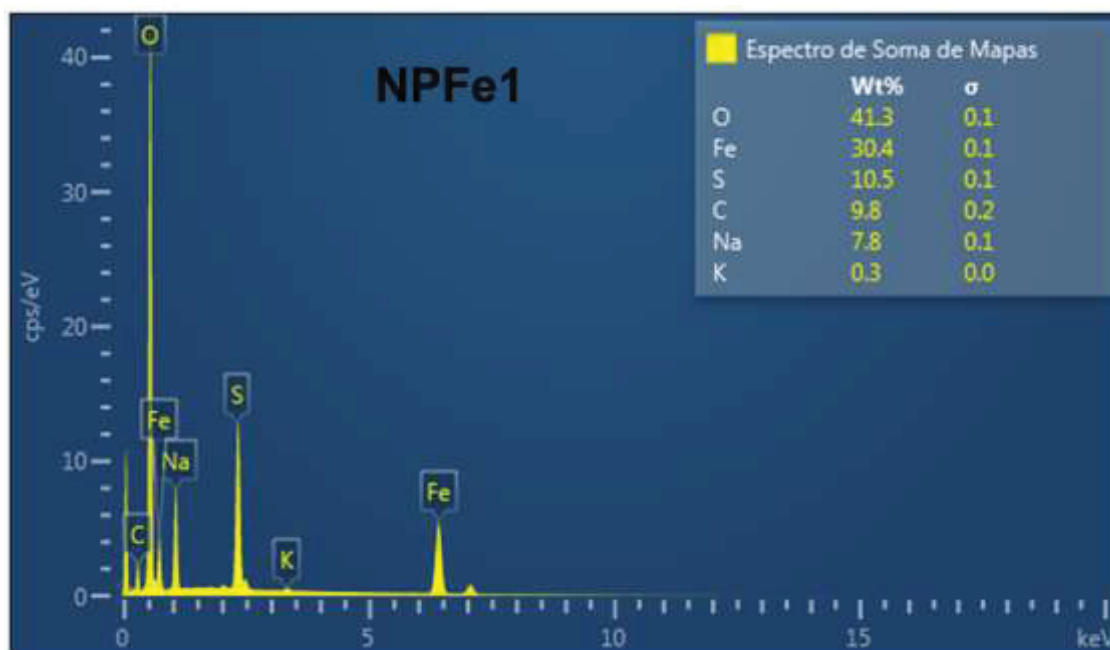


FIGURA 6. 27 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNFe1



A FIGURA 6.28 é a microscopia eletrônica de varredura das partículas de FNFe2 e mostra nanomateriais com superfície morfológica heterogênea, com característica rugosa e, porém, com aglomerados maiores que aqueles observados pelas FNFe1. Esta diferença na superfície das duas FNFe's pode ser atribuída devido ao tempo de secagem. A FNFe2 que foi submetida a um maior tempo não apresentou formatos esféricos, mas sim outro formato, o longitudinal. No entanto, um fenômeno que se pode observar nas superfícies de ambos nanomateriais é a aglomeração. Bensy *et al.* (2022) sintetizou nanopartículas de ferro por meio da *Ulva Lactuca* e atribuiu a ocorrência de aglomeração as forças de Van de Waals e atração magnética entre os nanomateriais.

A FIGURA 6.29 mostra o espectro da soma de mapas (ESM) da amostra de ferro (FNFe2). A análise de ESM indica que os elementos ferro e oxigênio são os que mais apresentam composição em massa 24,7 e 42,2 % respectivamente. Fato este que indica a formação de óxido de ferro. Porcentagem de semelhante massa de ferro (24,02%) foi encontrada por Dowlath *et al.* (2021). O extrato para síntese de NPs dos autores foi de origem etanólica. Aqui, no presente trabalho, se usou extrato a base de água para preparação das FNFe's. Outros elementos também foram identificados em menores quantidades. Estes elementos são provenientes do sulfato utilizado como precursor do ferro, como enxofre, por exemplo, e alguns elementos presentes na

casca da abóbora, como sódio e potássio. Vale ressaltar que o mesmo pico de absorção óptica observado por Cheera *et al.* (2016) foi também observado neste trabalho e podendo indicar a absorção de nanocristalitos metálicos.

FIGURA 6. 28 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNFe2: 20 kx (A), 50 kx (B)

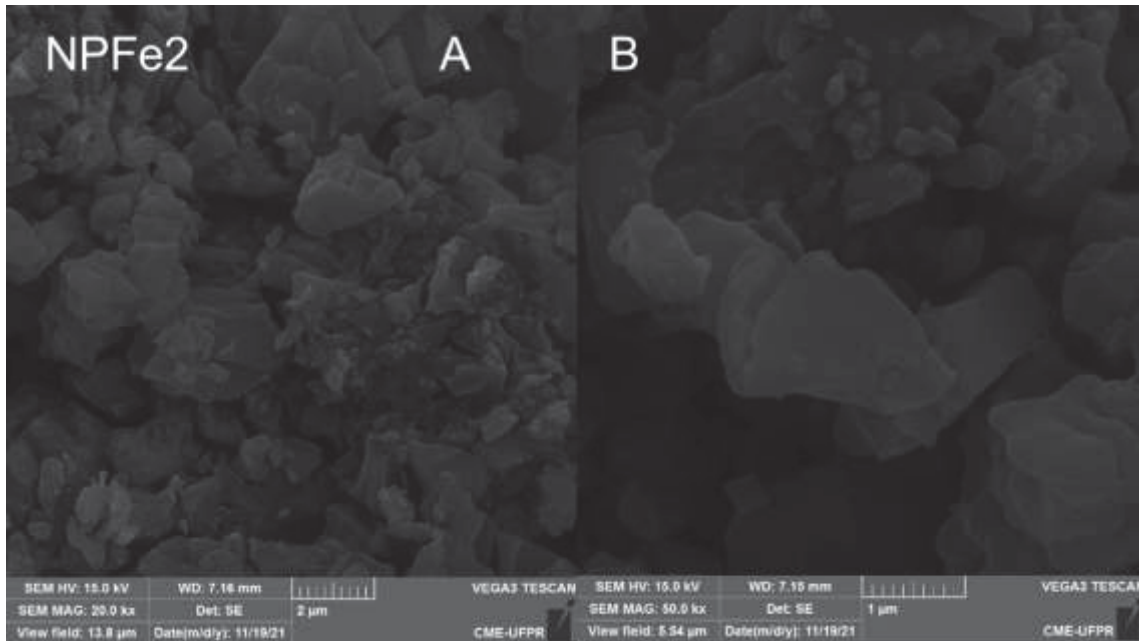
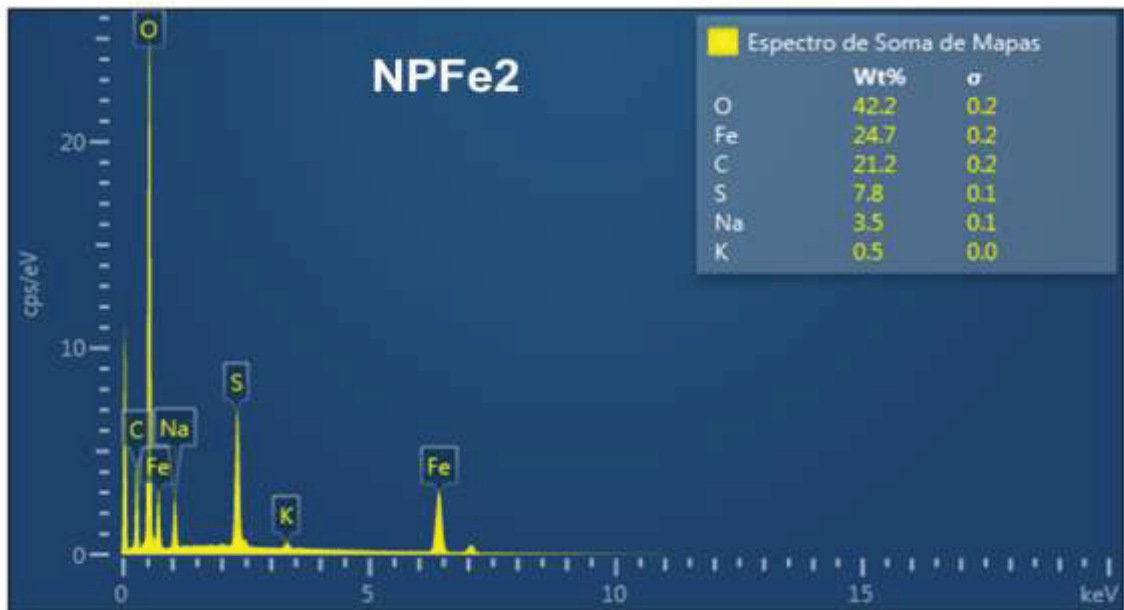


FIGURA 6. 29 - ESCPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNFe2



A FIGURA 6.30 é a microscopia eletrônica de varredura das partículas de FNTi e a imagem mostra nanomateriais com superfície morfológica na forma esférica, em

sua maioria, com alguns aglomerados e com característica superficial lembrando a rugosidade. Foram relatados resultados semelhantes a estes por Ahn *et al.* (2022) que sintetizou nanomaterias de titânio por diferentes métodos e, em vez de rugosidade os autores caracterizaram o material como sendo altamente poroso. Por outro lado, Kumar *et al.* (2022) obteve MEV de nanopartículas de titânio com características tetraédricas. Em contrapartida Moradpoor *et al.* (2021) obteve nanomaterias de titânio com características “quase” esféricas, como os próprios autores denominaram. Estes resultados comprovam que vários fatores podem influenciar a morfologia superficial de nanomateriais, como método de síntese, concentração de reagente e até mesmo pH da solução, visto que, todos os trabalhos citados anteriormente obtiveram em comum apenas o elemento titânio, ou seja, todos os outros parâmetros foram diferentes.

A FIGURA 6.31 mostra o espectro da soma de mapas (ESM) da amostra de titânio (FNTi). A análise de ESM indica que os elementos titânio e oxigênio são os mais presentes na amostra: 57,2 e 35 % respectivamente, em massa. Nesta mesma análise realizada por Moradpoor *et al.* (2021) foi detectado o elemento alumínio assim como neste trabalho. Este elemento pode ter vindo por meio das impurezas do dióxido de titânio utilizado como precursor do nanomaterial. Além disso, Sunny *et al.* (2022) sintetizou nanopartículas de titânio por síntese verde e encontrou pico de absorção óptico de titânio entre 4 e 5 KeV o mesmo comportamento foi observado neste trabalho.

FIGURA 6. 30 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNTi: 20 kx (A), 50 kx (B)

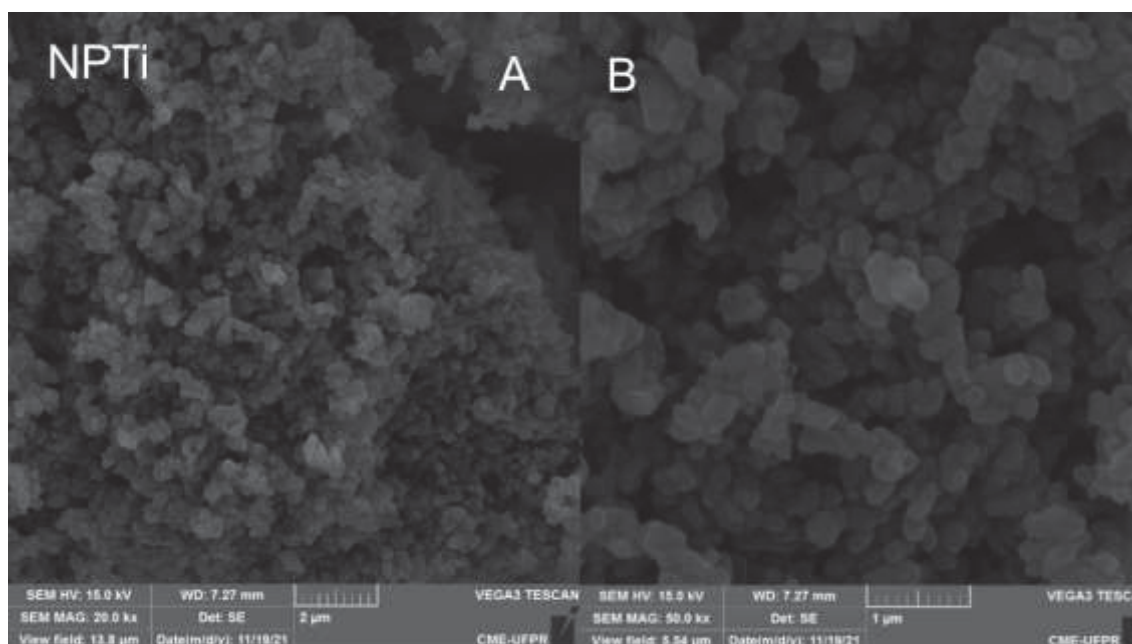
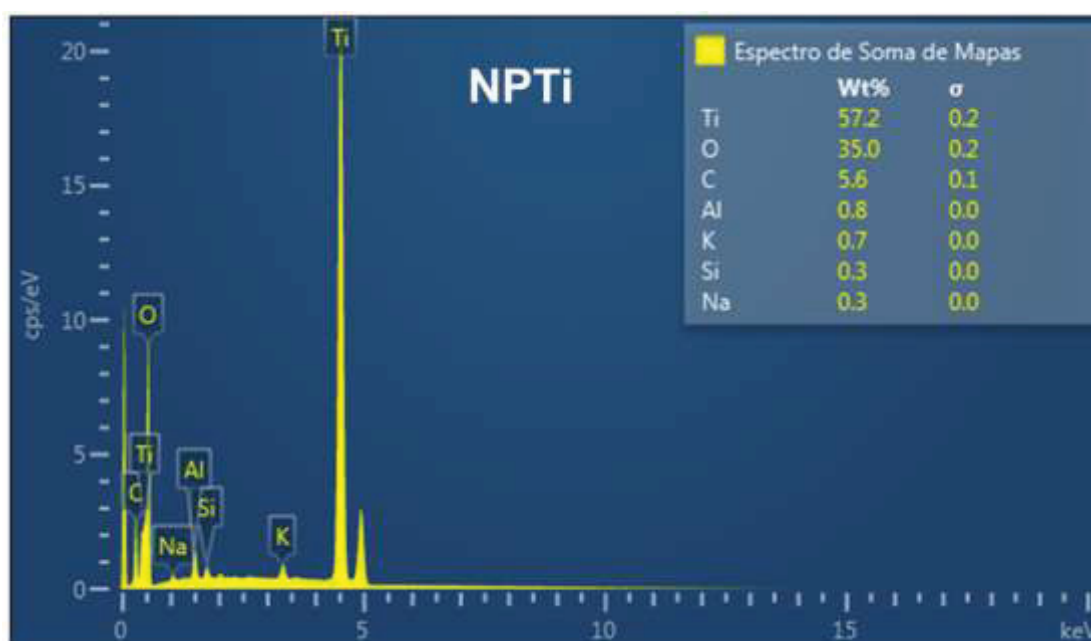


FIGURA 6. 31 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNTi



A FIGURA 6.32 mostra a microscopia eletrônica de varredura das partículas de FNMg (conforme TABELA 5.1). A imagem mostra nanomateriais de magnésio com superfícies morfológicas irregulares com superfície plana. Suba *et al.* (2022) sintetizou nanopartículas de cloreto de rubídio dopadas com magnésio usando suco de uva e obteve superfície morfológica na forma esférica. Isso pode ser atribuído ao

fato que diferentes extratos possuem diferentes agentes de capeamento, e estes, interferem na morfologia do material. Além disso, é importante ressaltar que a formação das nanopartículas depende do tipo de metal usado e do método de síntese, segundo Nadeem *et al.* (2022).

A FIGURA 6.33 mostra o espectro da soma de mapas (ESM) da amostra FNMg. A análise de ESM indica pico de absorção óptica em aproximadamente 1,8 KeV. O mesmo pico foi observado no trabalho de Ahmed *et al.* (2022) que sintetizou nanopartículas de magnésio para controlarem a fitotoxicidade da substância arsênio em arroz. Outros elementos também foram detectados na FIGURA 6.33, como enxofre, carbono, sódio e potássio. Nadeem *et al.* (2022) sintetizou nanopartículas de cobre, ferro e magnésio usando extrato de plantas e observou elementos como cálcio, carbono, fósforo e enxofre na análise de ESM. Os autores denominaram tais elementos como impurezas que estão presentes geralmente nos extratos das plantas utilizadas na síntese verde. Segundo os autores esses elementos estão presentes na composição dos nanomateriais porque interagem com os sais metálicos e, principalmente com as nanopartículas. É importante ressaltar que estes mesmos autores atribuíram as diferenças morfológicas dos nanomateriais às essas impurezas, ou seja, segundo eles a cristalinidade ou amorfosidade, forma e tipo de aglomeração podem ser influenciados por esses elementos detectados nas análises de ESM.

FIGURA 6. 32 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNMg: 20 kx (A), 5 kx (B)

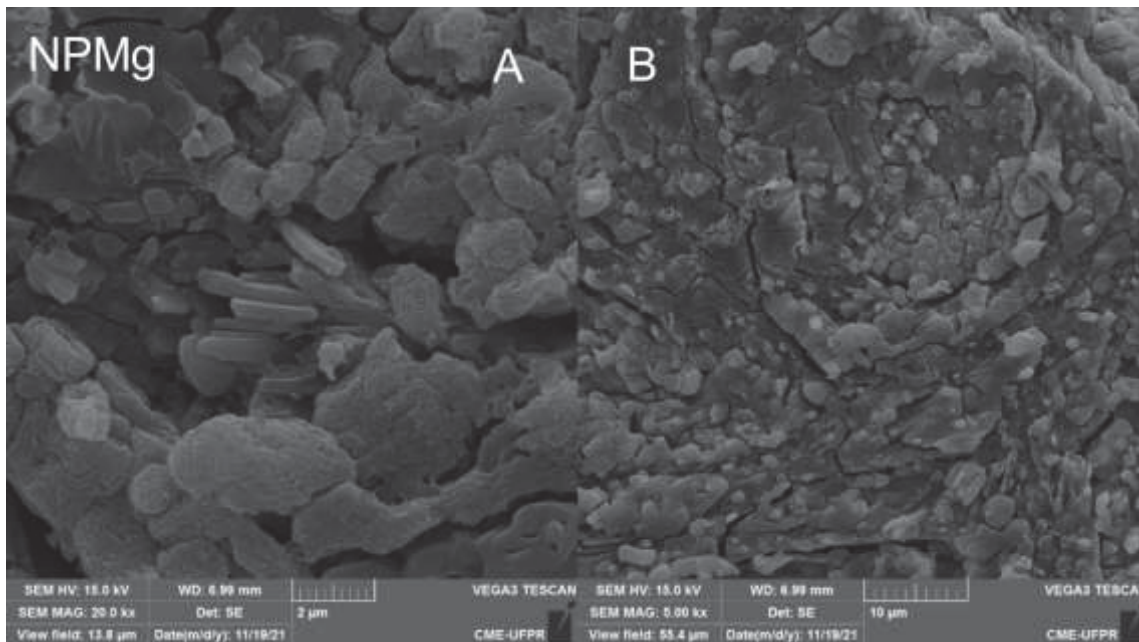
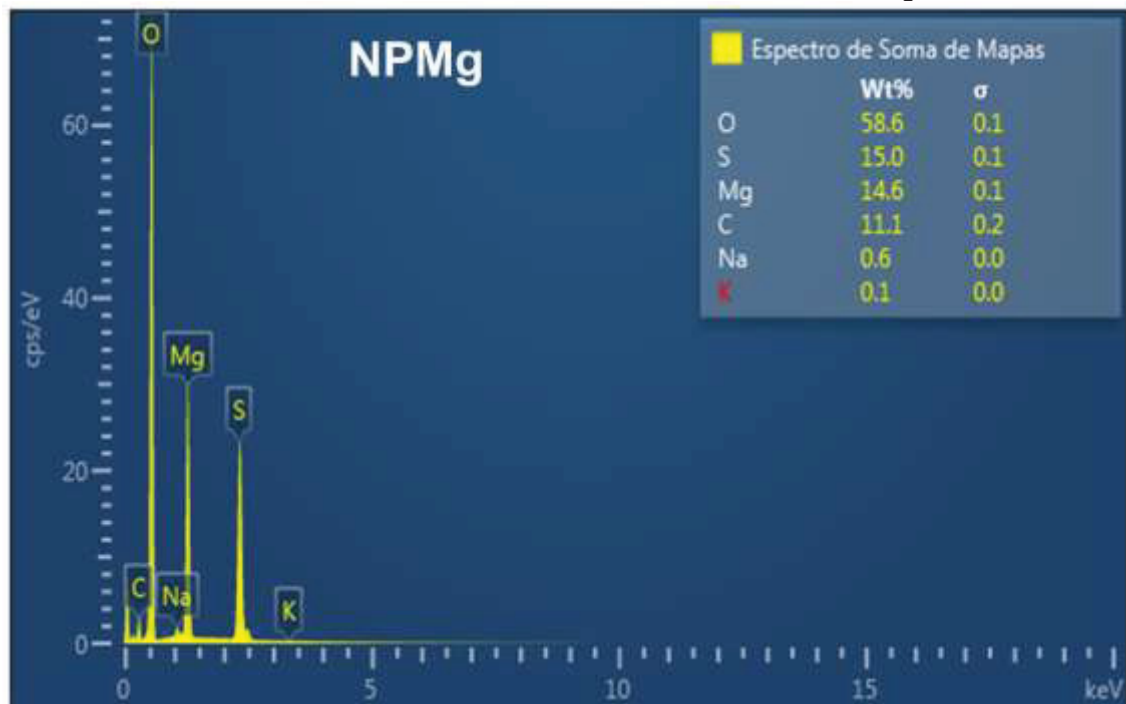


FIGURA 6. 33 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNMg



A FIGURA 6.34 mostra a microscopia eletrônica de varredura das partículas de FNCu (conforme TABELA 5.1). As imagens mostram nanomateriais com superfícies morfológicas irregulares com características escamosas e alguns aglomerados. De acordo com Velsankar *et al.* (2021) nanopartículas de cobre se aglomeram devido as



suas elevadas energias superficiais. Além disso, superfícies irregulares com formato de plaquetas, como os próprios autores denominaram, foi reportado por Sathiyavimal *et al.* (2021) quando produziu nanopartículas de óxido de cobre com extrato de folhas de *Psidium guajava*. Okpara *et al.* (2021) também encontraram superfícies de tamanho desigual quando sintetizou nanopartículas de óxido de cobre usando extrato do fruto de *Solanum macrocarpon*. No entanto, superfície morfológica com a forma esférica foi relatada pelos autores.

A FIGURA 6.35 mostra o espectro da soma de mapas (ESM) da amostra de cobre (FNCu). A análise EDX mostra alta porcentagem de cobre e oxigênio, sendo 35,3 e 25,2 %, respectivamente, indicando a formação de CuO. A análise de EDS indica pico de absorção óptica de cobre em aproximadamente 1 KeV. O EDS mostrou sinais de cobre semelhantes aos encontrados no trabalho de Sathiyavimal *et al.* (2021). Além disso, outros elementos também foram detectados como sódio, potássio e enxofre e podem estar relacionados as substâncias presentes no extrato da casca de abóbora (sódio e potássio) e impurezas presentes no sal de cobre utilizado como precursor de cobre, como dito anteriormente sobre impurezas.

FIGURA 6. 34 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOPARTÍCULAS FNCu: 5 kx (A), 20 kx (B)

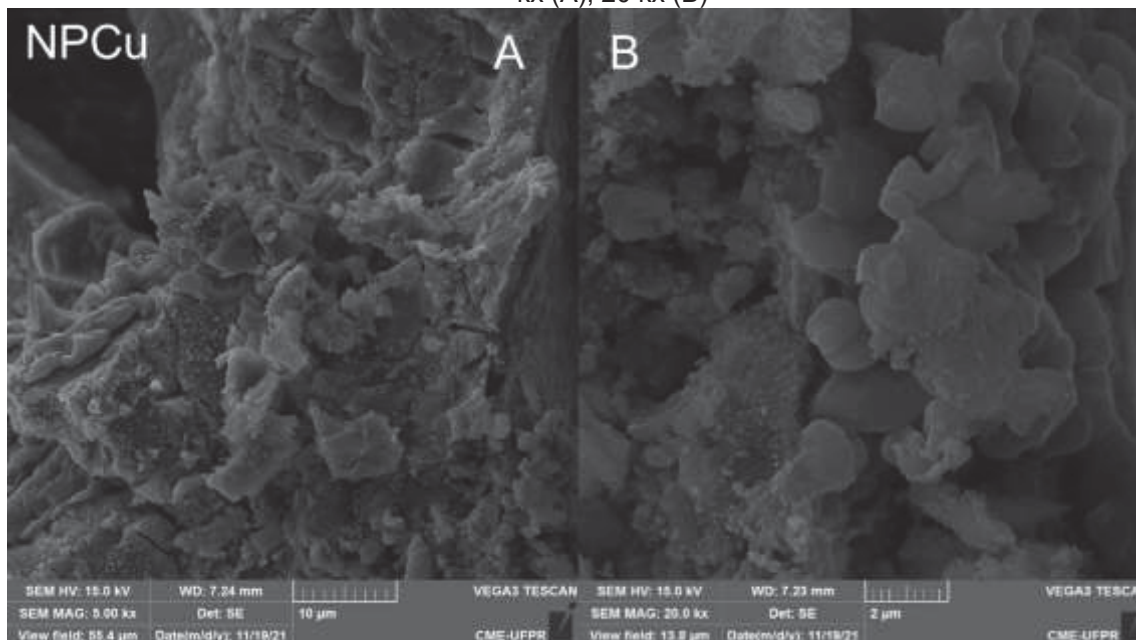
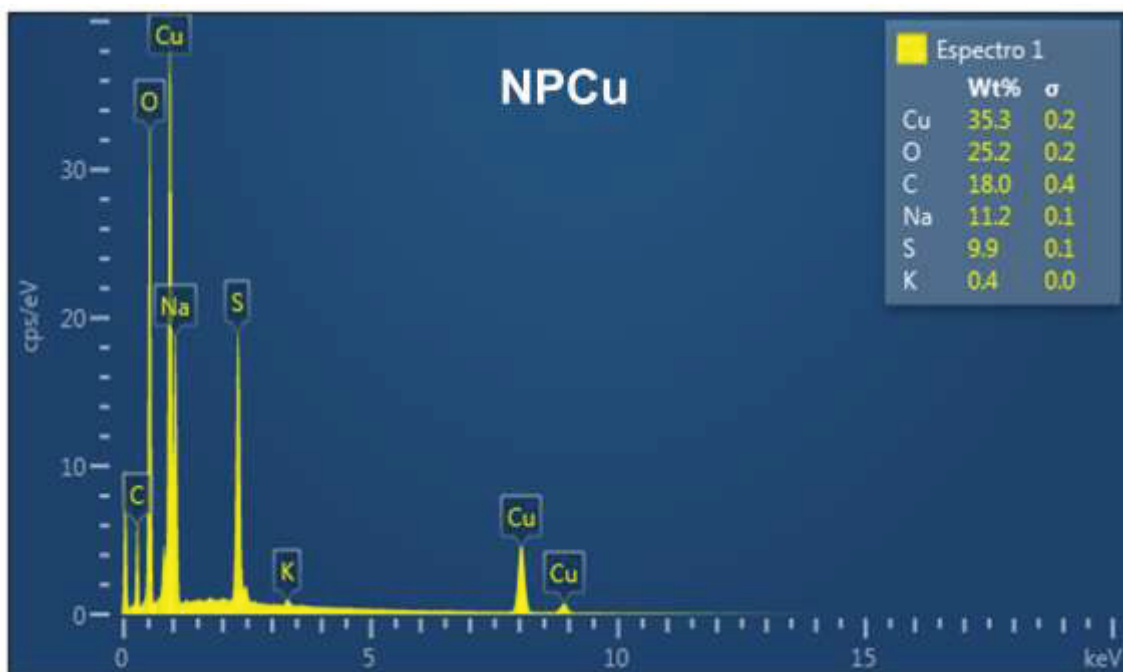


FIGURA 6. 35 - ESPECTRO DA SOMA DE MAPAS FNCu



#### 6.1.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

A FIGURA 6.36 e 6.37 mostra o espectro do infravermelho (FTIR) das amostras FNFe1 e FNFe2, respectivamente. As Figuras 6.36 e 6.37 mostram absorvência acentuada e com picos semelhantes para FNFe1 e FNFe2 entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos de absorção em 3269,86 para FNFe1 e o pico de 3266,79  $\text{cm}^{-1}$  para FNFe2 podem estar relacionados aos compostos fenólicos. O pico de absorção de 1632,55 e 1618,19  $\text{cm}^{-1}$  para FNFe1 e FNFe2, respectivamente podem ser atribuídos a uma ligação amida proveniente ao grupo carbonila de alguma proteína. O pico de absorção de 1097,63 (FNFe1) e 1099,1 (FNFe2) podem estar relacionados com ligações C-O, como foi observado por Ebrahiminezhad *et al.* (2017) com valor de pico em 1070  $\text{cm}^{-1}$ . O extrato da casca de abóbora contém várias biomoléculas como terpenos, álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres, flavonoides e compostos fenólicos (EBRAHIMINEZHAD *et al.* 2016; AJAYI *et al.* 2017) e estes compostos, por serem os responsáveis pela redução (de metais a óxidos) e estabilização das nanopartículas, são identificados nas análises de infravermelho. Os sinais que detectam a presença de óxido de ferro são picos presentes aproximadamente na faixa de 600  $\text{cm}^{-1}$  (CHANG *et al.* 2008). Neste trabalho, foram observados em 635,03 e 611,3 para FNFe1 e 635,38 e 611,2 para FNFe2.

FIGURA 6. 36 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNFe1

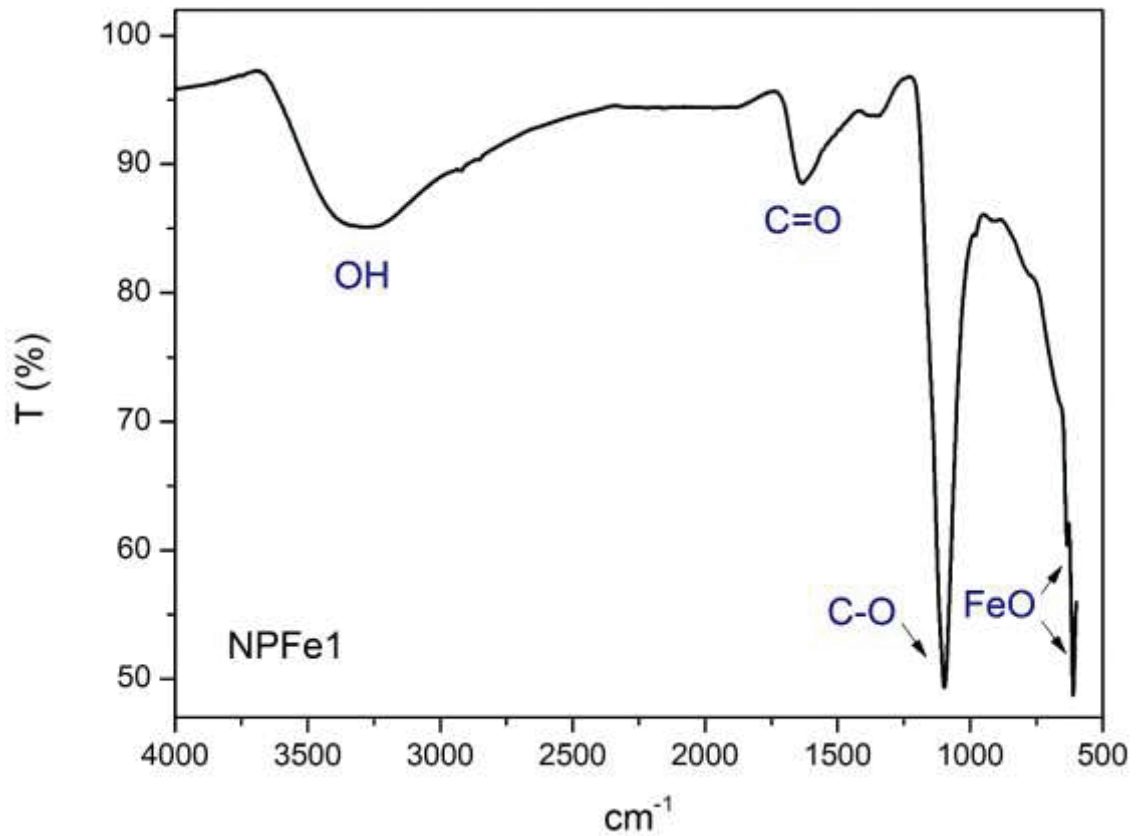
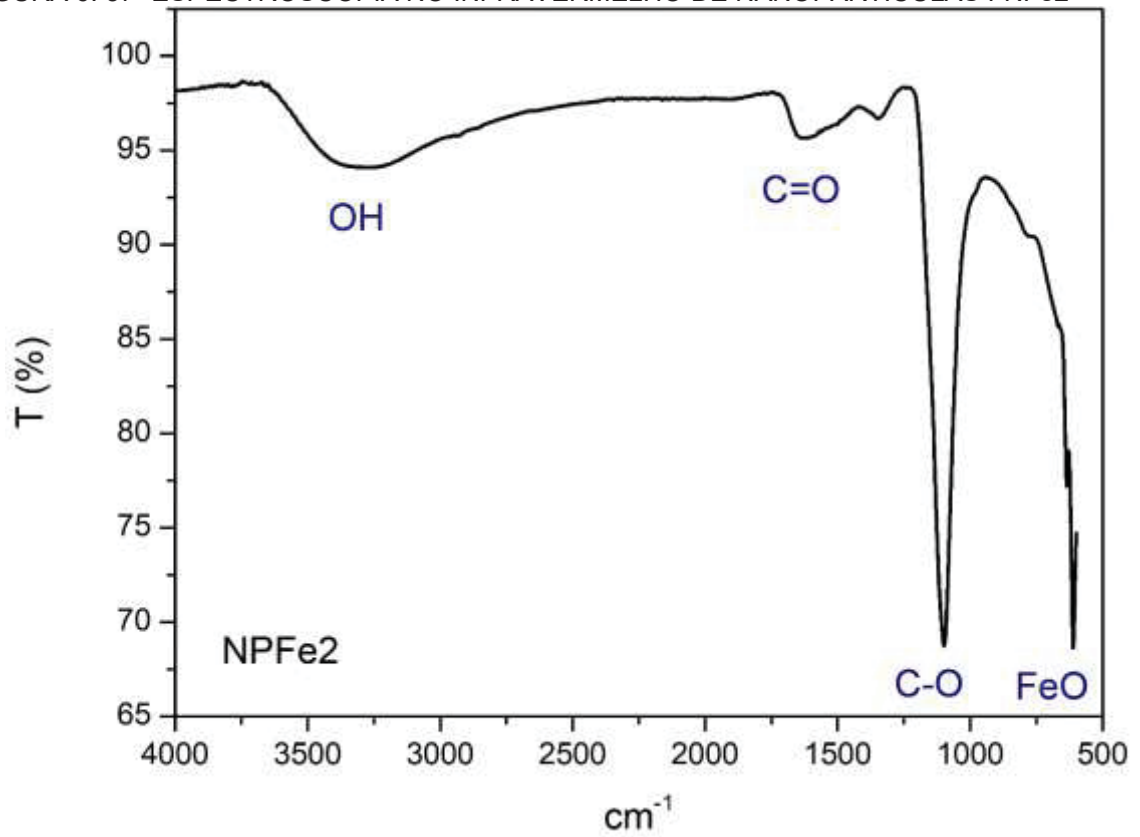
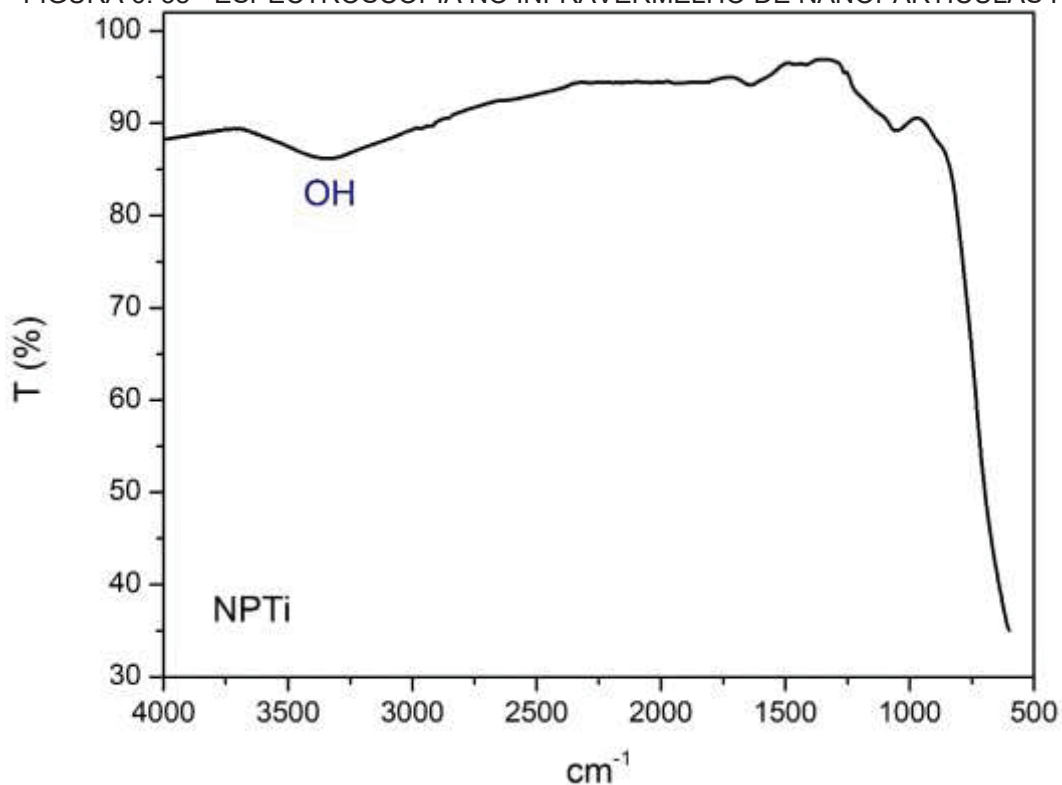


FIGURA 6. 37 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNFe2



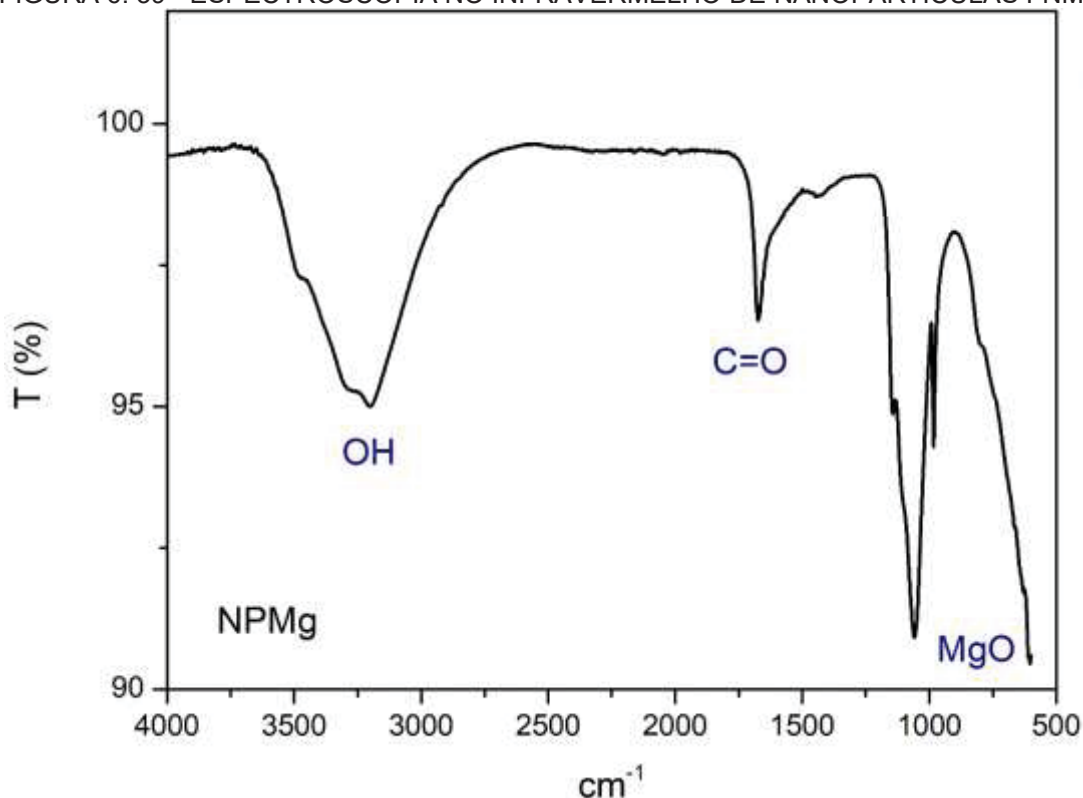
A FIGURA 6.38 mostra o espectro do infravermelho (FTIR) da partícula de titânio (FNTi). A FIGURA 6.38 mostra absorvância entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma banda registrada pelo equipamento em 3339  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Ansari *et al.* (2022) esta banda é característica de alongamentos de ligações OH. Ainda de acordo com Ansari *et al.* (2022), o não aparecimento de determinadas bandas pode estar relacionado a maior concentração de nanomateriais formados em forma de cristal na fase anatase. Este resultado corrobora com a análise realizada por Silva (2019) que obteve um espectro com ausência de bandas quando se analisou  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, observando apenas uma banda de absorção em 500  $\text{cm}^{-1}$  relacionado pelo autor ao estiramento Ti-OH. Neste trabalho, observa-se uma banda em 600  $\text{cm}^{-1}$  que pode estar relacionada ao estiramento Ti-O, como foi observado em 619  $\text{cm}^{-1}$  por Filho (2012). Ainda, espectro semelhante a este foi relatado por Sunny *et al.* (2022) quando sintetizou pela rota verde nanomateriais de titânio. Os autores observaram 2 picos com baixa absorção entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Estes dois picos estavam entre 1500 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  e não foram relacionados pelo autor por nenhum grupo funcional. No entanto, o pico localizado em 423,36  $\text{cm}^{-1}$  foi o pico relacionado pelos autores com a formação de nanopartículas de dióxido de titânio (FNTi).

FIGURA 6. 38 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNTi



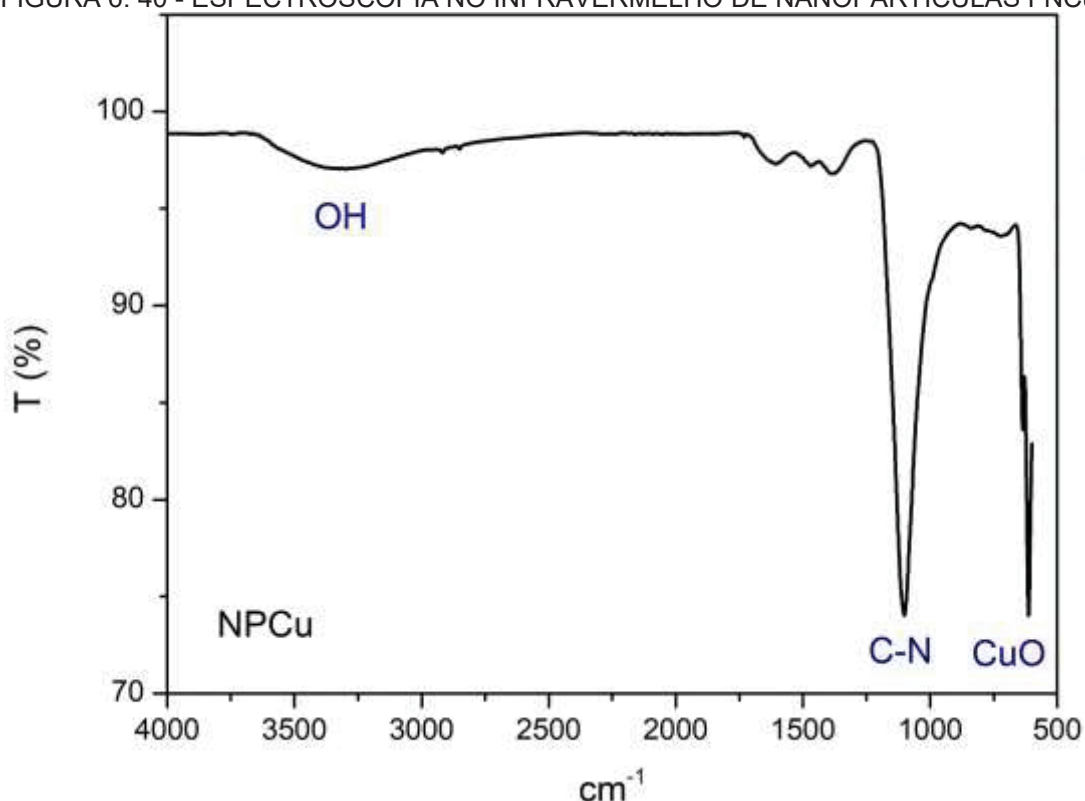
A FIGURA 6.39 mostra o espectro do infravermelho (FTIR) da partícula FNMg. A FIGURA 6.39 mostra absorvância entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com picos de absorção em 3203,61, 1673,41, 1058,57 e 982,79  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Ahmed *et al.* (2022) os diferentes grupos funcionais presentes nas superfícies de amostras revelados pela análise de infravermelho está relacionado a grupos funcionais provenientes do extrato utilizado para produzir NPs pela rota verde ou até mesmo do sal utilizado como precursor do metal como por exemplo, acetatos, cloretos e os sulfatos. O pico de 3203,61  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionado ao grupo OH relacionando a compostos fenólicos presentes na casca de abóbora que possivelmente acompanharam a formação das nanopartículas. Nadeem *et al.* (2022) obteve FTIR usando extrato de folha de *Clematis orientalis* e observou um pico em 3265  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas pelo autor ao alongamento e flexão do grupo hidroxila. O pico 1673,41  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao grupo C = O uma vez que Nadeem *et al.* (2022) atribuiu a este grupo o pico encontrado em 1634  $\text{cm}^{-1}$ . O pico de 1058, 57  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionando a ligação metal-oxigênio (MgO), corroborando com os resultados de Suba *et al.* (2022) que identificou em 1072  $\text{cm}^{-1}$  esta mesma ligação quando produziu nanopartícula de cloreto de rubídio dopado com óxidos de magnésio.

FIGURA 6. 39 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNMg



A FIGURA 6.40 mostra o espectro do infravermelho (FTIR) da partícula de FNCu (conforme TABELA 5.1). A Figura 6.40 mostra absorvância entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com picos de absorção em 1101,35. Este pico pode estar relacionado com ligações C-N de compostos aromáticos, assim como observou Sathiyavimal *et al.* (2021) em picos de 1107 e 1429  $\text{cm}^{-1}$ . Sathiyavimal *et al.* também relatou picos no infravermelho na faixa de 600 a 700  $\text{cm}^{-1}$  que foram relacionados pelos autores a formação do óxido de cobre. Neste trabalho, os picos que confirmam a formação de CuO estão exatamente em 636,1 e 612,65  $\text{cm}^{-1}$ .

FIGURA 6. 40 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS FNCu



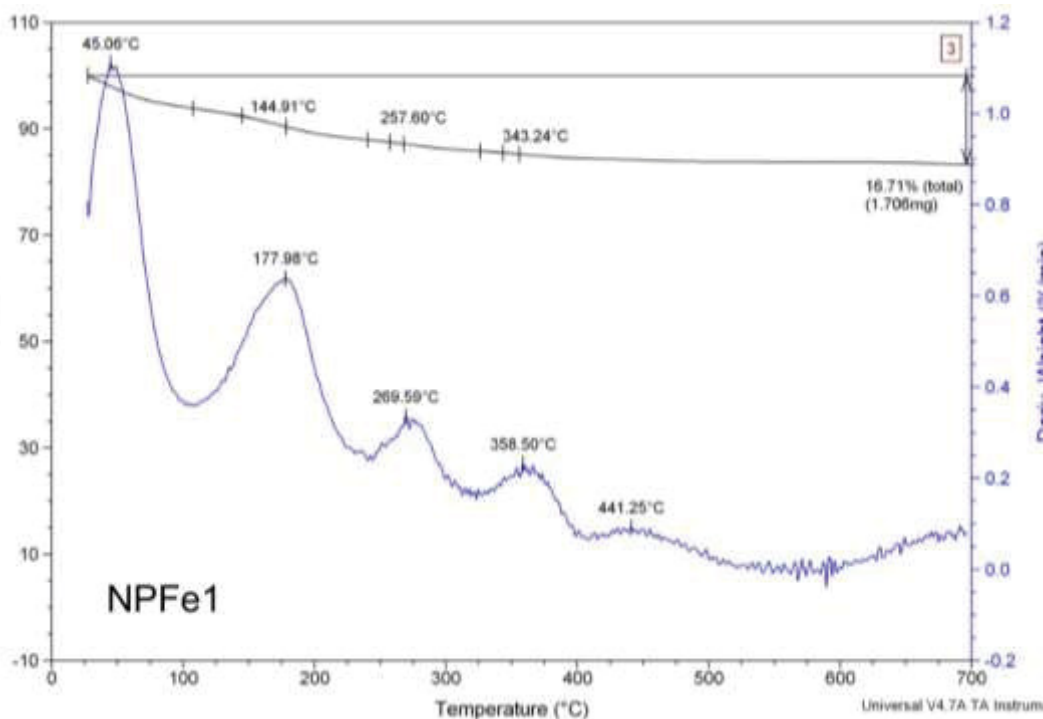
#### 6.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 6.41 mostra o comportamento térmico das amostras de ferro (FNFe1). A FIGURA 6.41 mostra 4 eventos térmicos ocorridos na curva relacionados a perda de massa: dois eventos de 0 a 150°C, mais precisamente em 45,03°C e 144°C, e dois eventos na faixa entre 200 a 400°C mais precisamente em 256,60 e 343,24°C. Os eventos de 0 a 150°C podem provavelmente ser referentes a remoção da umidade e moléculas de água adsorvidas na superfície dos FNFe1. Os eventos

observados entre 200 e 400°C podem ser referentes a perdas das biomoléculas responsáveis pelo capeamento das nanopartículas. Vale ressaltar que a presença dessas biomoléculas aderidas as nanopartículas foram confirmadas na análise de infravermelho. Bhattacharjee *et al.* (2021) observaram perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 200 a 500°C o que foi atribuída por eles às perdas dessas biomoléculas ligadas às superfícies dos nanomateriais. Vale ressaltar que os autores sintetizaram nanopartículas de sulfeto de ferro usando extrato da semente de tâmara e utilizaram a análise termogravimétrica para quantificarem as moléculas que atuaram como agentes de tamponamento dos nanomateriais. Ou seja, a análise termogravimétrica dos autores apresentou perda de peso no total de 60% entre 200 e 800°C, portanto, 60% em peso representaram, para eles, moléculas de capeamento. Fazendo analogia ao estudo anterior, as FNFe1 teriam um peso total de 6,71% representando biomoléculas de capeamento, uma vez que o total de massa perdida em todo o processo foi de 16,71% sendo 10% correspondentes a água adsorvida.

A FIGURA 6.41 também mostra a curva DTG obtida para amostra FNFe1. Esta curva mostra 5 eventos térmicos e indica onde que os eventos térmicos ocorridos na curva TGA (massa) foram mais acentuados. No entanto, o último evento na curva DTG não foi registrado na curva TGA e, visto isso, podemos concluir que após 400°C o material possui estabilidade.

FIGURA 6. 41 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNFe1

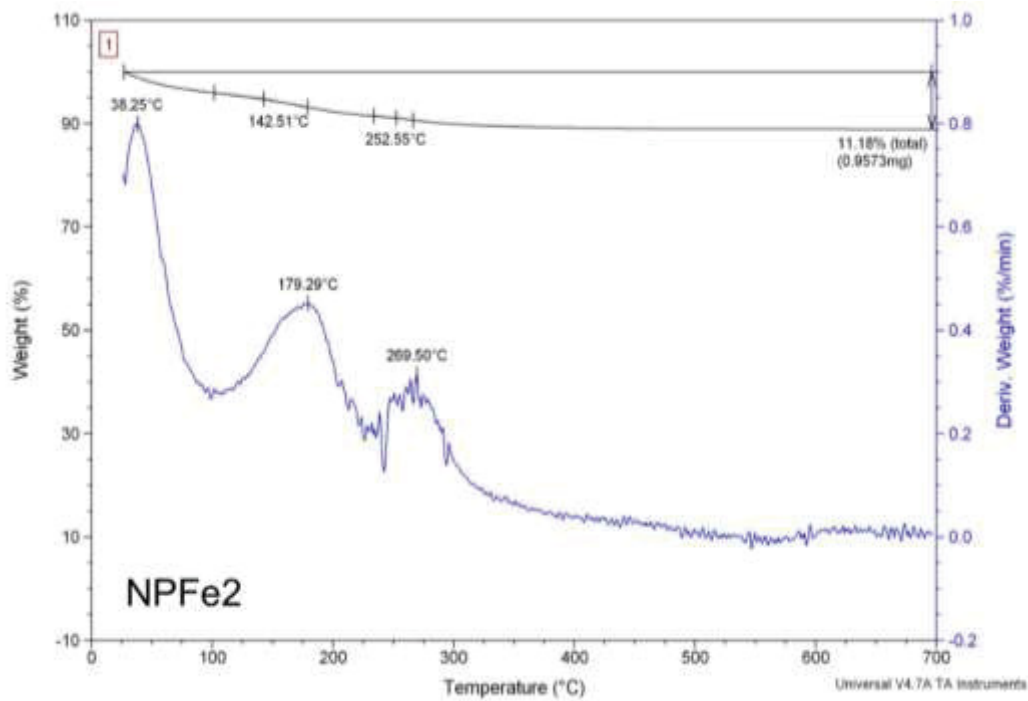


A FIGURA 6.42 mostra o comportamento térmico das amostras de ferro (FNFe2) (TABELA 5.1). A FIGURA 6.42 mostra 2 eventos térmicos ocorridos em 38,25°C e 142,51°C que estão relacionados a perda de água adsorvida na superfície das nanopartículas. A perda foi de aproximadamente 5%. O evento ocorrido em 252,55°C está relacionado a degradação de compostos orgânicos (aproximadamente 6% de perda em peso); muito provavelmente, das biomoléculas aderidas a superfície das nanopartículas e oriundas do extrato da casca de abóbora (a confirmação destes componentes pode ser realizada por meio da análise de infravermelho FIGURA 6.37). A partir da faixa de 300°C; a perda de massa se tornou constante tanto na curva TGA quanto na DTG podendo-se inferir, desta maneira, a estabilidade térmica das nanopartículas a partir desta temperatura. Ainda, se observa que os eventos térmicos principais nas análises de FNFe1 e FNFe2 se equiparam. Em ambas as nanopartículas de ferro, a temperatura de início de degradação térmica ficou em torno de 40°C. Mas, comparando as primeiras derivadas das curvas (DTGs), foi possível observar dois eventos de degradação a menos na amostra FNFe2. Este resultado é coerente, pois FNFe2 permaneceu mais tempo na estufa quando foi sintetizado e, por isso, mais água foi evaporada e moléculas superficiais adsorvidas podem ter sido desorvidas, resultando num material metálico mais puro, com resistência térmica



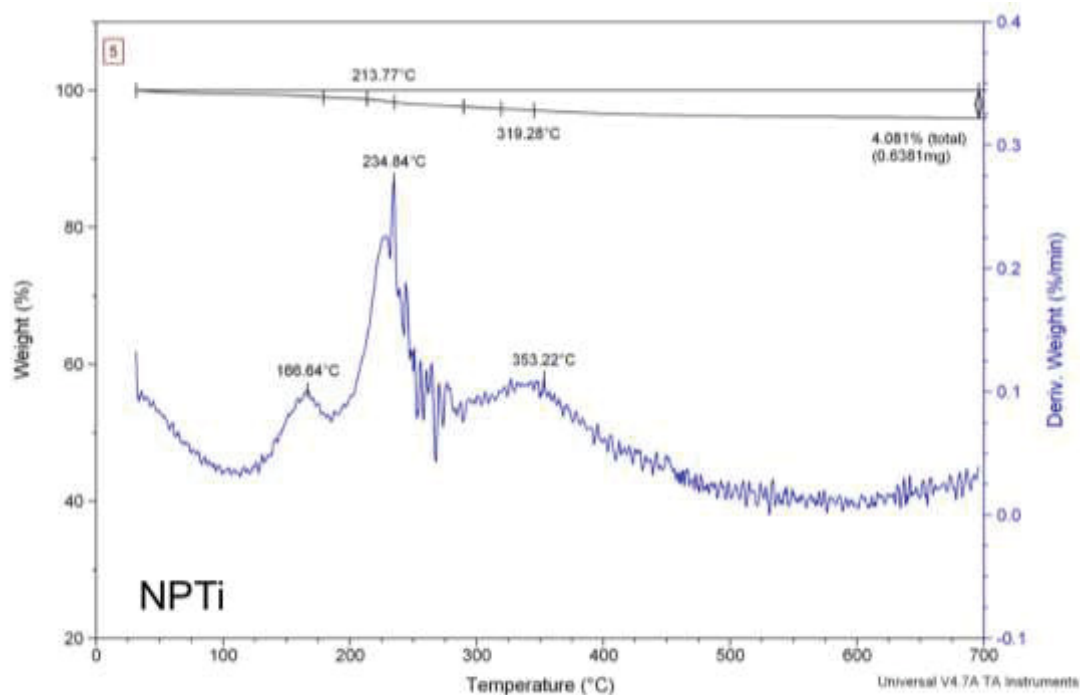
aparentemente superior em função das perdas iniciais já terem ocorrido dentro da própria estufa.

FIGURA 6. 42- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNFe2



A FIGURA 6.43 mostra o comportamento térmico das amostras de titânio (FNTi). A FIGURA 6.43 mostra 2 eventos de perda de massa compreendido entre 0 a 700°C, para curva TGA. O primeiro pode estar relacionado a evaporação de água adsorvidas quimicamente a superfície do nanomaterial que ocorre em temperaturas inferiores a 150°C (MORADPOOR *et al.* 2021) mas que foi observada neste trabalho em 166,64°C (curva DTG). Além disso, de acordo com Moradpoor *et al.* (2021), nanopartículas sintetizadas pela rota verde possuem alguns compostos orgânicos (biomoléculas) em sua composição que não resistem ao aumento de temperatura. Por esse motivo a perda de massa entre as temperaturas 200 a 320°C pode estar relacionada a estes compostos orgânicos que são queimados e removidos quando ocorre o processo térmico. De maneira geral, a FIGURA 6.43 mostra a estabilidade térmica das nanopartículas de titânio, uma vez que apenas 4% de perda de massa foi observada durante todo o processo.

FIGURA 6. 43 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNTi



A FIGURA 6.44 mostra o comportamento térmico das amostras de magnésio (FNMg). A FIGURA 6.44 mostra 3 eventos de perda de massa observados em 86,54 e 106,80% relacionados a perda de água adsorvidas nas nanopartículas, aproximadamente 15% em peso. Após esta faixa, observa-se lenta, porém intensa perda de massa, totalizando 29,28% do peso, no evento ocorrido em 276,54°C e acentuado nas curvas DTG. De maneira geral, observa-se pouca estabilidade das nanopartículas de magnésio durante o tratamento térmico. Comportamento semelhante foi observado nas nanopartículas de óxido de magnésio sintetizadas por Silva *et al.* (2020) utilizando chá verde. Silva *et al.* (2020) observou perda de massa em duas regiões, a primeira localizada entre 180 a 600°C que foi relacionado à perda de hidroxilas ligadas nas superfícies dos óxidos e a segunda entre 600 e 900°C que foi atribuída, a perda de compostos orgânicos considerados resíduos que se decompõem acima de 600°C. Vale ressaltar que na análise do infravermelho do presente trabalho, pode-se detectar a presença de hidroxilas aderidas as superfícies dos FNMg, podendo desta maneira, ser relacionado a perda de massa em 276,54°C ser relacionada também a este grupo.

FIGURA 6. 44 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNMg

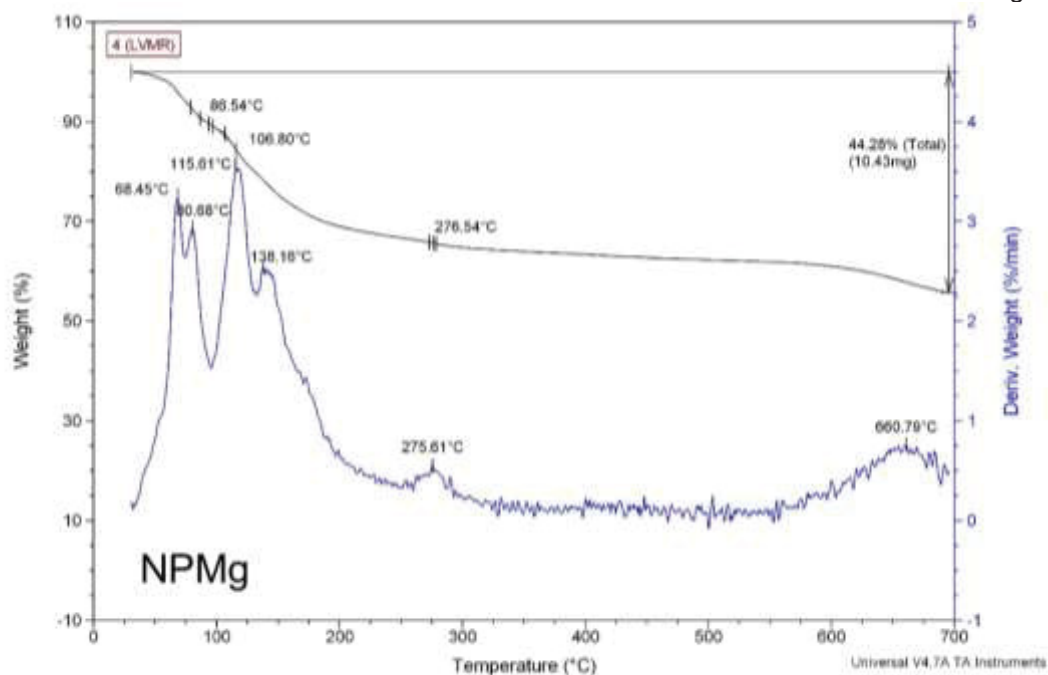
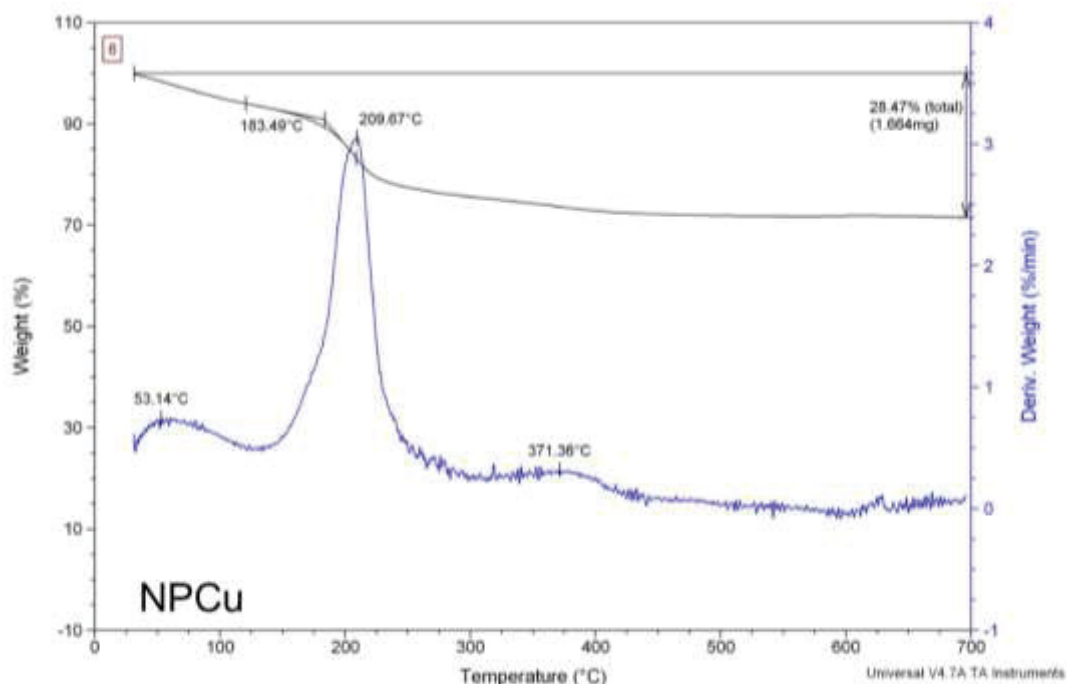


FIGURA 6.45 mostra o comportamento térmico das amostras de cobre (FNCu) (TABELA 5.1). A FIGURA 6.4 mostra 2 eventos de perda de massa. O primeiro evento está localizado em 183,49°C pela curva TGA e, representando 5% de perda de massa, está relacionada a remoção de água dos nanomateriais. Após esta temperatura, outra perda de massa (23,47%) evidenciada pela curva DTG está em 209,67°C e provavelmente é relacionada a perda de biomoléculas presentes nas FNCu. Elzoghby et al. (2021) observou o mesmo fenômeno quando sintetizou FNCu por síntese verde para sorção de urânio em soluções aquosas. Os autores observaram perda de massa em 300°C que foram relacionados por eles a liberação ou dessorção de água que estavam imobilizadas na superfície porosa das nanopartículas. Além disso, os autores relacionaram a perda de massa observada na faixa de 300 a 420°C a perda da fração orgânica das nanopartículas em função da temperatura. As FNCu perderam um total de 28,47% do peso durante o tratamento térmico evidenciando pela FIGURA 6.45 estabilidade térmica após 371,46°C.

FIGURA 6. 45 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS FNCu



### 6.1.6 Espectro Raman

As FIGURAS 6.46 e 6.47 são a espectroscopia Raman das amostras FNFe1 e FNFe2 (TABELA 5.1). Na FIGURA 6.46 observam-se modos vibracionais abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  próximos ao deslocamento Raman  $453,73, 617,73, 992,94\text{ cm}^{-1}$ . Também são observados dois picos vibracionais entre  $1000$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ :  $1193,45$  e  $1197,67\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com o trabalho de Mannrich (2018) existem três possibilidades de fases quando se sintetiza nanopartículas de óxido de ferro, são elas: a fase magnetita, maguemita e hematita. Cada uma dessas fases apresenta modos vibracionais Raman característicos. Para magnetita, o espectro Raman deve mostrar 5 modos vibracionais, sendo eles em  $670\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $505\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{1g}$ ),  $193\text{ cm}^{-1}$ ,  $308\text{ cm}^{-1}$  e  $540\text{ cm}^{-1}$  em  $T_{2g}$  (JUBB, 2010; MANNRICH, 2018). Para maguemita são previstos 3 modos vibracionais ( $350\text{ cm}^{-1}$  no modo  $T_{2g}$ ;  $500\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $E_g$ ;  $700\text{ cm}^{-1}$  para  $A_{1g}$ ) (MANNRICH, 2018; LETTI, 2013). E, por fim, para hematita, são 7 modos:  $225, 247, 293, 299, 412, 498$  e  $613\text{ cm}^{-1}$ ; referentes aos modos,  $A_{1g}$  (1),  $E_g$  (1),  $E_g$  (2),  $E_g$  (3),  $E_g$  (4),  $A_{1g}$  (2) e  $E_g$  (5), respectivamente (CHAMRITSKI *et al.* 2005; MANNRICH, 2018;).

Com isto, se pode concluir que os picos que indicam que o óxido de ferro está na fase hematita são os picos encontrados na FIGURA 6.46 próximos a 453,73 e 617,73  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes aos modos vibracionais de A1g (2) e Eg (5). Ainda, de acordo com Mannrich (2018) e De Faria (1997), a hematita possui um modo vibracional característico em 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Observam-se dois modos vibracionais entre 1000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  na FIGURA 6.46 que também podem ser relacionados a esta fase.

Em contrapartida, na FIGURA 6.47 referente a FNFe2 observam-se picos vibracionais próximos a 220,72, 281,90, 398,37, 599,66 e 1243,88  $\text{cm}^{-1}$ . Estes, também revelam a fase hematita para as FNFe2, com os modos vibracionais correspondentes sendo A1g (1), Eg (3), Eg (4), Eg (5) para 220,72, 281,90, 398,37, 599,66  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. E, o pico vibracional localizado próximo a 1243,88  $\text{cm}^{-1}$ , como o pico vibracional característico da hematita.

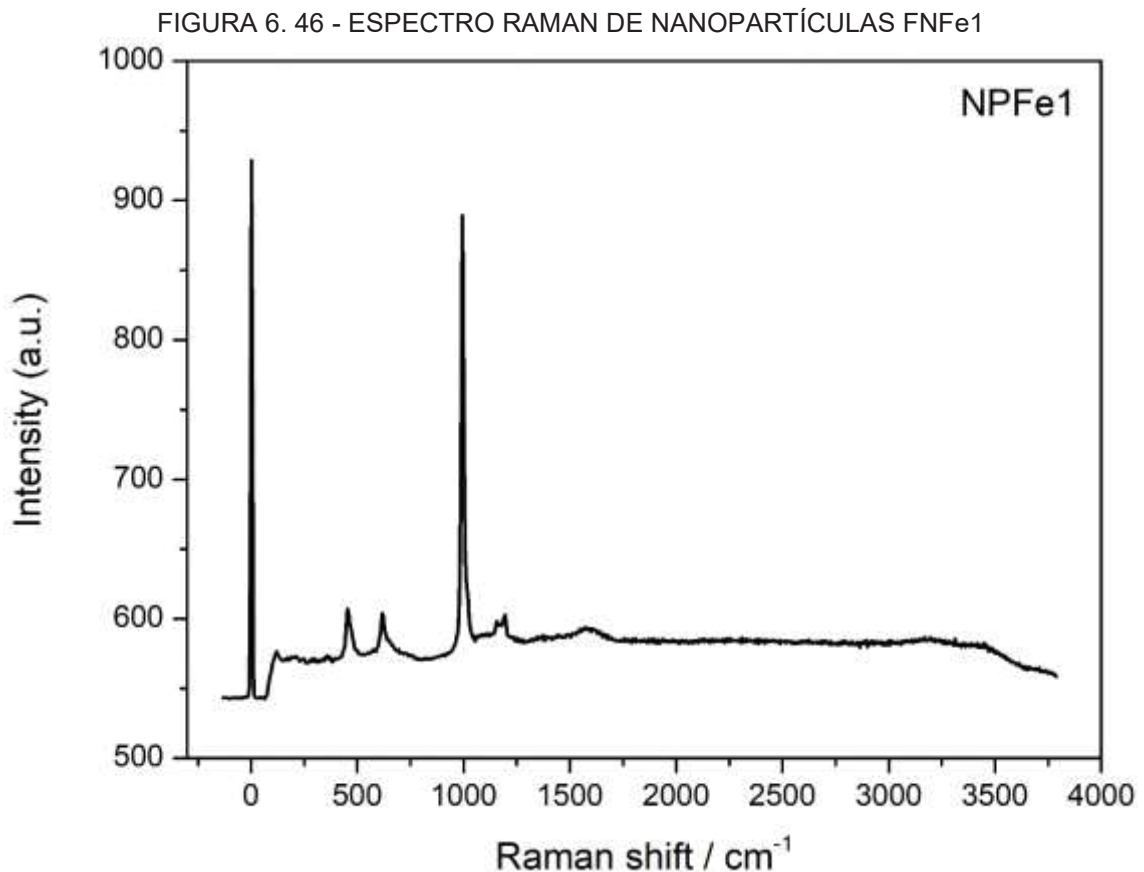
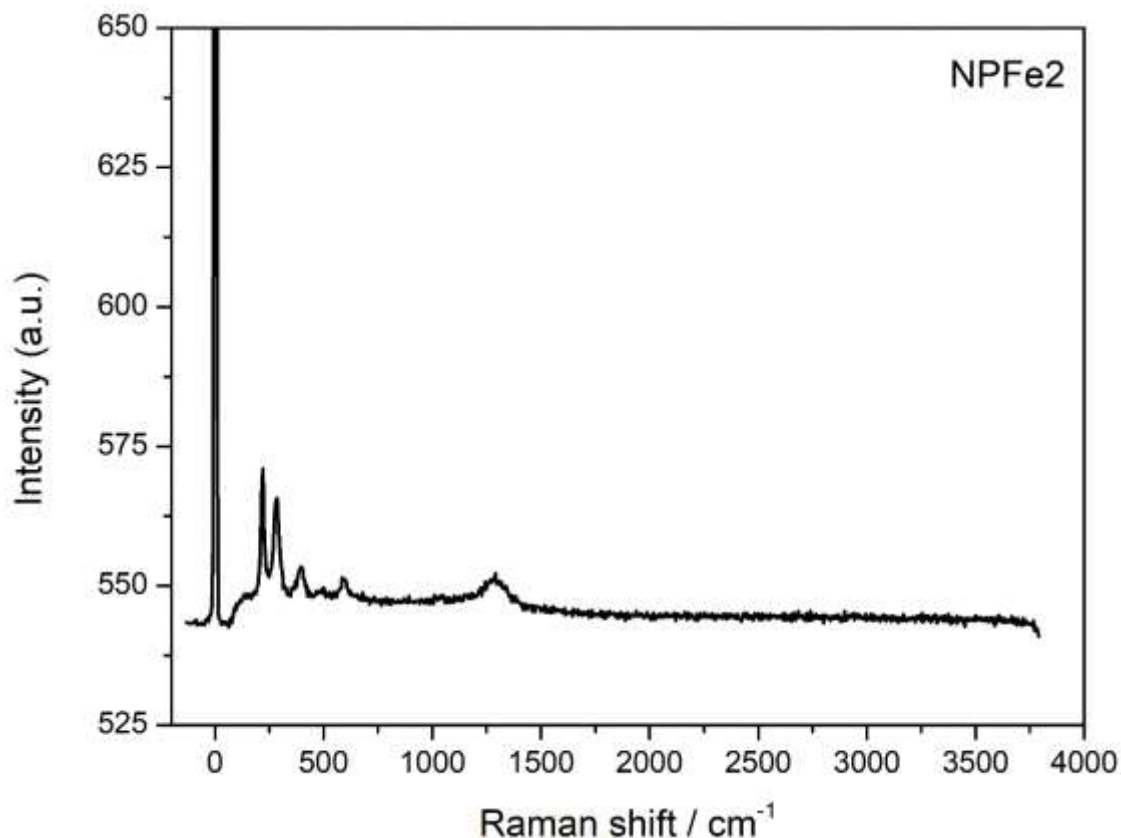
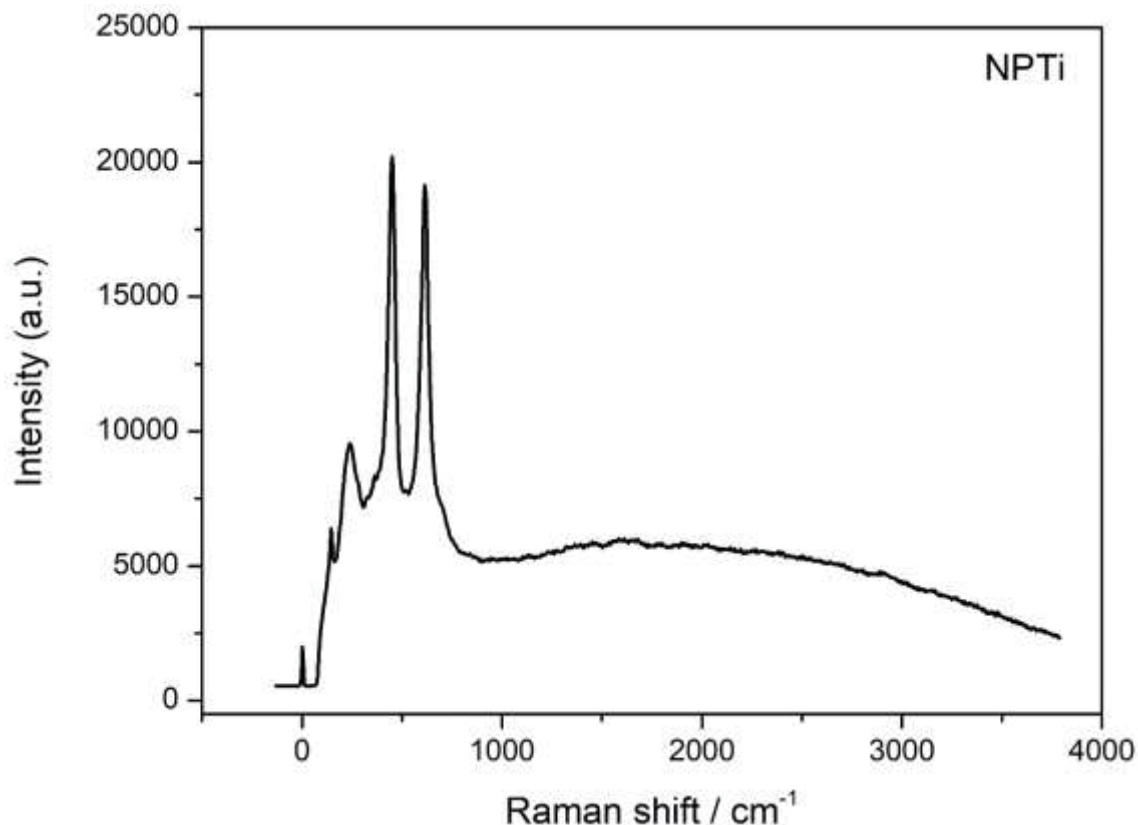


FIGURA 6. 47 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNFe2



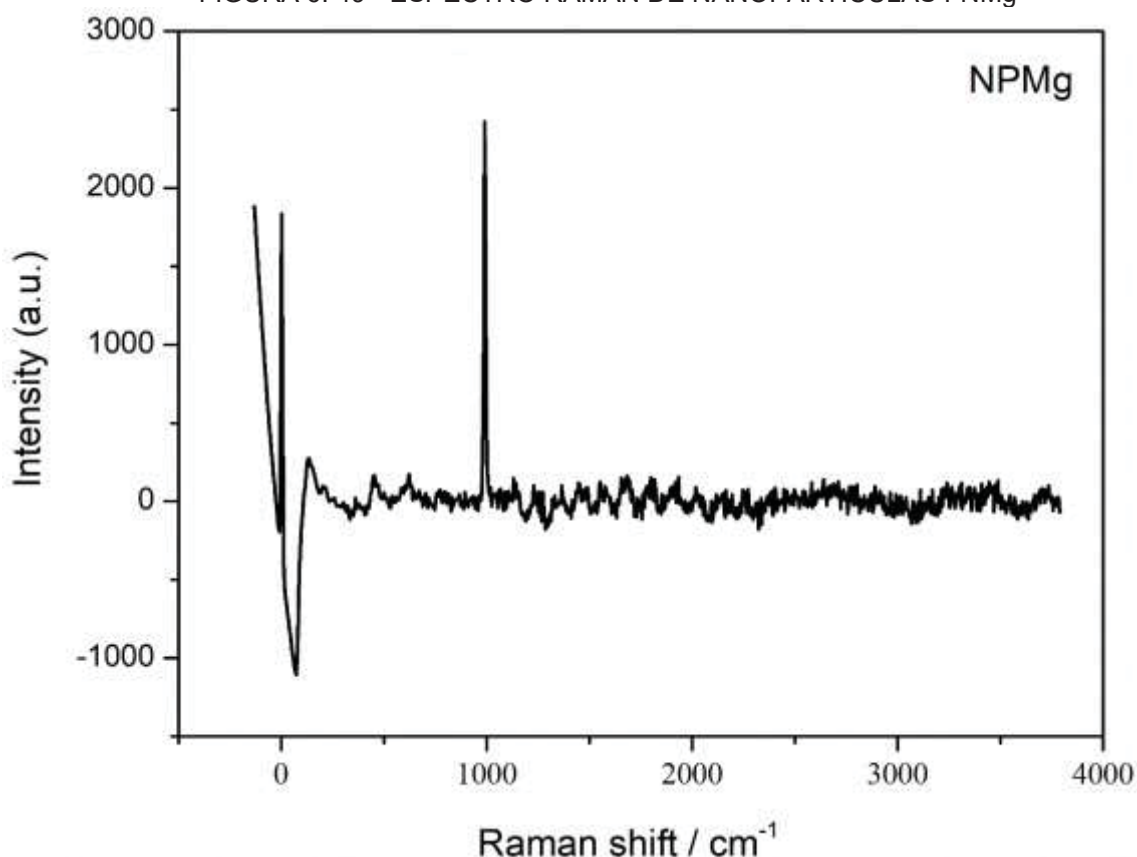
A FIGURA 6.48 é a espectroscopia Raman das amostras de titânio (FNTi) (TABELA 5.1). Na FIGURA 6.48 observam-se picos vibracionais próximos a 116,21, 144,84, 244,30, 449,14 e 613,21  $\text{cm}^{-1}$ . Estes resultados estão próximos dos relatados por Filho *et al.* (2012) que encontraram picos em 143, 395, 515 e 638  $\text{cm}^{-1}$ . Os autores ainda afirmaram que esses picos são característicos das vibrações das estruturas de titânio na fase anatase que possui 6 modos vibracionais ativos no Raman em  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ . Ainda, Moradpoor *et al.* (2021) relata que o pico característico de nanopartículas de titânio na fase anatase é o pico em baixa frequência de 144  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) e que a existência deste pico no espelhamento Raman confirma a síntese de nanopartículas na fase anatase.

FIGURA 6. 48 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNTi



A FIGURA 6.49 é a espectroscopia Raman das amostras de magnésio (FNMg) (TABELA 5.1). Na FIGURA 6.49 observa-se picos vibracionais abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$  e um pico vibracional próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Os picos vibracionais abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionados as vibrações de flexão das ligações do óxido de magnésio. Jin *et al.* (2022), também observou picos vibracionais entre  $150$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  quando produziu óxidos de magnésio em conjunto com vanádio. No entanto, os autores relacionaram estes picos vibracionais não só ao magnésio, mas também às vibrações de flexão das ligações de óxido de vanádio (O-V-O e O-Mg-O). O pico em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , mais precisamente em  $988,62$  pode estar relacionado a vibração característica de um óxido de magnésio cúbico, uma vez que Sackey *et al.* (2020) encontrou no espelhamento Raman pico vibracional em  $830\text{ cm}^{-1}$ . Vale ressaltar que os autores também encontraram picos vibracionais em  $551$  e  $320\text{ cm}^{-1}$  e inferiu que o óxido de magnésio sintetizado indicava estrutura cúbica. No entanto, os autores sintetizaram óxido de magnésio em várias temperaturas, dentre elas estão  $500$  e  $700^\circ\text{C}$ , o que difere deste trabalho que utilizou  $70^\circ\text{C}$ .

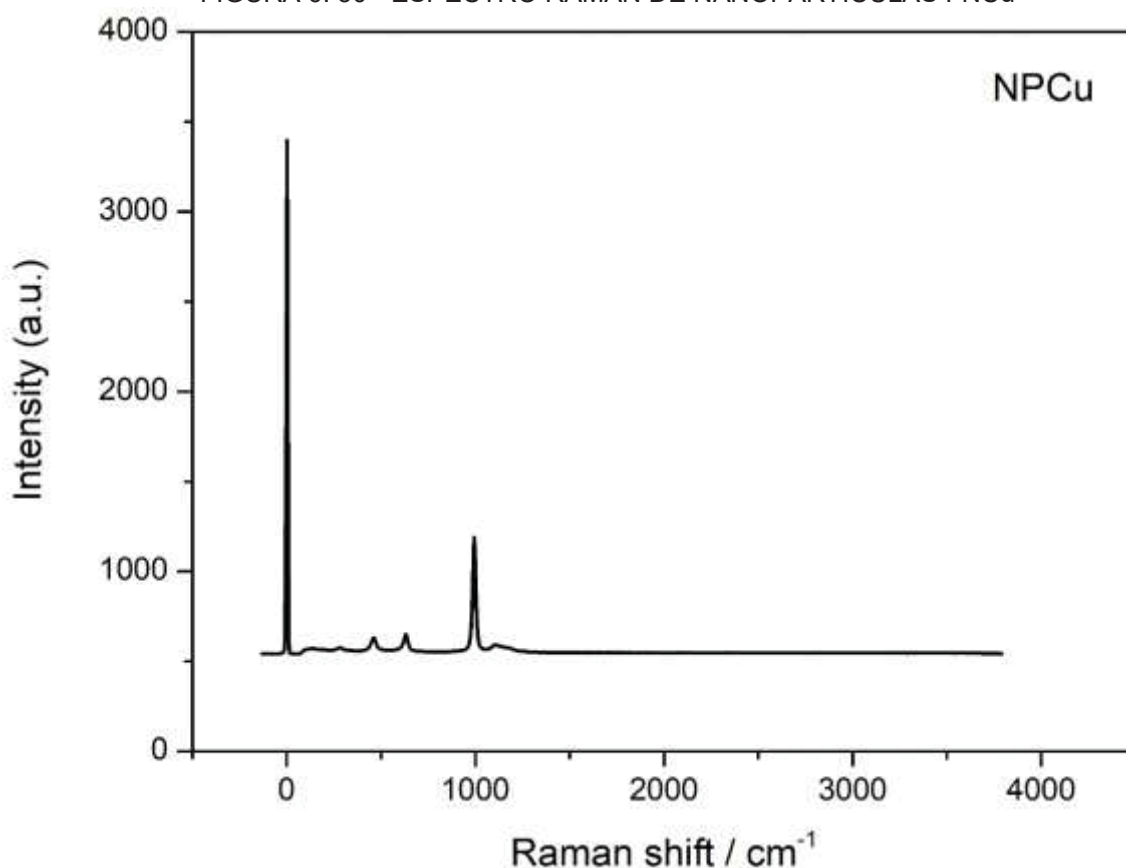
FIGURA 6. 49 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNMg



A FIGURA 6.50 é a espectroscopia Raman das amostras de cobre (FNCu) (TABELA 5.1). Na FIGURA 6.50 observa-se picos vibracionais de 0 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos vibracionais abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados a ligações provenientes ao óxido de cobre (Cu-O). Shubhashree *et al.* (2022) sintetizou nanopartículas de cobre usando extrato de *Hyptis Suaveolens* e observou um pico de 614  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a esta ligação. Os picos encontrados entre 1000 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados a compostos fenólicos presentes no extrato da casca de abóbora. Picos vibracionais de 1356 e 1569  $\text{cm}^{-1}$  observados em espectroscopia Raman de nanopartículas de cobre por via verde do trabalho de Shubhashree *et al.* (2022) foram atribuídos pelos autores pertencentes a picos vibracionais oriundos de grupos de ácidos fenólicos ou grupos funcionais presentes ao extrato da planta utilizada.



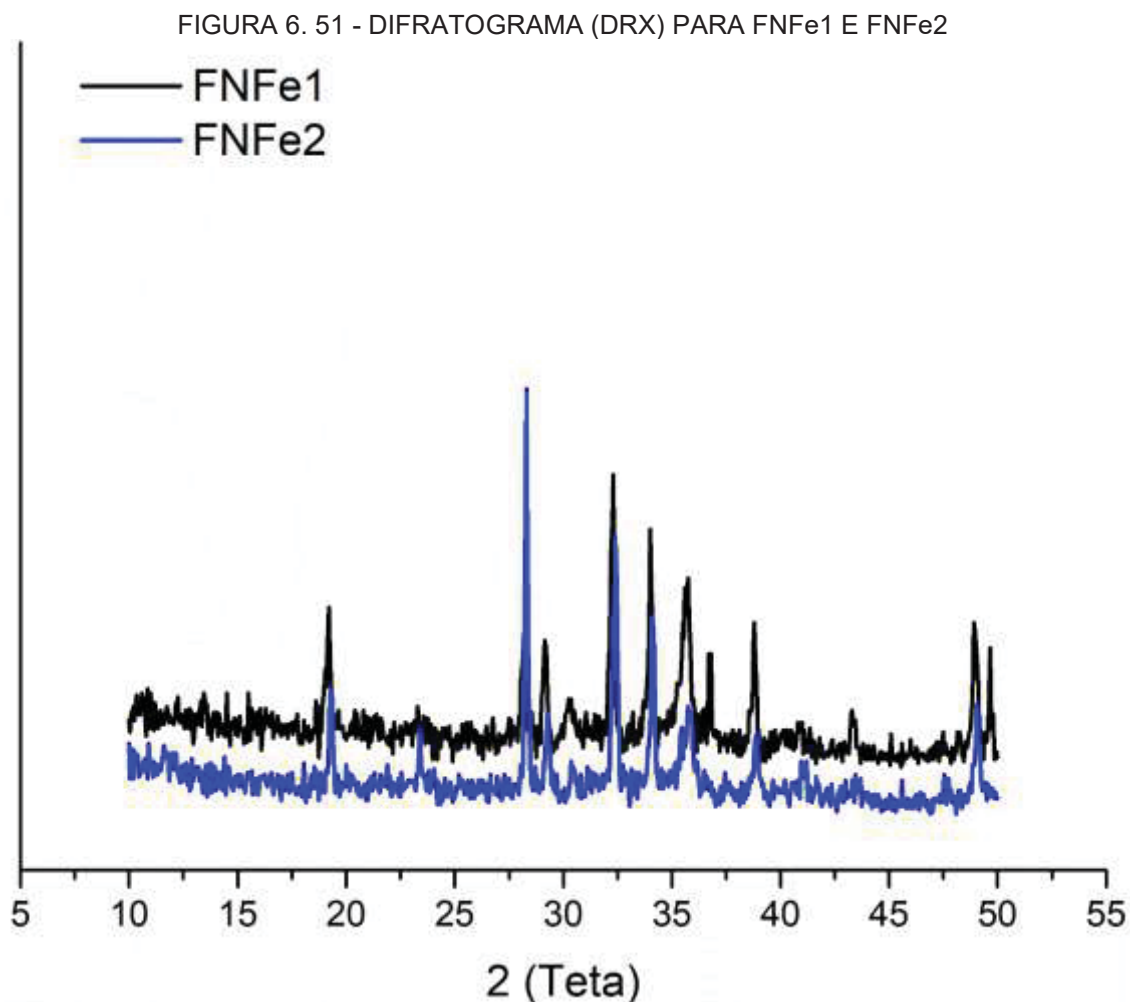
FIGURA 6. 50 - ESPECTRO RAMAN DE NANOPARTÍCULAS FNCu



#### 6.1.7 Difração de Raio X (DRX)

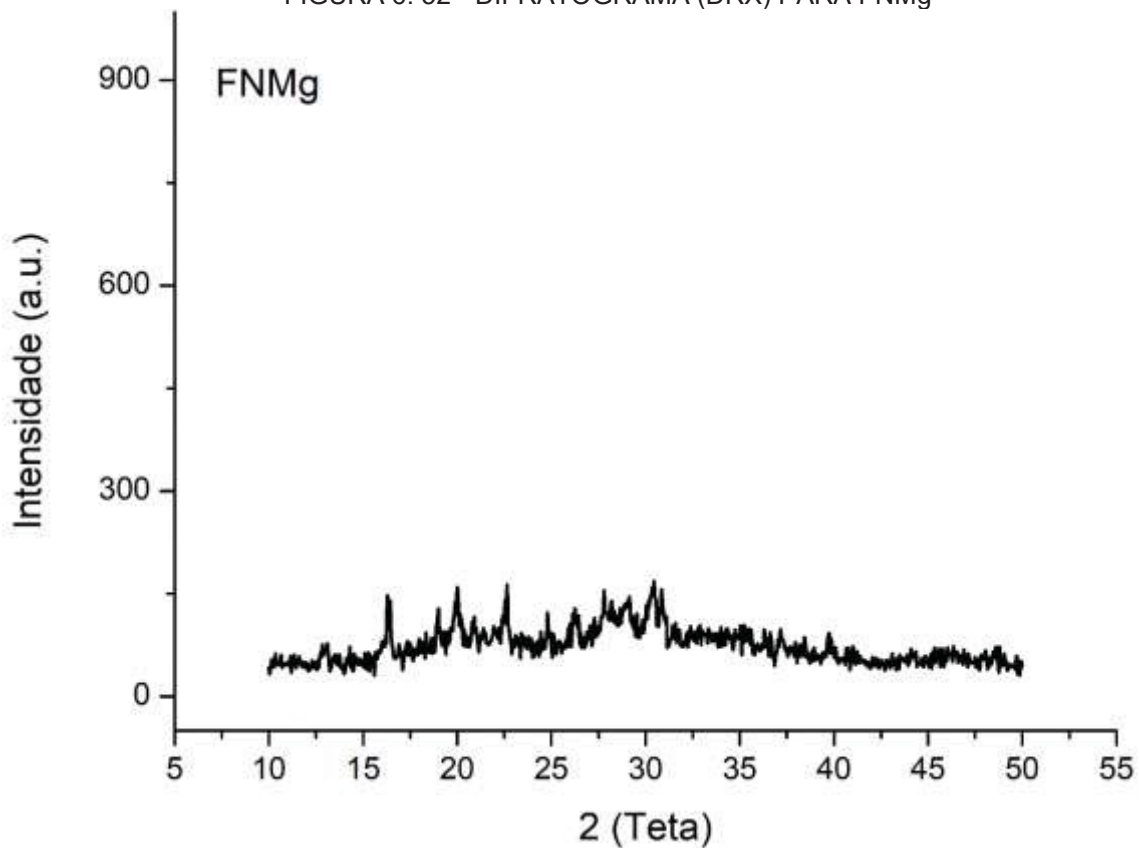
A FIGURA 6.51 mostra a análise de difração de raio x de FNFe1 e FNFe2. De acordo com a FIGURA 6.51 as nanopartículas de ferro apresentaram difratograma semelhantes. Para FNFe1, foram observados os valores de aproximadamente 2 (teta) de 19,2, 28,2, 29,15, 32,25, 34,05, 35,75, 38,8 e 48,95°, que correspondem, respectivamente, aos planos de difração (111), (220), (104), (311), (222), (113), (400) e (422). Essas descobertas foram semelhantes as relatadas anteriormente para estrutura cubica de face centrada (SUN; ZENG, 2002; HYEON, 2003; BUAZAR *et al.* 2016). A análise de DRX também indicou uma combinação dos principais picos de cristalização característicos de uma combinação de FNFe1 na fase hematita-magnetita-maghemita-goethita. Em contrapartida, os picos evidenciados para FNFe2 são valores de 2 (teta) de 19,3, 23,4, 28,3, 29,3 32,4, 34,1, 35,8, 38,9, 49,1, que correspondem aos planos de difração (111), (012), (311), (222), (104), (110), (400), (422), respectivamente. Esses planos correspondem aos planos cristalinos de FNFe2 na fase hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, esses resultados podem confirmar a

cristalinidade das nanopartículas de FNFe1 e FNFe2, o que está de acordo com a análise de DAES (FIGURA 6.17 e 6.18).



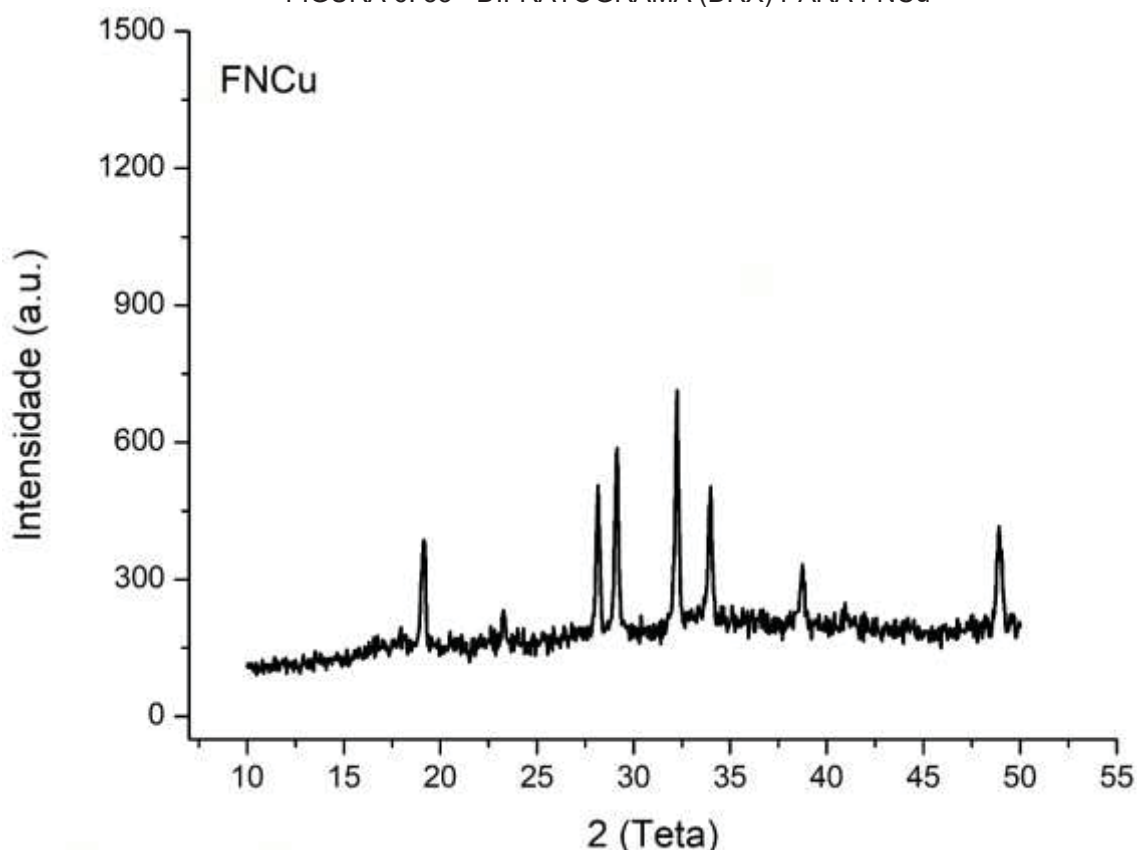
A FIGURA 6.52 mostra a análise de difração de raio x de FNMg. A análise de raios-X das nanopartículas de FNMg também confirma a natureza amorfa das nanopartículas, conforme indicado pela análise de DAES (FIGURA 6.23). A FIGURA 6.52 mostra um espectro sem picos muito intensos, o que está relacionado à amorfização, devido à irregularidade cristalográfica da amostra. Em contrapartida, Barzegar *et al.* (2023) sintetizou óxido de magnésio com polímero de quitosana e encontrou nanomateriais de estrutura cúbica de face centrada de MgO. Essa diferença na estrutura do nanomaterial pode estar relacionada a vários fatores, como por exemplo tipo de material utilizado na síntese, temperatura e tipo de precursor.

FIGURA 6. 52 - DIFRATOGRAMA (DRX) PARA FNMg



A FIGURA 6.53 mostra a análise de difração de raio x de FNCu. De acordo com a FIGURA 6.53 os picos observados no DRX (em  $2(\theta) = 19,15^\circ, 28,15^\circ, 29,15^\circ, 32,25^\circ, 34^\circ, 38,75^\circ$  e  $48,9^\circ$ ) revelaram (h k L) indexados para (110), (111) e (200) cujos planos são característicos do íon cuproso cúbico de face centrada. A análise de DRX corrobora com a cristalinidade no material, conforme indicado pela difração de elétrons em área selecionada (DAES) (FIGURA 6.25). Material de cobre cristalino também foi relatado por Kashyap *et al.* (2023) que sintetizou nanopartículas com cepas de *Stenotrophomonas maltophilia*.

FIGURA 6. 53 - DIFRATOGRAMA (DRX) PARA FNCu



## 6.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AMOXICILINA SOBRE AS NANOPARTÍCULAS

A FIGURA 6.54 apresenta as isotermas para adsorção de amoxicilina sobre os fotonanocatalisadores em 25°C (a) para FNFe1, (b) FNFe2, (c) FNMg e (d) FNTi. Vale ressaltar que nanopartículas de cobre possuem risco de toxicidade quando administradas em dosagens elevadas. Alguns estudos relatam que 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas de cobre apresentaram potencial de neurotoxicidade e toxicidade subaguda em peixes *Cyprinus carpio* (Zhao *et al.* 2011). Com isto; em função das quantidades de NPs que devem ser utilizadas e por não se saber se ocorreria a lixiviação do metal cobre, optou-se por não utilizar as partículas de FNCu nesta etapa. Observa-se por meio da FIGURA 6.54 que todas as isotermas obtidas foram do tipo I, isotermas que são favoráveis a adsorção. Estas isotermas possuem características de adsorventes com microporos (Leofanti *et al.* 1998). Para este tipo de isotermas, existe um limite de saturação do preenchimento dos poros pela molécula de adsorvato

quando o tamanho do diâmetro do poro do adsorvente e da molécula de adsorvato são semelhantes (DO, 1993; DANTAS, 2009).

A TABELA 6.6 mostra os parâmetros da isoterma de TOTH para FNFe1, FNFe2, FNMg e FNTi. O parâmetro  $n$  diz respeito a heterogeneidade do sólido (DO, 1993). Quanto mais distante do valor 1,0 mais heterogêneo é o sólido. Esta heterogeneidade pode ser atribuída a existência de mesoporos na superfície dos fotonanocatalisadores. Pode-se observar que em todas as nanopartículas tem-se este parâmetro distante do valor 1,0. Ainda, de acordo com a TABELA 6.6, observa-se a capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) para as partículas. Para as partículas de ferro, tem-se 12 mg g<sup>-1</sup> para FNFe1 e 20,9 mg g<sup>-1</sup> para FNFe2. As-Jabari *et al.* (2019) sintetizaram óxido de ferro na forma magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) para adsorção do antibiótico levofloxacina e obtiveram pelo ajuste de isoterma de Langmuir capacidade máxima de adsorção de 6,8 mg g<sup>-1</sup>. Vale ressaltar que As-Jabari *et al.* (2019) não utilizaram a rota verde para produção de seu material. Para o FNTi tem-se  $Q_m$  de 6,8 mg g<sup>-1</sup>. Não foram encontrados na literatura estudos que relatem adsorção de antibióticos sobre nanopartículas de titânio. Isso enfatiza ainda mais a importância do presente estudo. No entanto, ao se comparar com o estudo de Liu *et al.* (2020) para nanopartículas de zircônio funcionalizadas com NH<sub>2</sub> tem-se  $Q_m$  semelhantes ao relatados neste trabalho. FNMg obteve a menor capacidade de adsorção encontrada que foi de 0,6 mg g<sup>-1</sup>. Entretanto, assim como as FNTi, estudos para fins de comparação de adsorção de amoxicilina sobre nanopartículas de magnésio não foram encontrados na literatura. Liu *et al.* (2020) fez um estudo sobre os diferentes mecanismos que ocorrem no processo de adsorção de nanopartículas de zircônio funcionalizadas. Os autores relataram que existem diferentes tipos de atrações moleculares que podem existir no processo de adsorção de amoxicilina e também pode ocorrer atração entre os poluentes adsorvido e os poluentes na fase aquosa. E, devido aos grupos funcionais presentes na amoxicilina (grupo hidroxila fenólico, NH<sub>2</sub>, NH, COOH e C=O) algumas das interações são ácido-base de Lewis, ligações de hidrogênio e interação eletrostática (LIU, *et al.* 2020). Importante ressaltar que a capacidade máxima está relacionada com a área superficial dos fotonanocatalisadores, observa-se que para FNFe1 e FNFe2 em que a área superficial é de 18,87 e 22,86 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a capacidade máxima de adsorção apresentou maiores

valores. E, para FNTi ( $9,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e FNMg ( $3,79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) em que a área superficial são menores, a capacidade máxima encontrada foram de 6,8 e 0,6  $\text{mg g}^{-1}$ .

FIGURA 6. 54 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE AMOXICILINA SOBRE (A) FNFe1 (B) FNFe2 (c) FNMg e (D) FNTi EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM TEMPERATURA DE 25°C

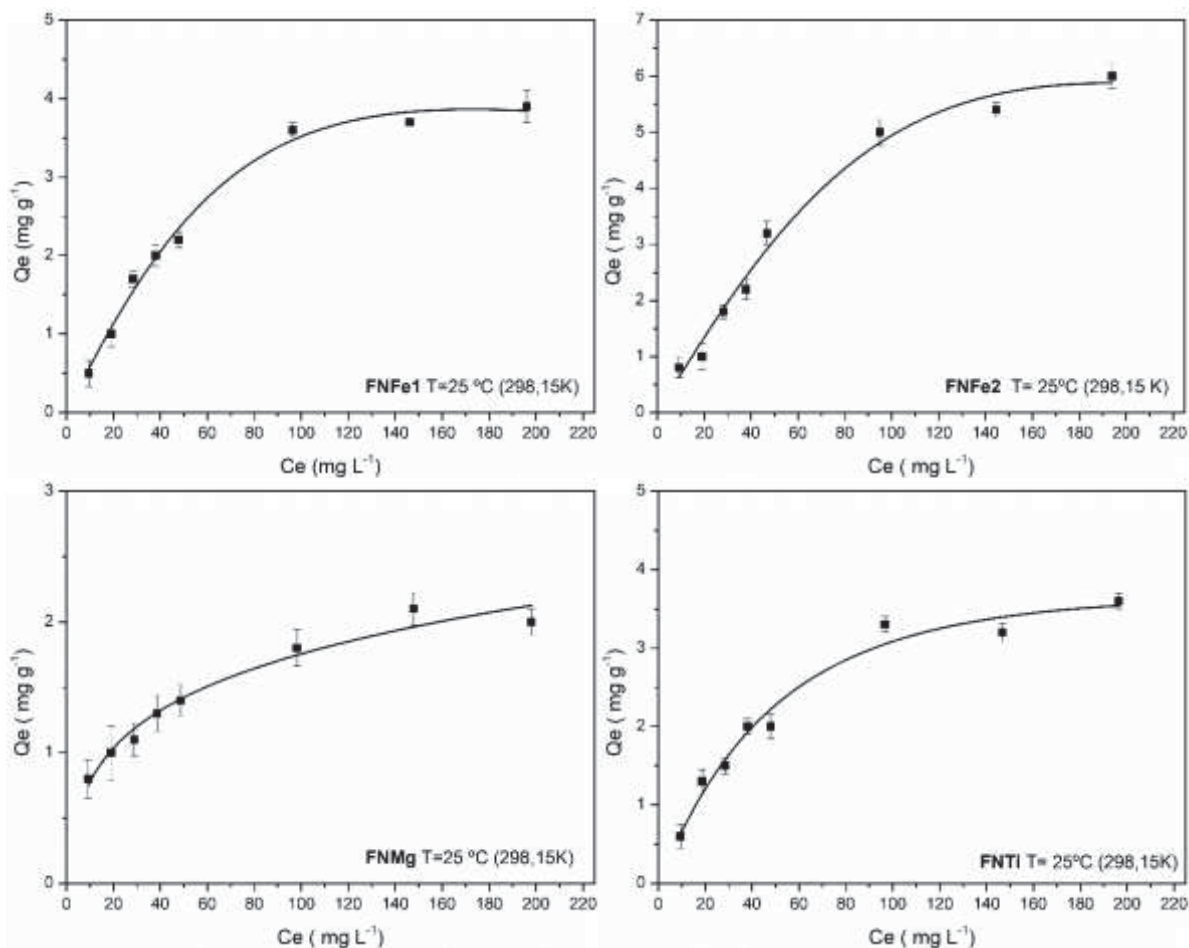


TABELA 6. 6- PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE TOTH PARA DIFERENTES NPs

NPs	Qm ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Kth	n	R <sup>2</sup>
FNFe1	12,0	$7,94 \times 10^{-3}$	1,6	0,99
FNFe2	20,9	$5,80 \times 10^{-3}$	1,8	0,98
FNMg	0,6	$3,68 \times 10^{-1}$	0,8	0,96
FNTi	6,8	$1,27 \times 10^{-2}$	1,2	0,97

## 6.3 FOTODEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO

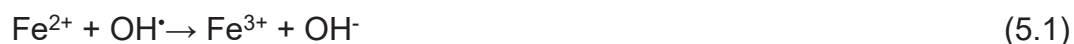
As reações de fotodegradação foram realizadas com os nanocatalisadores FNFe1, FNFe2 e FNTi. O nanocatalisador FNMg não foi testado pois a sua estrutura amorfa não é uma característica favorável à fotocatalise. Já o FNCu não foi empregado na fotodegradação, devido a sua toxicidade. E esta seria uma proposta contrária a este estudo.

### 6.3.1 Fotodegradação de amoxicilina com FNFe1

FNFe1 foi utilizada como fotocatalisador para degradação de amoxicilina e vários parâmetros foram testados para a otimização do processo. A FIGURA 6.55 mostra a influência da concentração inicial de FNFe1 na fotodegradação. A FIGURA 6.55 mostra que apenas a concentração de 2,5 g L<sup>-1</sup> de sólidos de FNFe1 apresentou maior porcentagem de degradação (57,8%). As dosagens de 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 apresentaram 39,5, 34,8, 49,8, e 49,2% de degradação, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores (BENACHERINE 2017; SEIDMOHAMMADI, 2021) que demonstraram que existe uma concentração ótima de nanocatalisador que proporciona maiores porcentagens de degradação do poluente. Após este ponto ótimo, o aumento da concentração pode proporcionar alguns problemas que prejudicam a fotodegradação da amoxicilina, reduzindo assim a eficiência da degradação. Isso pode ser observado por alguns fatores:

- 1) Com o aumento de concentração de FNFe1 após o ponto ótimo, ocorre o aumento da turbidez no meio devido a aglomeração de nanocatalisador, tornando difícil a penetração da luz na solução. Consequentemente, a luz não alcança os sítios ativos na superfície do catalisador e diminui a eficiência da degradação (QUTOB *et al.* 2022);
- 2) Com o aumento da concentração de FNFe1 após o ponto ótimo, ocorre também o aumento da produção de radicais hidroxilas. Esses radicais reagem com o excesso do íon Fe<sup>2+</sup> presente na solução, causando uma

diminuição do poder oxidante da reação. Esta reação é uma reação de competição e pode ser vista na Equação 5.1 (ZHANG *et al.* 2021);

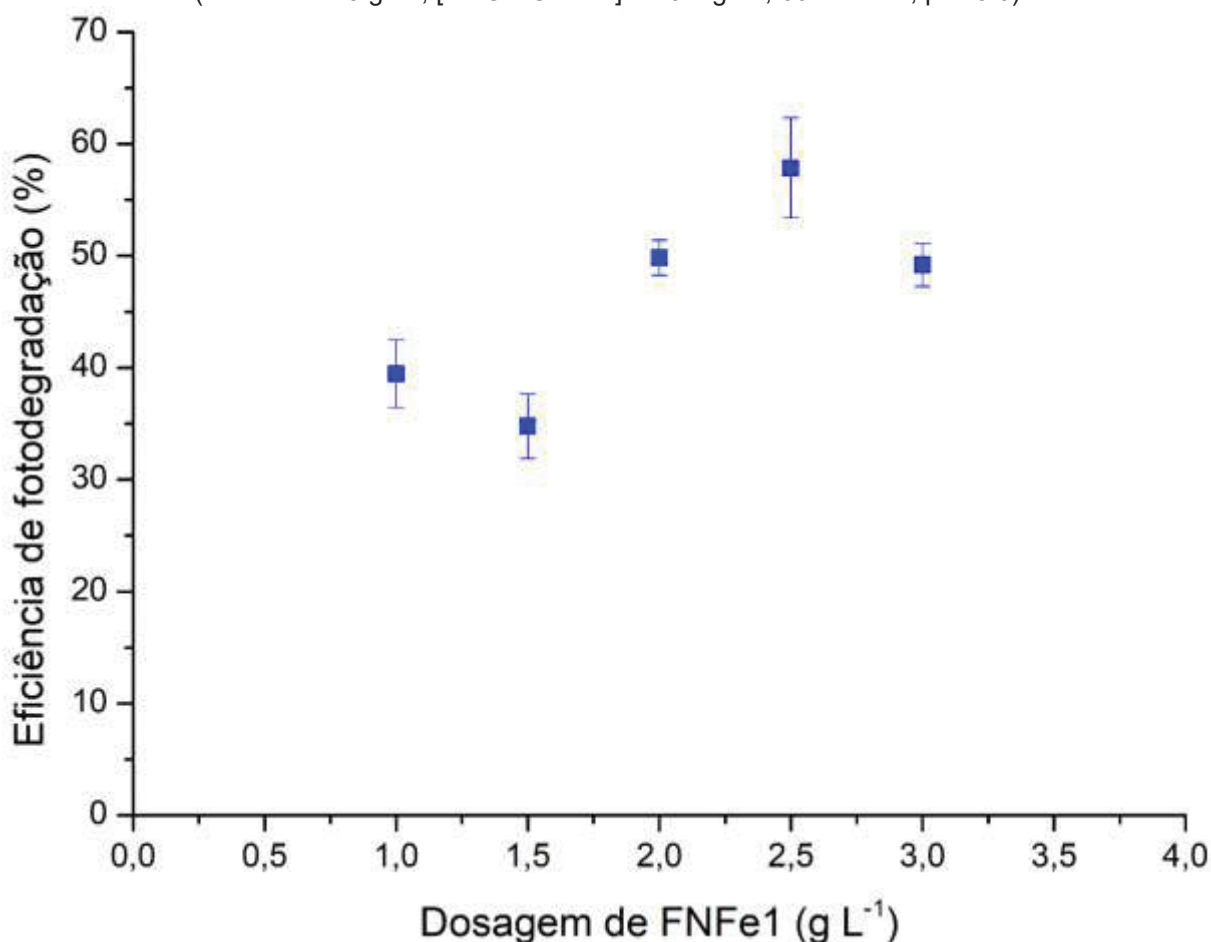


Além disso, o excesso de produção de radicais hidroxilas pode levar a reação de auto-remoção dos radicais hidroxilas. Essa auto-remoção faz com que os radicais fiquem menos disponíveis no meio, diminuindo mais uma vez a eficiência do processo (QUTOB *et al.* 2022).

Por outro lado, o aumento de certos catalisadores pode aumentar o número de sítios ativos e promover uma melhora da redução do poluente. Existem trabalhos (ALMASI *et al.* 2016) que relatam esse aumento na eficiência de remoção e é por essa razão que o estudo envolvendo a melhor dosagem do catalisador deve ser conduzido. Além disso, o estudo envolvendo a dosagem ótima também reflete na otimização e custo do processo.



FIGURA 6. 55 - EFEITO DA DOSAGEM DE FNFe1 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA  
(FNFe1 = 1- 3 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH=5.6)

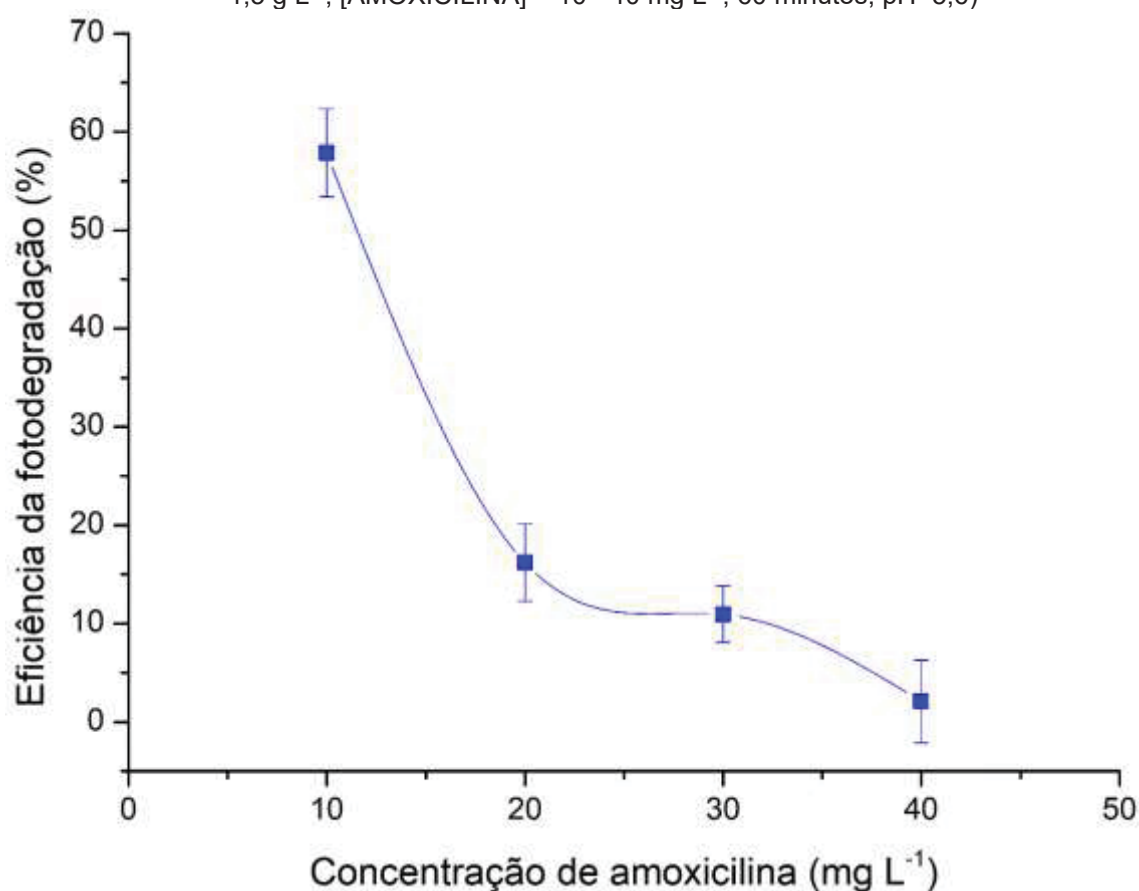


A FIGURA 6.56 mostra o efeito da concentração inicial da amoxicilina na fotodegradação. De acordo com a FIGURA 6.56, o aumento da concentração inicial da amoxicilina possui um efeito negativo na fotodegradação. Ou seja, em concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup>, a degradação atingiu 57,8% e de 20, 30 e 40 mg L<sup>-1</sup>, a degradação foi de 16,2%, 11,0% e 2,1%, respectivamente. Isso pode ser atribuído a alguns fatores (Ramos *et al.* 2023):

- 1) A saturação de sítios ativos nos mesoporos na superfície do FNFe1, o que faz com que os sítios ativos se tornem inativos para produção de radicais hidroxilas (KUMAR *et al.* 2016; DEMIREZEN *et al.* 2019; MALAKOOTIAN *et al.* 2019);

- 2) A saturação dos sítios ativos por subprodutos, o que faz com que ocorra a adsorção competitiva com as moléculas de amoxicilina (KUMAR *et al.* 2016; DEMIREZEN *et al.* 2019; MALAKOOTIAN *et al.* 2019);
- 3) A diminuição da distância percorrida pelos fótons devido à alta concentração de amoxicilina, fazendo com que esses fótons sejam absorvidos pela amoxicilina e não pelo catalisador (FNFe1) (MILLS, DAVIES; WORSLEY, 1993; RAJAMANICKAM; SHANTHI, 2016).

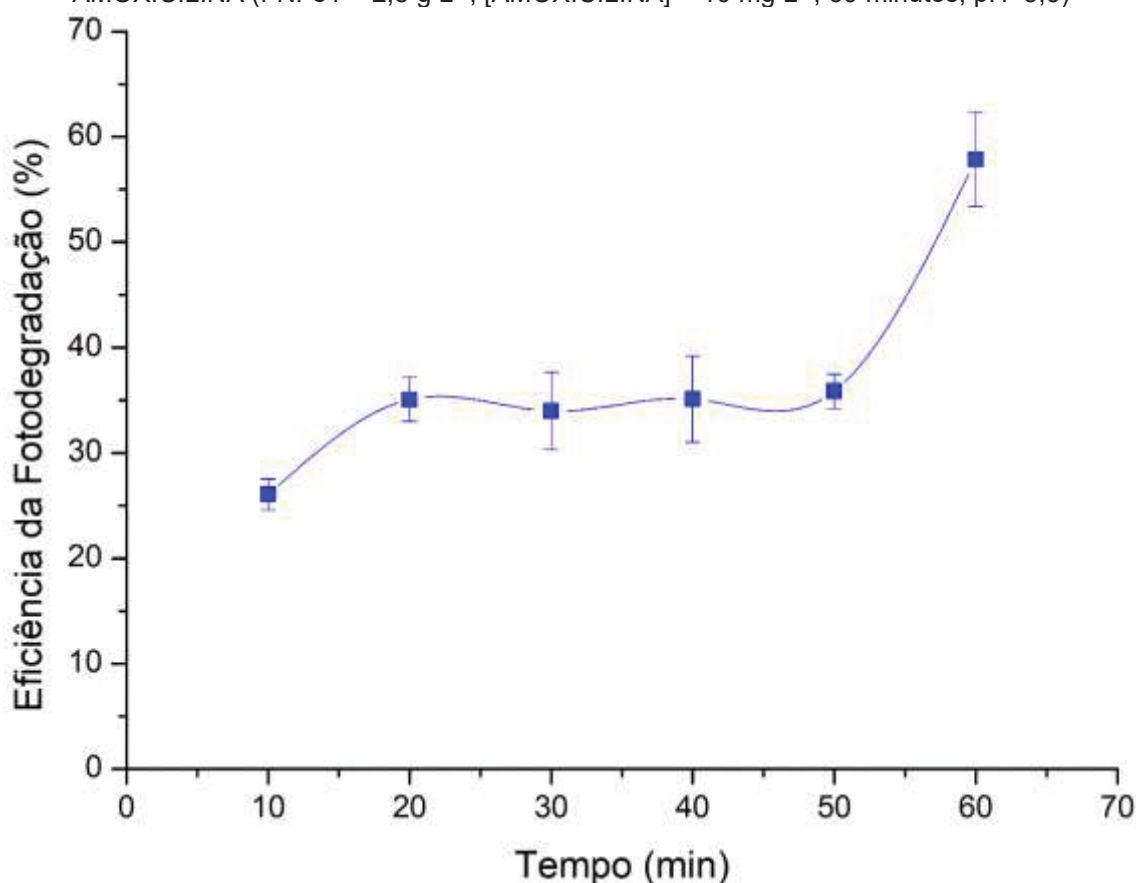
FIGURA 6. 56 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA NA FOTODEGRADAÇÃO (FNFe1 = 1,5 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 - 40 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH=5,6)



A FIGURA 6.57 mostra o efeito do tempo de irradiação na fotodegradação de amoxicilina. A FIGURA 6.57 mostra que a fotodegradação se torna constante entre 20 a 50 minutos e aumenta consideravelmente até 60 minutos. A eficiência do processo aumenta devido a geração de uma maior quantidade de espécies reativas (OH<sup>•</sup>) com exposição de FNFe1 a luz UV. FNFe1 foi capaz de promover aproximadamente 60%

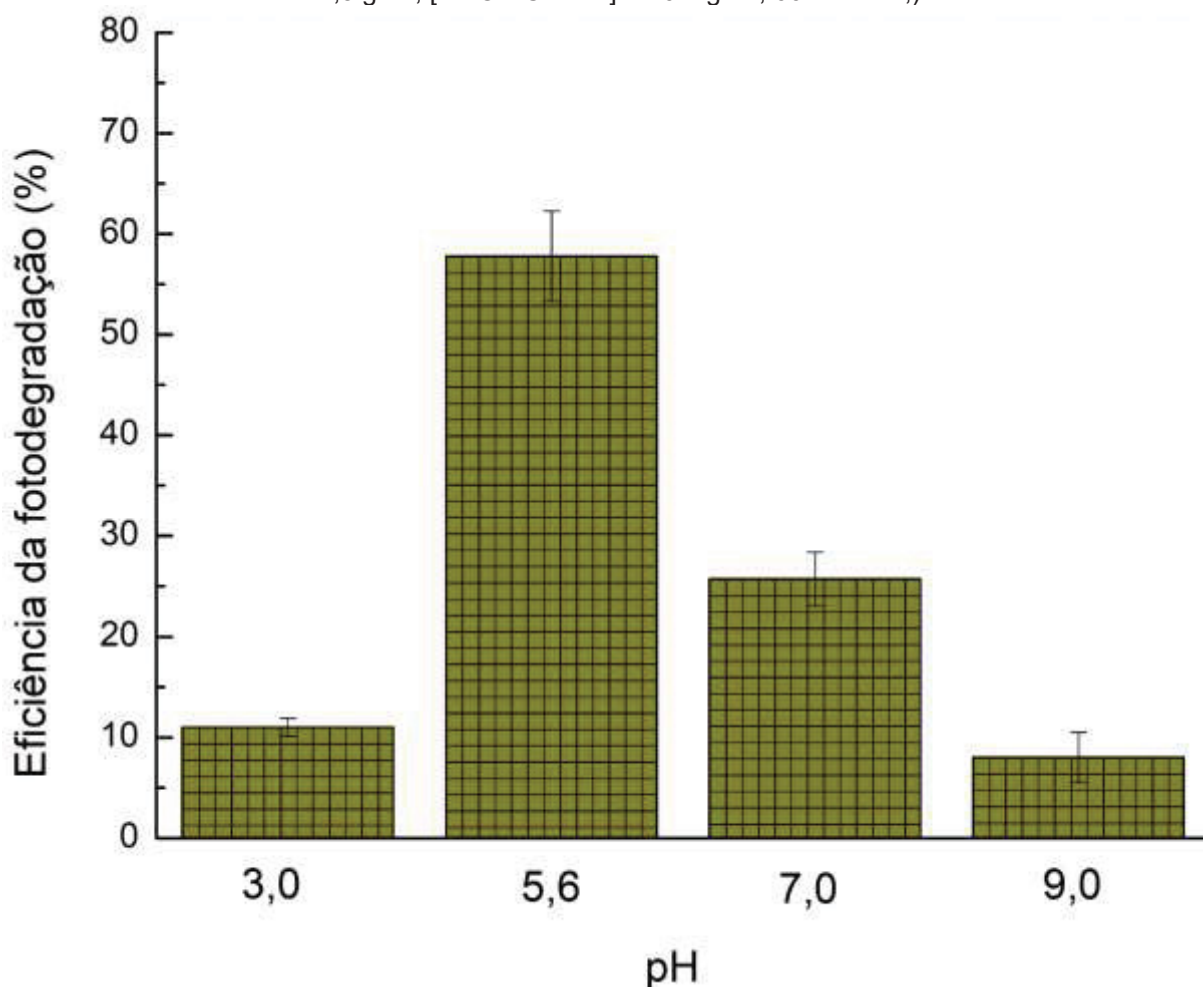
de degradação de amoxicilina em apenas 60 minutos de reação. Olusegun *et al.* (2021) obteve apenas 40% de tetraciclina degradada em 60 minutos de reação com NPs de óxido de ferro. Vale ressaltar que um maior tempo de contato entre o poluente e o agente de tratamento (FNFe1) pode promover uma maior eficiência no processo (KISOMI *et al.* 2018; DARGAHI *et al.* 2022).

FIGURA 6. 57 - EFEITO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE FNFe1 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe1 = 2,5 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH=5,6)



A FIGURA 6.58 mostra o efeito do pH na fotodegradação da amoxicilina. De acordo com a FIGURA 6.58, pH < 5,6 a eficiência de degradação de amoxicilina é negativamente afetada. O mesmo é observado para pH > 5,6. Essa observação pode ser explicada pela repulsão eletrostática que ocorre entre a molécula de amoxicilina e o catalisador (FNFe1), ambas carregadas negativamente em pH > 7,0 e positivamente em pH < 5,6. Considerando que o pH da solução de amoxicilina é 5,6, ajustar o pH não tem efeito positivo na fotodegradação.

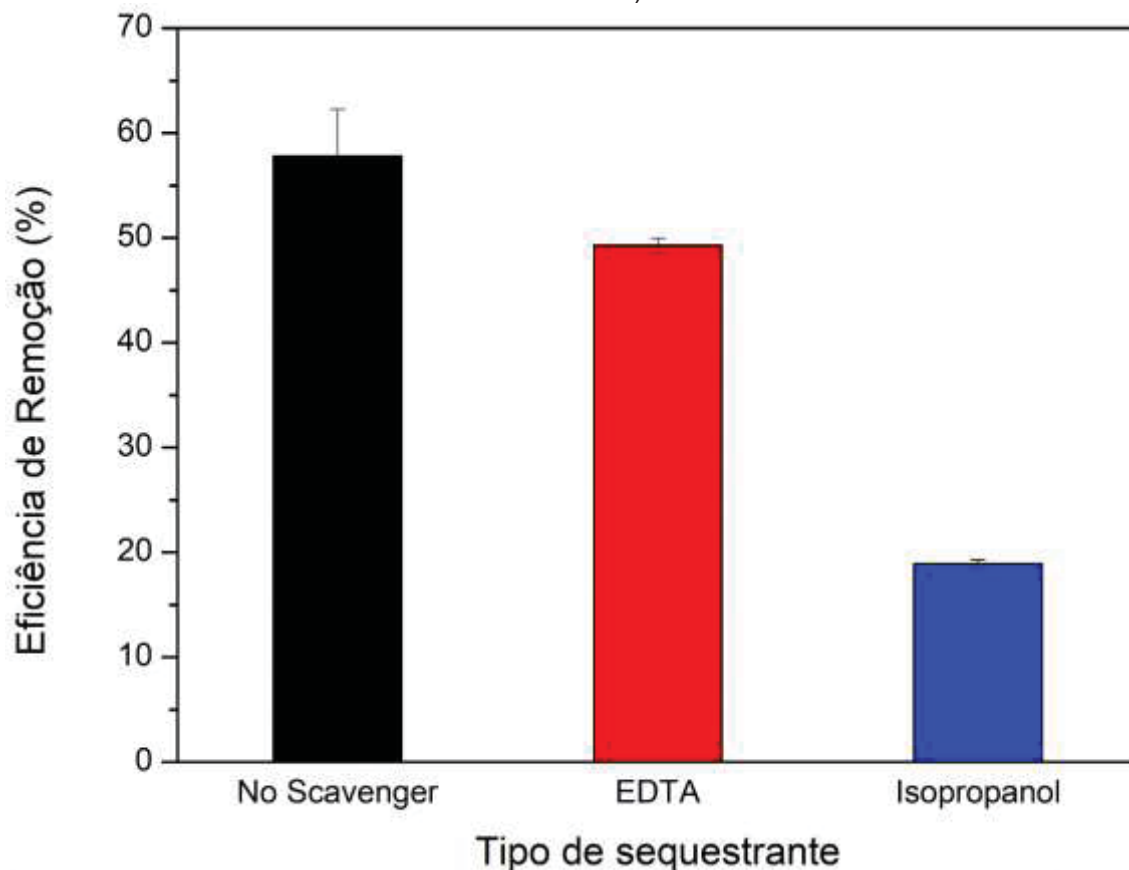
FIGURA 6. 58 - EFEITO DO pH NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 3,0 – 9,0; FNFe1 = 2,5 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos;)



A FIGURA 6.59 mostra o efeito de sequestrantes de espécies reativas na fotodegradação da amoxicilina. De acordo com a FIGURA 6.59, sem nenhum tipo de sequestrante a fotodegradação de amoxicilina foi de 57,8%. Com sequestrante EDTA, a remoção diminuiu para 49,3% e, com o sequestrante Isopropanol a eficiência diminuiu para 18,9%. Isso significa que as lacunas fotoinduzidas ( $h\nu_B^+$ ) inibidas pelo EDTA representam pouca atividade catalítica na fotodegradação. Em contrapartida, os radicais  $OH^\bullet$  que são sequestrados pelo álcool isopropil são as espécies reativas principais nesta reação com FNFe1. Estudo anterior (HOSEINI *et al.* 2019) também identificaram  $OH^\bullet$  como espécie de oxidação dominante da degradação do corante azul de metileno por nanopartículas. Em contrapartida, Warshagha e Muneer (2022)

identificaram  $h^+$  e  $O_2^{\bullet-}$  como espécies reativas dominantes na degradação de contaminantes orgânicos por nanocompósitos sintetizados de manganês.

FIGURA 6. 59 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SEQUESTRANTES DE ESPECIES REATIVAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 5,6; FNFe1 = 2,5 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos)



A FIGURA 6.60 mostra a produção de  $OH^{\bullet}$  de acordo com o modelo proposto (Eq. 4.6 a 4.9). De acordo com o modelo, em altas concentrações de amoxicilina (30 a 40 mg L<sup>-1</sup>) haveria alta produção de  $OH^{\bullet}$ . Entretanto, foram observados alguns fatores experimentais nesses dois sistemas: como por exemplo, maiores concentrações de amoxicilina resultam em maior saturação de sítios ativos de FNFe1 (FIGURA 6.56); o que implica em menores porcentagens de degradação antibiótica. Por outro lado, o modelo sugere que em concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup>, tenha ocorrido maiores produções de  $OH^{\bullet}$ , fato este que foi observado experimentalmente. A TABELA 6.7 mostra as constantes cinéticas determinadas pelo modelo proposto e

seus coeficientes de correlação. Essas observações em conjunto com análise do  $R^2$ , mostram que o modelo cinético apresenta boa aplicabilidade para este sistema.

FIGURA 6. 60 - PRODUÇÃO DE OH PREDITA PELO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO (FNFe1 = 2,5 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 -40 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos)

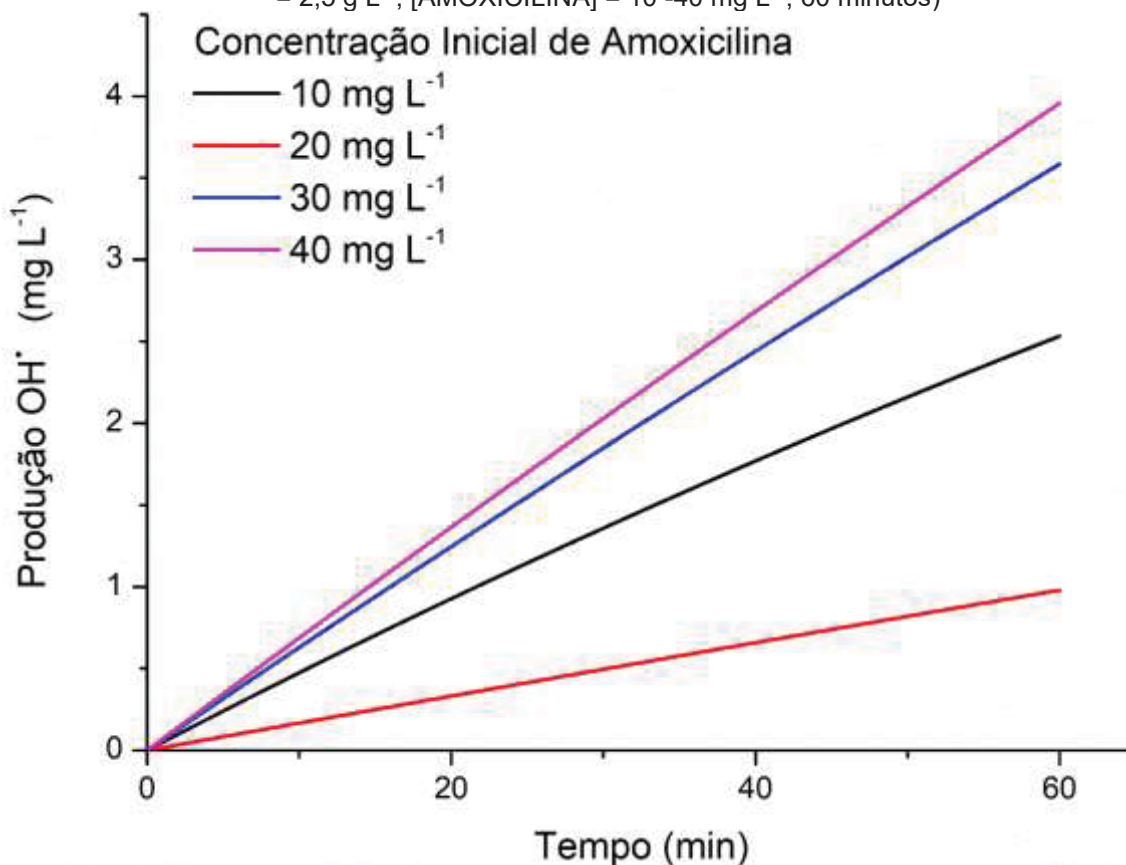


TABELA 6. 7- CONSTANTE CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO,  $K_1$  (M<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>) EM DIFERENTES SISTEMAS; [DOSAGENS DE FNFe1] = 2.5 g L<sup>-1</sup>;

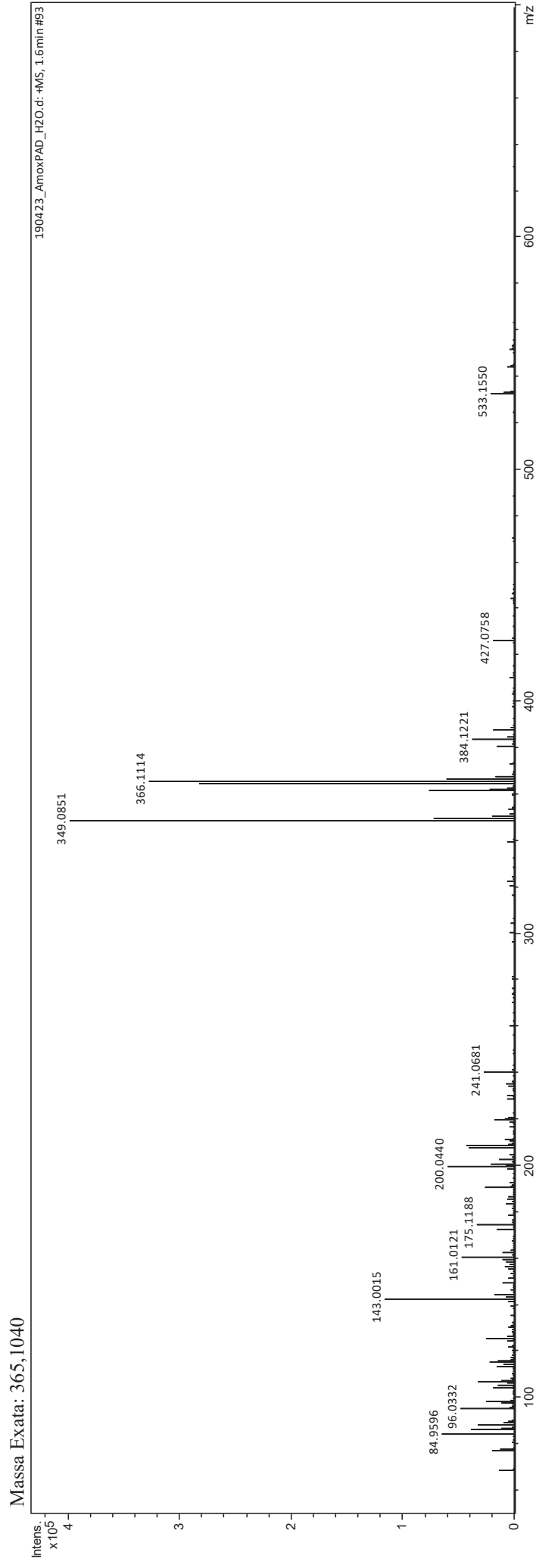
Concentração Inicial de amoxicilina (mg L <sup>-1</sup> )	$K_1$ (x10 <sup>-6</sup> ) (M s <sup>-1</sup> )	$R^2$
10	9,46	0,8
20	1,78	0,8
30	1,57	0,9
40	1,29	0,8

A FIGURA 6.61 e a FIGURA 6.62 mostram o perfil padrão de amoxicilina e o perfil da solução de amoxicilina irradiada, respectivamente pelo espectro de massas Q-TOF MS/MS. As análises de espectroscopia de massas foram realizadas para

identificar os subprodutos gerados após a fotodegradação da amoxicilina por FNFe1. Os compostos foram identificados interpretando os resultados dos espectros MS e MS/MS e utilizando bibliotecas públicas de espectros de massas, como GNPS, PubChem e CheBI. O erro experimental foi de 1,09 ppm. A FIGURA 6.61 mostra o composto de m/z 366,1114 que é a amoxicilina protonada  $[M^+H]^+$  e 365,1040 é a mesma na forma molecular  $[M]^+$ . Os outros íons são contaminantes existentes no padrão, uma vez que é uma amostra comercial.

A FIGURA 6.62 mostra o espectro de massas da amostra de amoxicilina irradiada. A TABELA 6.8 apresentam os compostos gerados após o processo de irradiação. Os compostos gerados são fragmentos da estrutura da amoxicilina, especificamente m/z 349,0853  $[C_{16}H_{17}N_2O_5S]^+$  correspondente à perda de  $NH_3$  da amoxicilina, m/z 306,8525  $[C_{15}H_{17}N_2O_3S]^+$  correspondente à perda de  $CO_2$  do m/z 349,0853, m/z 274,2752 correspondente a  $[C_{14}H_{15}N_2O_2S]^+$ , m/z 159,9698 correspondente a  $[C_6H_{10}NO_2S]^+$  e m/z 113,4692 correspondente a  $[C_3H_4NOS]^+$ . Além disso, identificou-se m/z 98,5125 correspondente à perda de oxigênio do composto em m/z 113,4692. Em um estudo anterior (TROVO *et al.* 2011), intermediários similares foram identificados na degradação da amoxicilina. Segundo os autores, esses subprodutos resultam da abertura do anel beta-lactâmico e de várias outras etapas de hidroxilação, como a hidroxilação do anel benzóico da molécula de amoxicilina.

FIGURA 6. 61 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO PADRÃO DE AMOXICILINA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,6)



Massa Exata [M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup> = m/z 366,1118

Massa exata experimental [M<sup>+</sup>NH]<sup>+</sup> = m/z 366,1114

Erro experimental: 1,09 ppm



FIGURA 6. 62 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO DE AMOXICILINA FOTODEGRADADA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5.6; FNFe1 = 2.5 g L<sup>-1</sup>; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos)

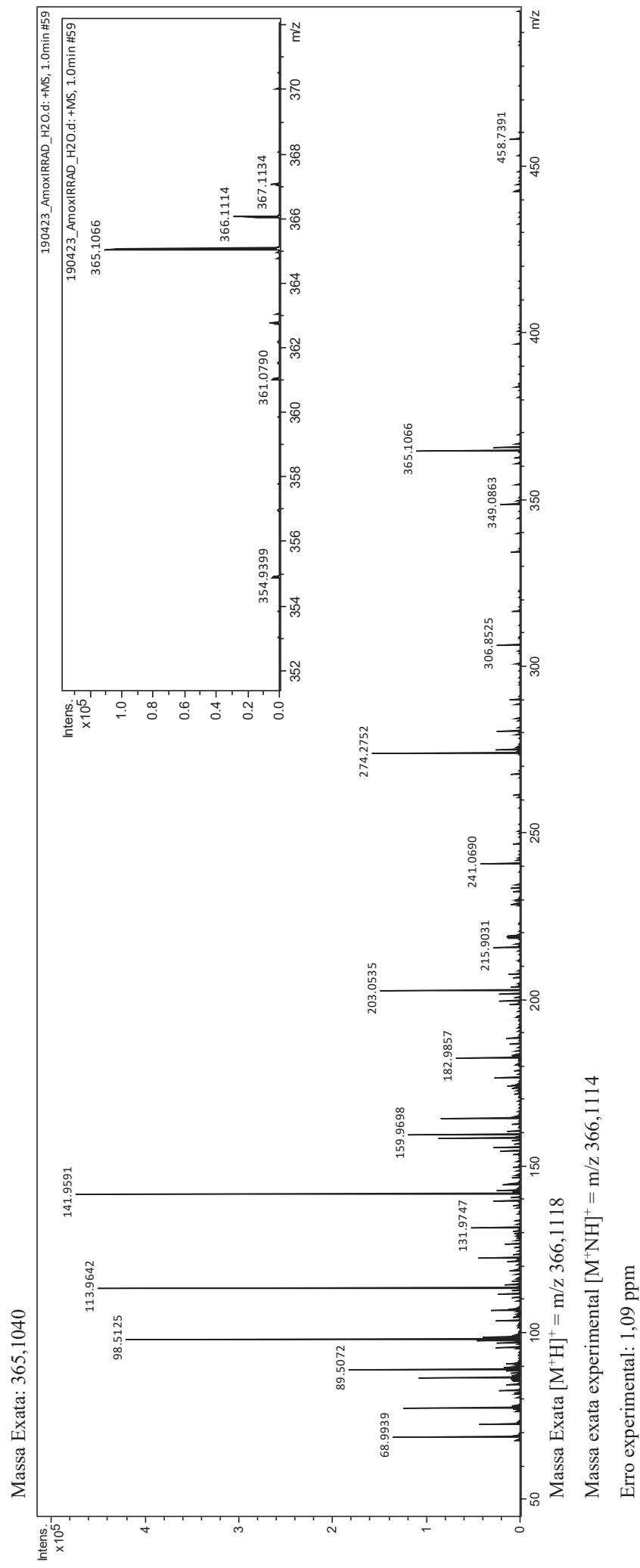


TABELA 6. 8- SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA IDENTIFICADOS POR Q-TOF-MS/MS

Fórmula	Massa calculada (m/z)
$C_{16}H_{17}N_2O_5S$	349,0853
$C_{15}H_{17}N_2O_3S$	306,8525
$C_{14}H_{15}N_2O_2S$	274,2752
$C_6H_{10}NO_2S$	159,9698
$C_3H_4NOS$	113,4692

### 6.3.1.1 Análise de custo (FNFe1)

A análise de custo foi realizada com base na quantidade de energia necessária para a degradação da amoxicilina, calculada pela equação EE/O ( $kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$ ) (WANG *et al.* 2023). A Tabela 6.9 apresenta vários sistemas e suas respectivas energias necessárias para a degradação de diferentes compostos farmacêuticos. A energia necessária para a degradação dos poluentes varia de 241 a  $1,97 \times 10^5\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$ . A maior demanda de energia ( $1,97 \times 10^5\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$ ) foi para a amoxicilina. Isso pode ser atribuído à sua estrutura molecular mais complexa, o que a torna mais difícil de ser degradada (LI *et al.* 2015). Além disso, um estudo anterior (WANG *et al.* 2023) encontrou  $241\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$  para degradar tetraciclina usando fluxo de água, enquanto este estudo utilizou uma lâmpada UV para degradar a amoxicilina, com uma energia necessária de  $238,5\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$ . Por fim, vale ressaltar que a degradação de quase 60% da amoxicilina em apenas 60 minutos, com uma demanda de energia muito baixa utilizando uma lâmpada UV, torna este estudo economicamente viável.

TABELA 6. 9- ENERGIA CONSUMIDA (EE/O) POR DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS

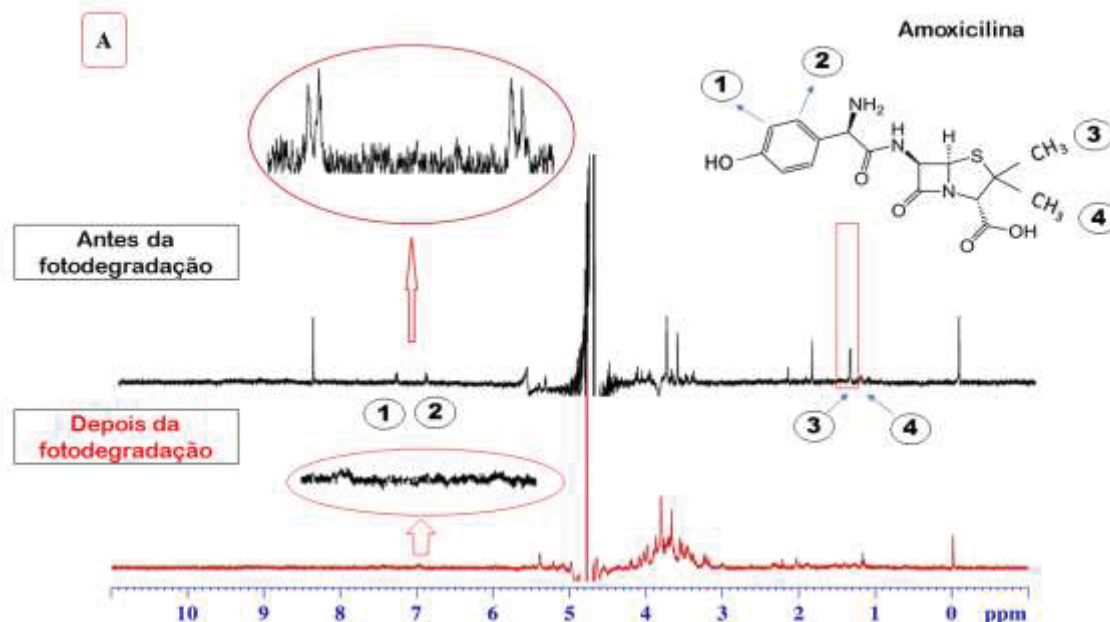
Força de Degradação	Tempo de reação (min)	Volume da amostra (mL)	Eficiência de Remoção (%)		Poluente	EE/O (kWh m <sup>-3</sup> ordem <sup>-1</sup> )	Referências
UV	300	600	57,7		Amoxicilina	1,97 x 10 <sup>5</sup>	LI et al. 2015
UV	180	25	92,0		Sulfametoxazol	19504,70	LIN et al. 2017; MIRZAEI et al. 2018
Luz Visível	180	60	89,0		Tetraciclina	16150,00	WANG et al. 2023; MA et al. 2022
Ultrassom	90	100	31,8		Ciprofloxacino	7752,00	WANG et al. 2023; SELVAMANI et al. 2021
Fluxo de água	100	200	91,5		Tetraciclina	241,04	WANG et al. 2023
UV	60	100	≈ 60,0		Amoxicilina	238,50	Este trabalho*

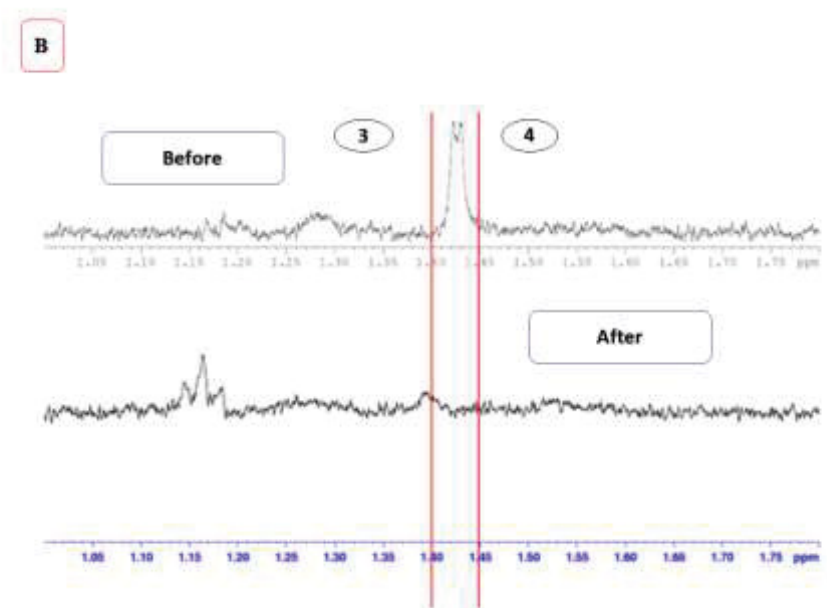
Dados: 8 W; k = 0,0130 min<sup>-1</sup>; V = 0,1 L

### 6.3.1.2 Ressonância magnética nuclear de amoxicilina fotodegradada (FNFe1)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi conduzida para observar as mudanças na molécula de amoxicilina após a fotodegradação. A análise foi realizada sob condições ótimas ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$  de IPP e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de amoxicilina; 60 minutos) que apresentou o maior percentual de degradação (58%). A FIGURA 6.63 mostra a análise de RMN da solução de amoxicilina fotodegradada por FNFe1. De acordo com a FIGURA 6.63 (a) percebe-se a degradação completa nas ligações (1 e 2) do anel aromático e nos grupos metil (3 e 4). A FIGURA 6.63 (b) amplia os grupos 3 e 4 e confirma a degradação completa dos singletos metil. Além disso, é possível observar dois singletos metil com deslocamentos químicos muito similares, os quais são atribuídos à similaridade química de seus átomos de hidrogênio. A identificação de sinais adicionais da molécula de amoxicilina foi dificultada por interferência da água, no entanto, os sinais observados são consistentes com um estudo anterior (BARANOVA *et al.* 2016).

FIGURA 6. 63 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H-NMR) DA SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO; (B) SINGLETOS METIL (3 E 4) DA MOLÉCULA DE AMOXICILINA. [AMOXICILINA] =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; [FNFe1] =  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos.

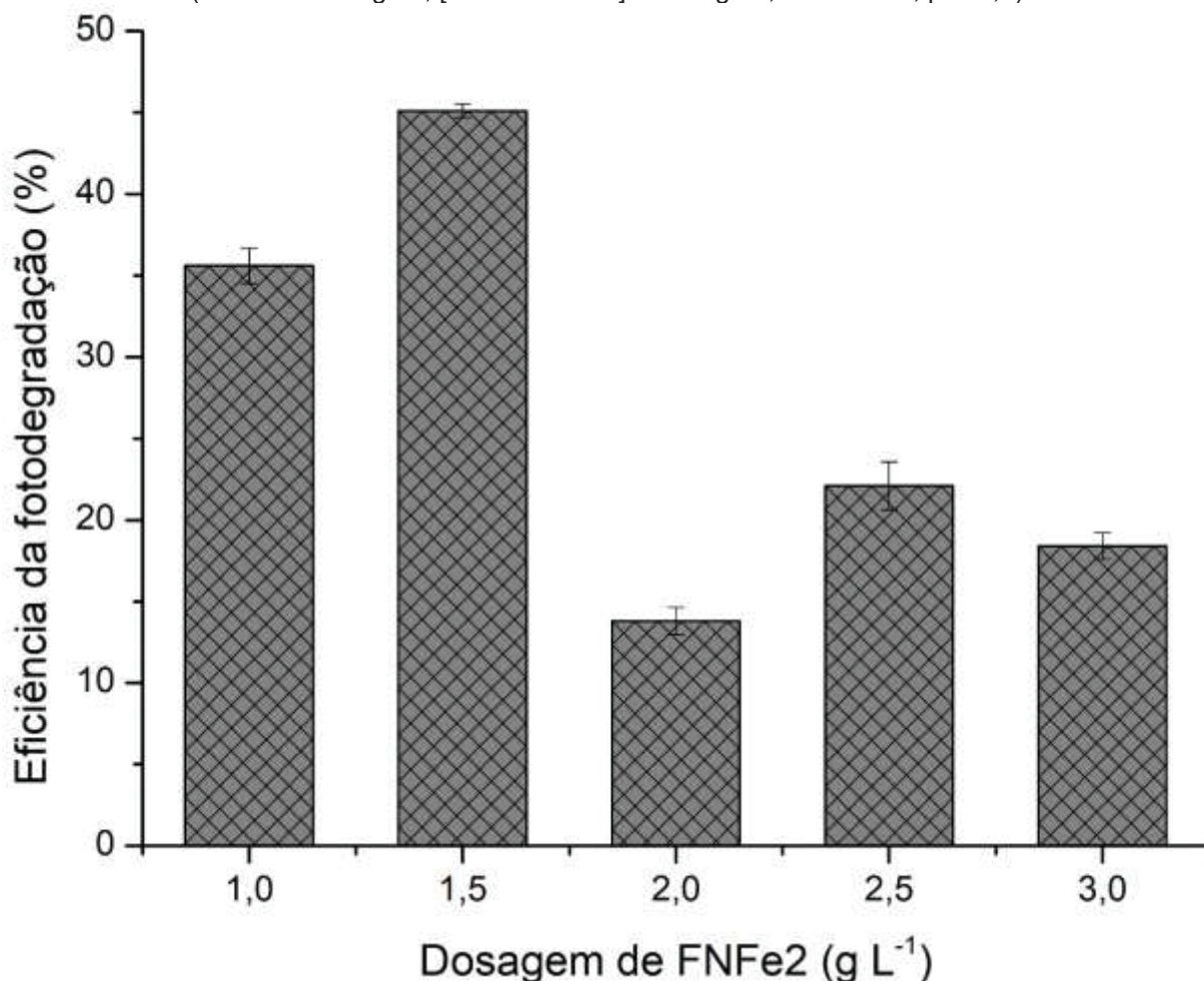




### 6.3.2 Fotodegradação de amoxicilina com FNFe2

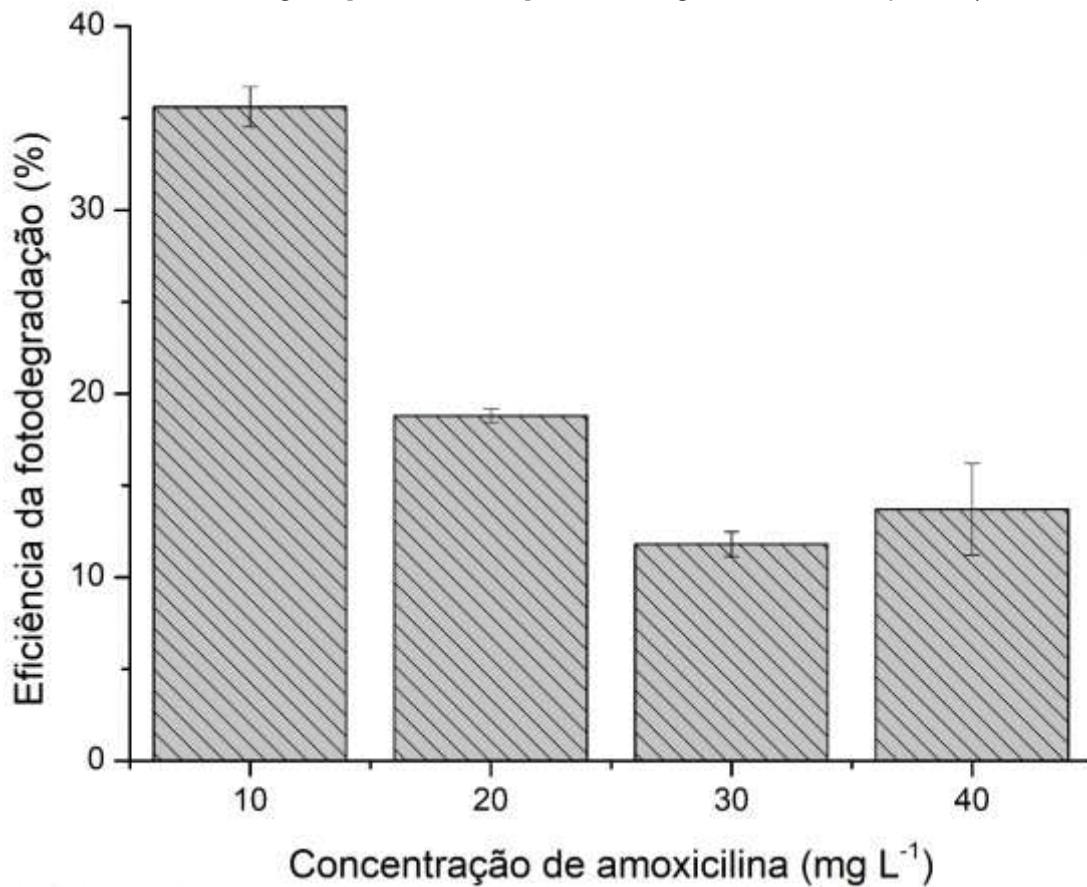
A FIGURA 6.64 mostra a influência da dosagem de FNFe2 na degradação de amoxicilina. A concentração inicial do FNFe2 foi estudada em uma faixa de 1 - 3 g L<sup>-1</sup>. Observou-se que concentrações mais baixas 1 - 1,5 g L<sup>-1</sup> resultaram em maiores remoções de amoxicilina. Por outro lado, concentrações mais altas levaram a menores remoções. Isso pode ser explicado por diversos fatores, como o aumento da turbidez na solução causada pelo acúmulo de nanopartículas, que dificulta a penetração da luz UV nos sítios ativos do FNFe2; e a competição entre íons de ferro e as espécies radicais geradas pela fotocatalise (ZHANG *et al.* 2021; QUTOB *et al.* 2022). Isa *et al.* (2021) explicam que, à medida que a dose do catalisador aumenta, o número de radicais também aumenta. No entanto, o aumento do catalisador leva à sua agregação, resultando em uma diminuição na área de superfície ativa, consequentemente reduz a eficiência de produção de espécies reativa

FIGURA 6. 64 - EFEITO DA DOSAGEM DE FNFe2 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe2 = 1 - 3 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH=5,6)



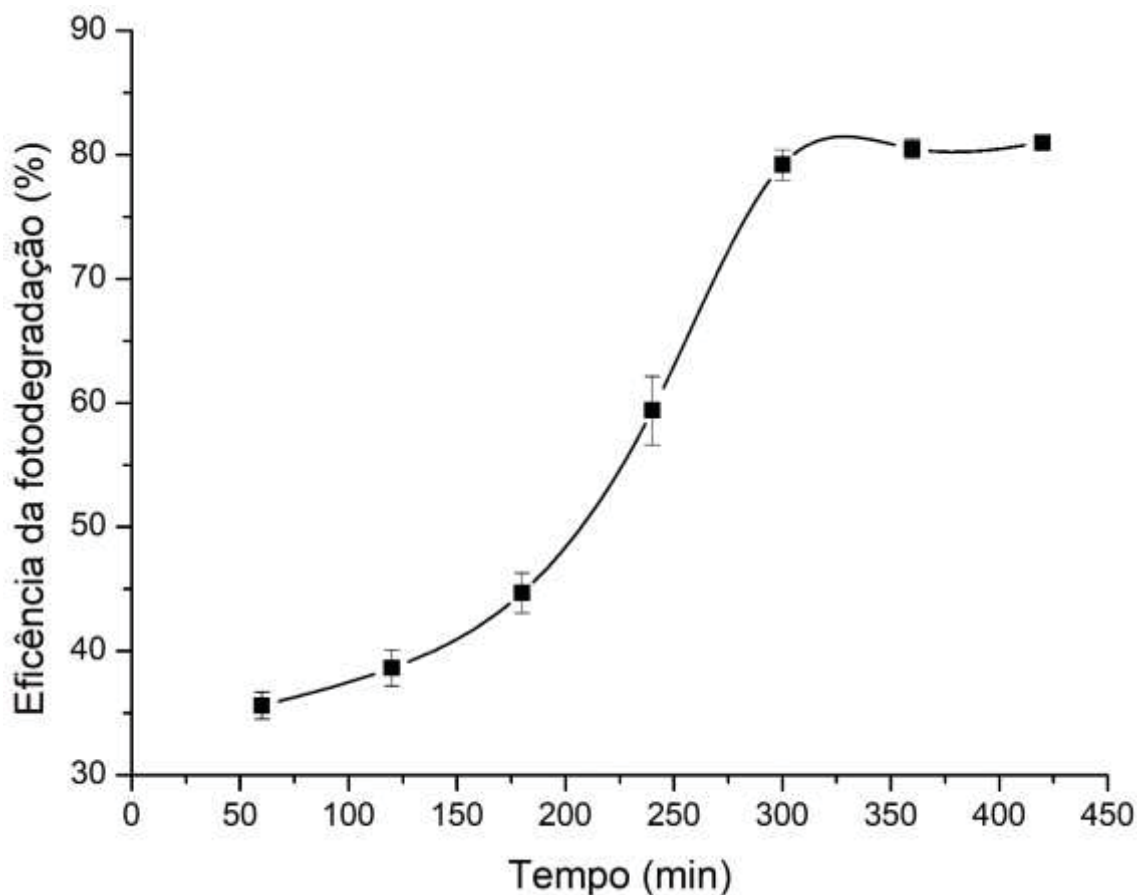
A FIGURA 6.65 demonstra o efeito da concentração de amoxicilina na fotodegradação pelo FNFe2. De acordo com a FIGURA 6.65 pode-se observar que concentrações mais baixas de amoxicilina resultaram em maiores percentuais de degradação. Essa observação já foi relatada em estudos anteriores (LALLIANSANGA *et al.* 2022; MALAKOOTIAN *et al.* 2019) e é atribuída a alguns fatores. Um deles é o potencial aumento do contato entre o nanocatalisador (FNFe2) e a molécula poluente (amoxicilina) em concentrações mais baixas de amoxicilina (NIL *et al.* 2018; TIWARI *et al.* 2020; LALLIANSANGA *et al.* 2022). Por outro lado, em concentrações elevadas de amoxicilina, a superfície do FNFe2 pode ficar saturada pelo poluente e seus subprodutos, o que impede a produção de espécies reativas (MALAKOOTIAN *et al.* 2019).

FIGURA 6. 65 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA NA FOTODEGRADAÇÃO (FNFe2 = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 - 40 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH=5,6)



A FIGURA 6.66 mostra o efeito do tempo na fotodegradação da amoxicilina. De acordo com a FIGURA 6.66 observa-se que um tempo de exposição mais longo resultou em maiores percentuais de degradação. Em 60 minutos de reação, o percentual de degradação foi de apenas 35,6%; teve um aumento para 59,3% em 240 minutos e 81% em 420 minutos. Akter *et al.* (2022) conseguiram remover 89% de ciprofloxacino em 600 minutos de fotodegradação com UV/TiO<sub>2</sub>. O aumento do tempo de exposição do nanocatalisador à luz UV pode potencializar a geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, aumentar a degradação do poluente amoxicilina.

FIGURA 6. 66 - EFEITO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE FNFe2 NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNFe2 = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 0 mg L<sup>-1</sup>; 420 minutos; pH = 5,6)

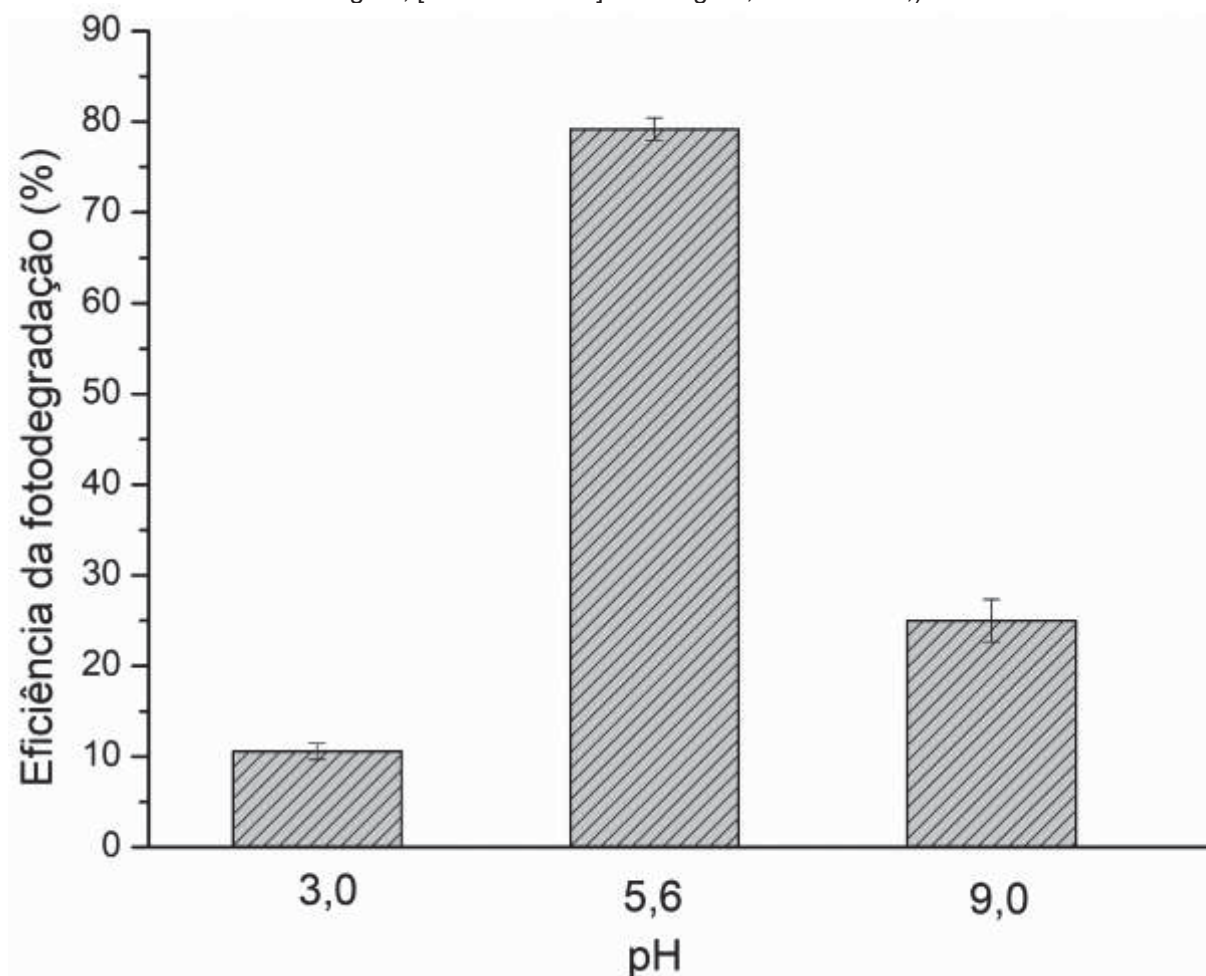


A FIGURA 6.67 demonstra o efeito do pH na fotodegradação da amoxicilina por FNFe2. De acordo com a FIGURA 6.67 em condições ácidas (pH = 3,0) e básicas (pH = 9,0), a eficiência da fotodegradação diminui significativamente. Isso pode ser atribuído às cargas superficiais semelhantes de FNFe2 e da molécula de amoxicilina dentro dessas faixas de pH, resultando em forças repulsivas que diminuem a eficiência da degradação. Por outro lado, em pH = 5,6 (o pH natural da solução), as cargas das nanopartículas são opostas às da molécula de amoxicilina, resultando em forças atrativas que aumentam a eficiência da fotodegradação. Além disso, em valores de pH alcalino, o óxido de ferro precipita na superfície da solução, formando uma camada que dificulta a difusão entre a amoxicilina e as nanopartículas, diminuindo, assim, a eficiência da reação (REZAEI; VIONE, 2018; DEMIREZEN *et al.* 2019). Demirezen *et al.* (2019) também obtiveram melhores resultados de degradação para a amoxicilina em pH 5,0 durante os primeiros 80 minutos da reação. Os autores



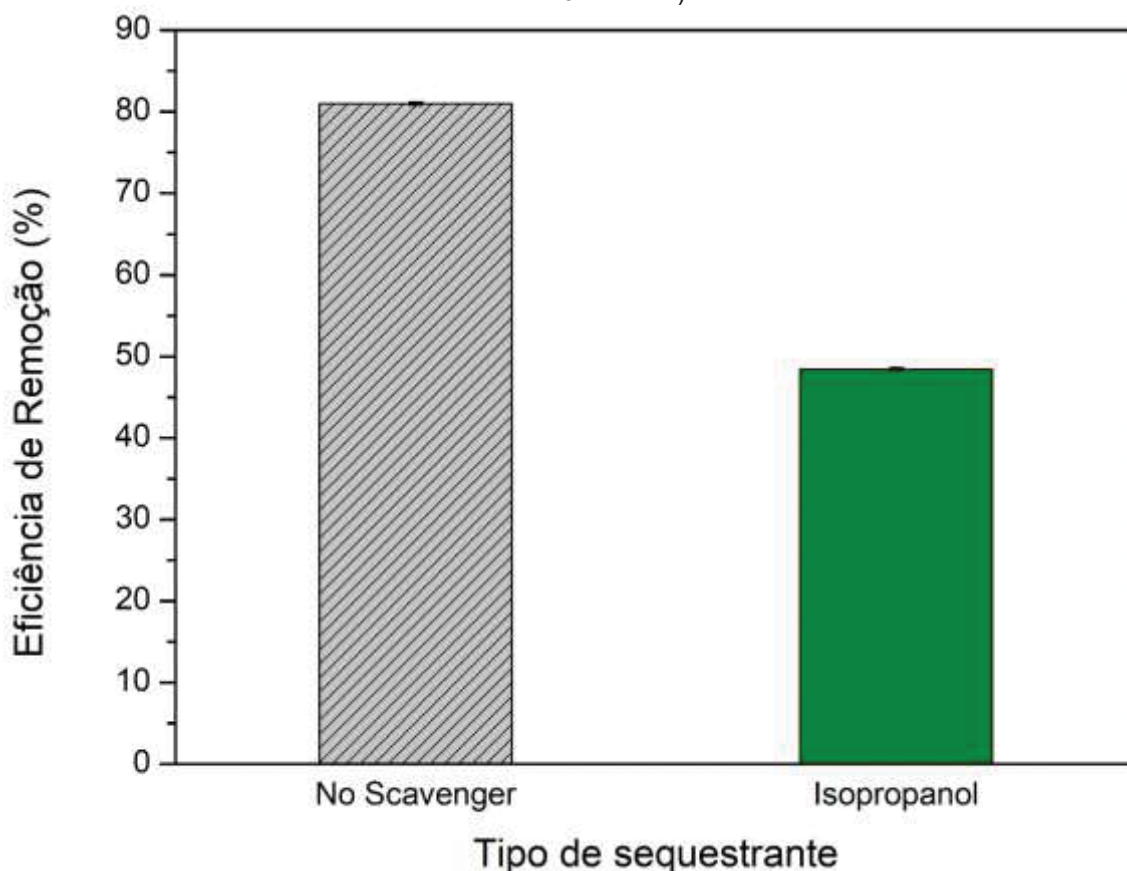
demonstraram que, em pH 5,0, o nanocatalisador carregava uma carga de superfície positiva, enquanto a carga líquida da amoxicilina era negativa.

FIGURA 6. 67 - EFEITO DO pH NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 3,0 – 9,0; FNF<sub>Fe2</sub> = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 300 minutos;)



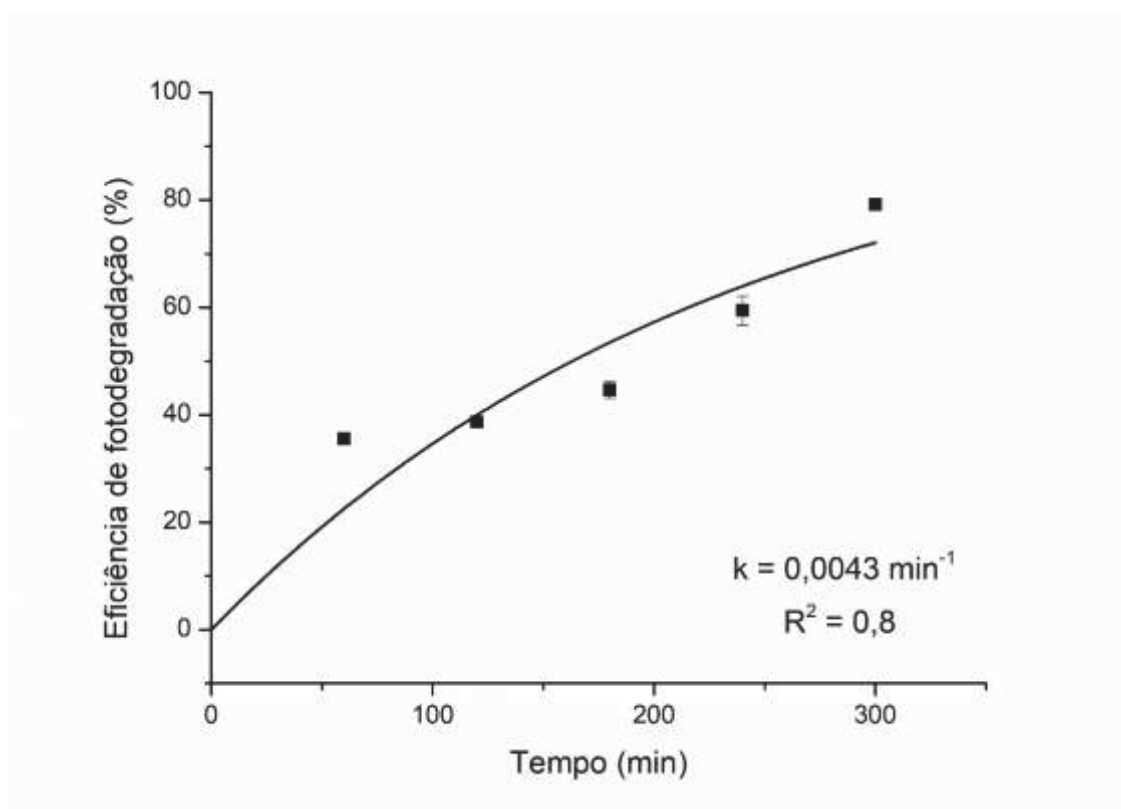
A FIGURA 6.68 mostra o efeito do isopropanol na fotodegradação de amoxicilina. A FIGURA 6.68 mostra que, sem o neutralizador de radicais, a fotodegradação é de 81%, e com o neutralizador, o percentual de fotodegradação diminui para 48%. Isso indica que o radical OH<sup>•</sup> é a espécie reativa em grande parte responsável pela oxidação da molécula de amoxicilina. Hoseini *et al.* (2019) relataram uma remoção de 97,5% sem o neutralizador e 36% com o neutralizador de isopropanol para a degradação de corantes.

FIGURA 6. 68 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SEQUESTRANTES DE ESPECIES REATIVAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 5,6; FNFe2 = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 420 minutos)



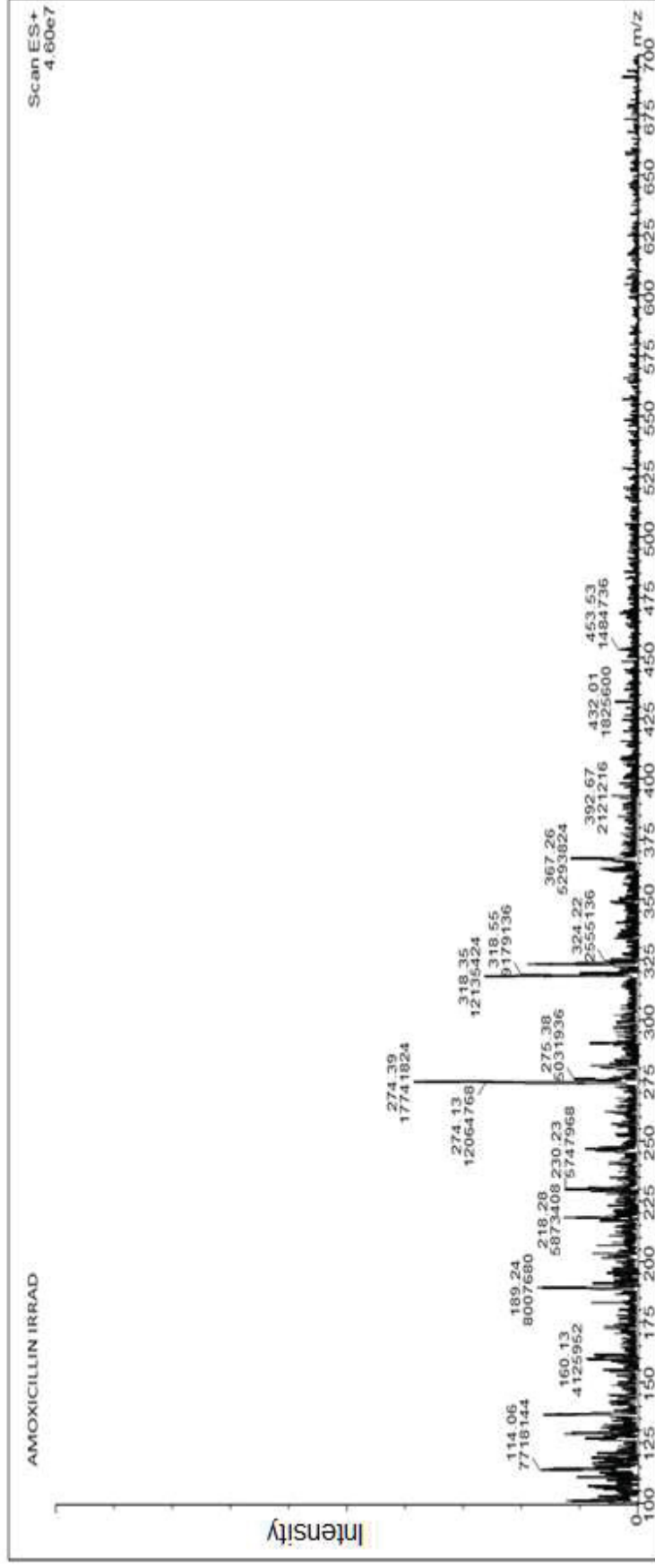
A FIGURA 6.69 mostra o modelo de pseudo primeira ordem para a condição ótima de fotodegradação de amoxicilina por FNFe2. De acordo com a FIGURA 6.69, modelo se ajustou bem aos dados experimentais e apresenta boa aplicabilidade devido ao valor do  $R^2 = 0,8$ . Para FNFe2, o valor de  $K = 0,0043 \text{ min}^{-1}$ . Mmesesi *et al.* (2022) fotodegradou amoxicilina com ferritas de cobalto dopadas com zinco e encontrou  $k_{obs} = 0,00640 \text{ min}^{-1}$ , para o sistema com pH = 5,0 e para o sistema com pH = 6,3, o valor de  $K_{obs}$  foi de  $0,01887 \text{ min}^{-1}$ .

FIGURA 6. 69 - DEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA USANDO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (pH = 5.6; FNFe2 = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 300 minutos)



A FIGURA 6.70 mostra o perfil da solução de amoxicilina fotodegradada por FNFe2 pelo espectro de massas Q-TOF MS/MS. A FIGURA 6.70 mostra que a amoxicilina foi completamente degradada, como evidenciado pela ausência do pico em 366,11. Além disso, a degradação da amoxicilina resultou nos picos em 274,39 e 114,06. Os compostos gerados após o processo de irradiação são fragmentos da estrutura da amoxicilina, sendo m/z 274,39 correspondente a  $[C_{14}H_{15}N_2O_2S]^+$  e m/z 114,06 correspondente a  $[C_3H_4NOS]^+$ . Observa-se a presença de apenas 2 subprodutos, isso está relacionado a completa degradação da molécula de amoxicilina e seus fragmentos, sendo o sinal referente ao composto m/z 274,39 o mais estável. Esta completa degradação está relacionada ao tempo de 300 minutos que a amoxicilina foi submetida a irradiação UV por FNFe2. Esse tempo foi o responsável pela completa degradação da amoxicilina e seus fragmentos, restando apenas 2 subprodutos contra 5 (TABELA 6.8) da fotodegradação de amoxicilina por FNFe1.

FIGURA 6. 70 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO DE AMOXICILINA FOTODEGRADADA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,6; FNF<sub>2</sub> = 1 g L<sup>-1</sup>; TEMPO DE REAÇÃO = 300 minutos



Massa Exata: 365,21

Massa Exata [M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup> = m/z 366,1118

Massa exata experimental [M<sup>+</sup>NH]<sup>+</sup> = m/z 366,11

Erro experimental: 1,09 ppm

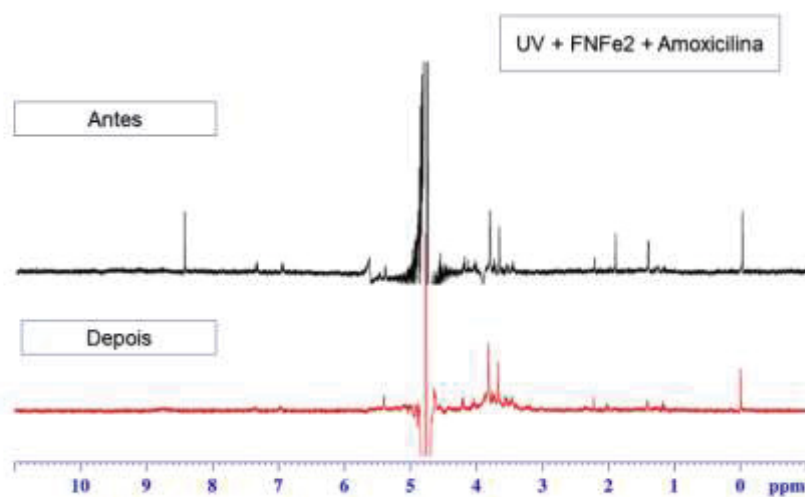
### 6.3.2.1 Análise de custo (FNFe2)

A quantidade de energia necessária para degradar a amoxicilina foi calculada com base na equação EE/O ( $\text{KW m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ ). Para a fotodegradação usando o FNFe2, foram necessários  $721,12 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  para degradar 80% da amoxicilina em 300 minutos. Um estudo anterior (LI *et al.* 2015) necessitou  $1,97 \times 10^5 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  em 300 minutos de reação para degradar 57,7% de amoxicilina. Isso indica que o FNFe2 é favorável para a degradação da amoxicilina, pois requer baixa energia e alcança um alto percentual de degradação.

### 6.3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de amoxicilina fotodegradada (FNFe2)

A FIGURA 6.71 mostra a análise de RMN da solução de amoxicilina fotodegradada por FNFe2. De acordo com a FIGURA 6.71 percebe-se o início da degradação de partes das moléculas, mas não se pode afirmar que em 60 minutos de reação ocorre degradações significativas, uma vez que os sinais ainda estão presentes na ressonância após o tratamento. Isso pode ser atribuído ao tempo em que a solução foi submetida ao RMN que foi de 60 minutos. Nesse tempo, a degradação foi de apenas 35,6%. Se a solução tivesse sido submetida a ressonância em 300 minutos, provavelmente as mudanças moleculares iriam estar mais presentes devido à alta porcentagem de degradação que foi de aproximadamente 80%.

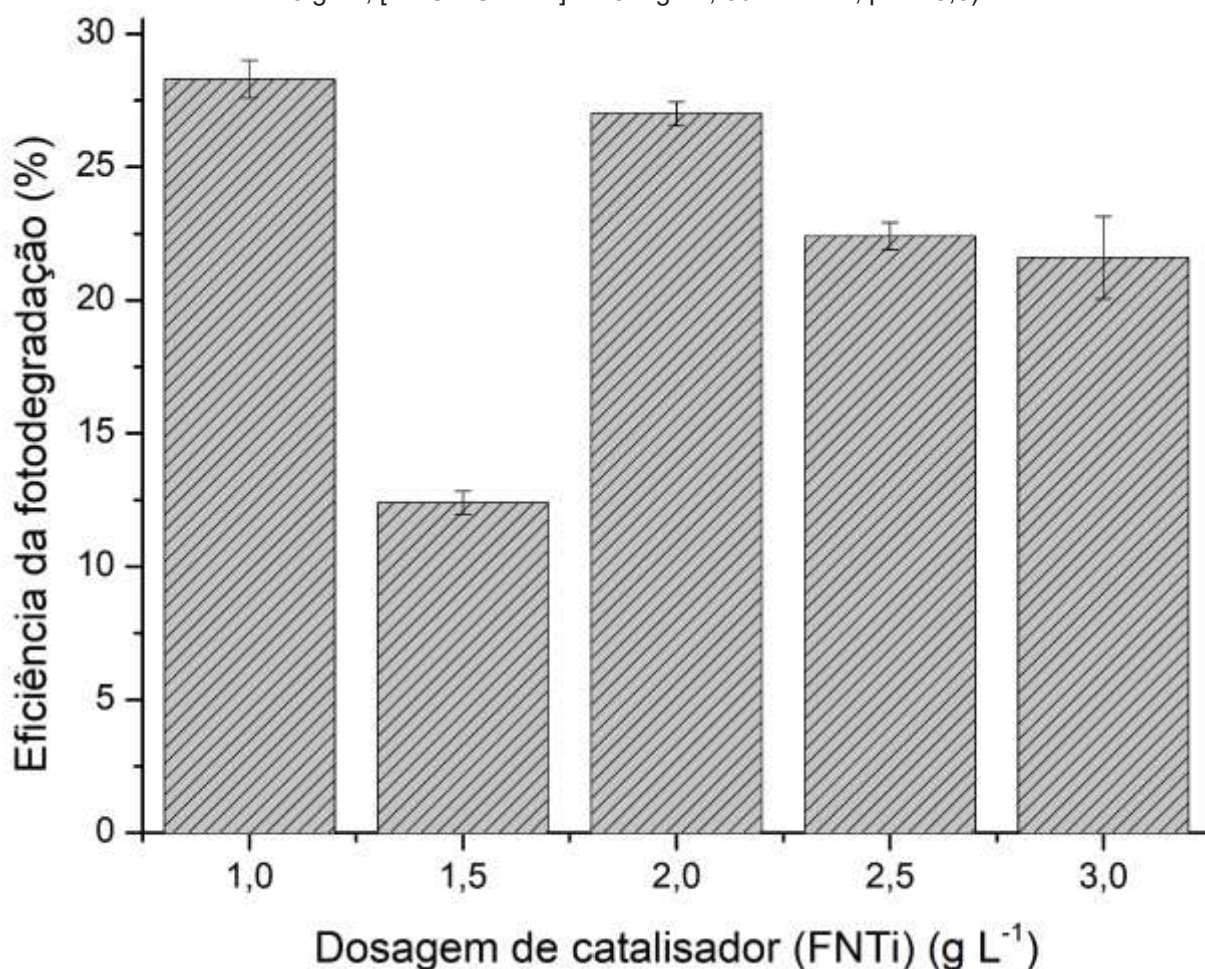
FIGURA 6. 71 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H-NMR) DA SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO (FNFe2); [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; [FNFe2] = 1 g L<sup>-1</sup>; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos



### 6.3.3 Fotodegradação de amoxicilina com FNTi

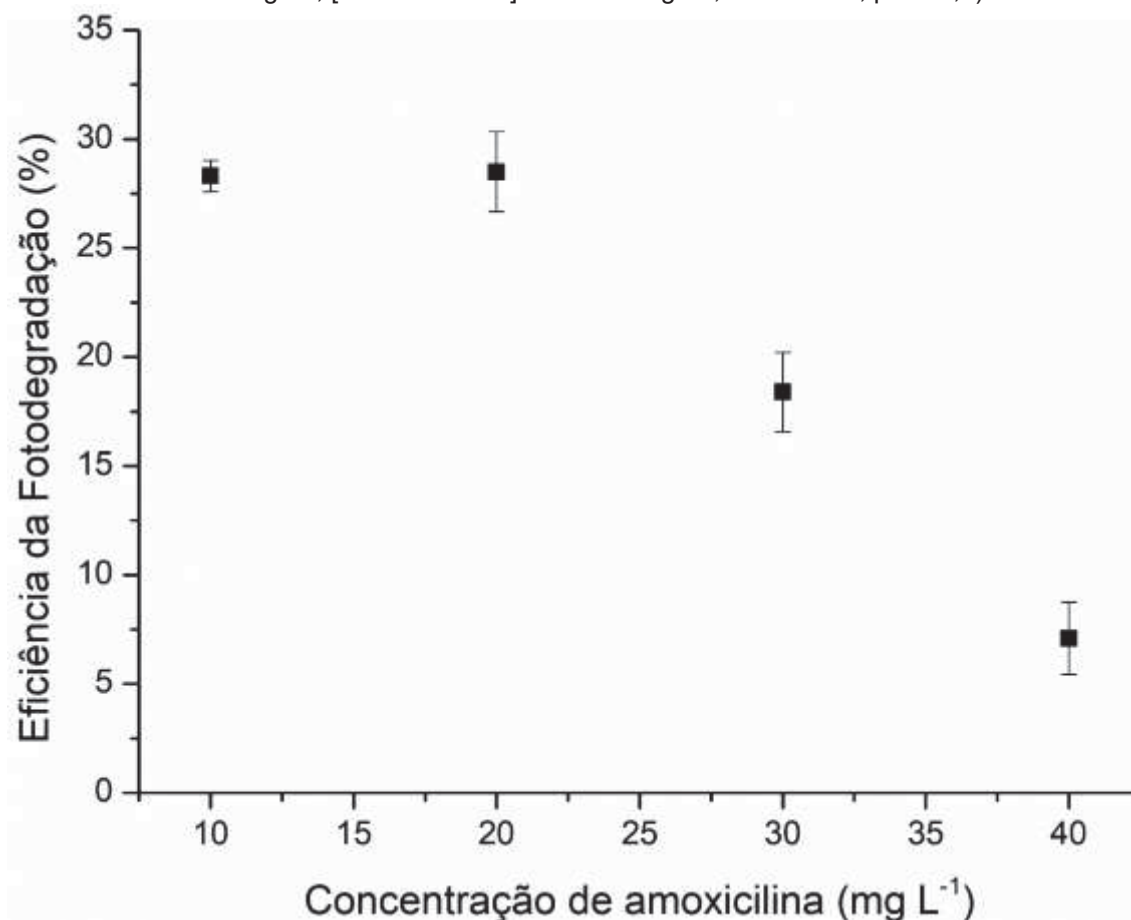
A FIGURA 6.72 mostra a influência da dosagem de FNTi na fotodegradação de amoxicilina. A concentração inicial do FNTi foi estudada em uma faixa de 1 - 3 g L<sup>-1</sup>. Observou-se que concentrações de 1,0, 2,0, 2,5 e 3,0 g L<sup>-1</sup>, apresentaram porcentagem de fotodegradação de 28,3, 27, 22,4 e 21,6% e apenas a dosagem de 1,5 g L<sup>-1</sup> de FNTi apresentou 12,4% de fotodegradação. De acordo com estudo anterior (RAMOS *et al.* 2023), a dosagem do catalisador pode interferir na fotodegradação de maneira positiva ou negativa. De maneira positiva, aumentando o número de sítios ativos e consequentemente produzindo mais espécies reativas, como radicais hidroxilas. E negativamente, devido ao excesso de nanopartícula no meio, prejudicando assim a luz UV penetrar na solução e alcançar a superfície dos nanomateriais para a produção de radicais hidroxilas.

FIGURA 6. 72 - EFEITO DA DOSAGEM DE FNTi NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (FNTi = 1- 3 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH = 5,6)



A FIGURA 6.73 demonstra o efeito da concentração de amoxicilina na fotodegradação pelo FNTi. De acordo com a FIGURA 6.73 pode-se observar que em concentrações 10 – 20 mg L<sup>-1</sup> a degradação permaneceu constante sendo aproximadamente 28% para ambas dosagens. E, em concentrações de 30 e 40 mg L<sup>-1</sup>, as concentrações foram de 18,4 e 7,1%, respectivamente. Como observado para FNFe1 e FNFe2, menores concentrações de amoxicilina apresentaram maiores porcentagens de degradação e isto está atribuído a saturação dos sítios ativos de FNTi pela molécula de amoxicilina e seus fragmentos dificultando a produção de radicais hidroxilas. Além disso, o maior contato entre FNTi e amoxicilina (em baixas dosagens) é uma vantagem na fotodegradação (LALLIANSANGA *et al.* 2022).

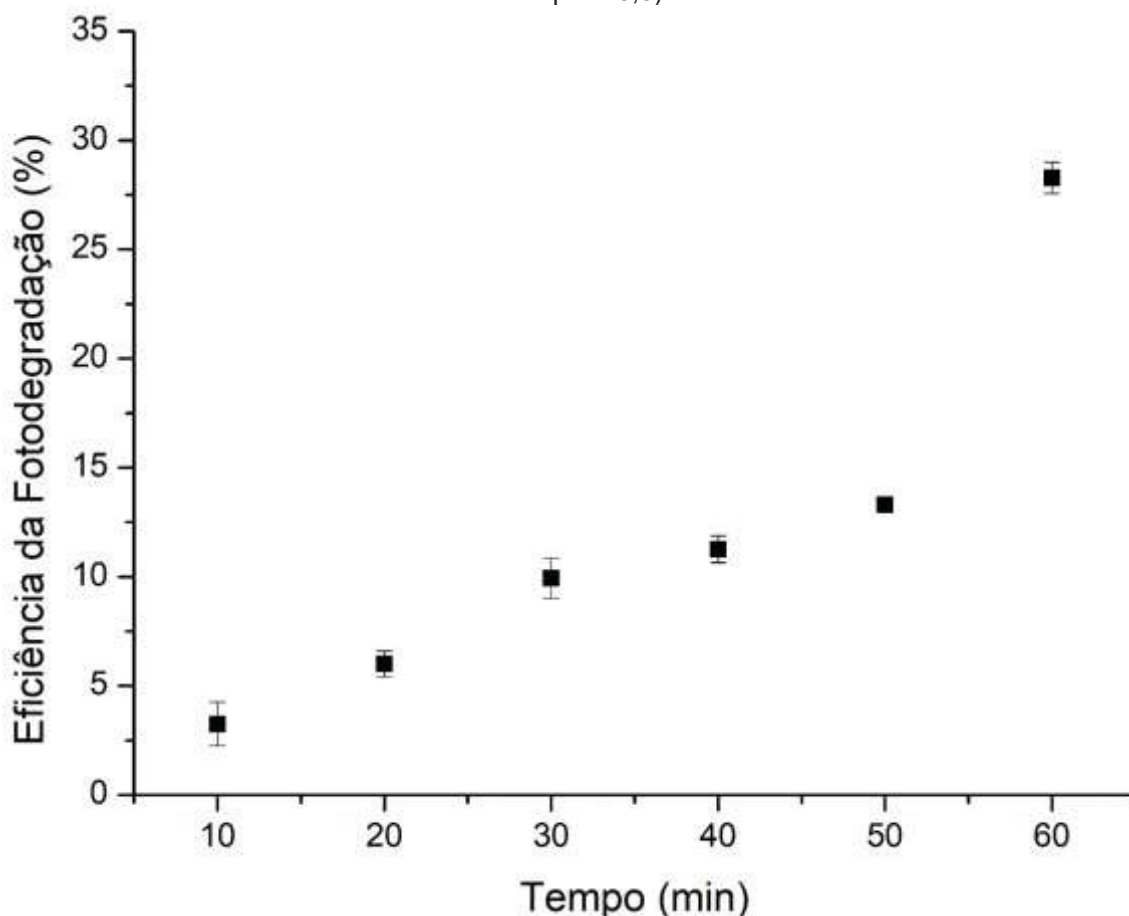
FIGURA 6. 73 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA NA FOTODEGRADAÇÃO (FNTi = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 - 40 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos; pH = 5,6)



A FIGURA 6.74 mostra o efeito do tempo na irradiação de amoxicilina por FNTi. De acordo com a FIGURA 6.74 pode observar que o tempo tem um efeito positivo na degradação. Quanto maior o tempo de reação, maiores degradações são observadas e isso pode ser atribuído a produção de espécies reativas que é diretamente proporcional ao tempo da reação. De acordo com a FIGURA 6.74, 60 minutos de reação alcançou 28,3% de degradação de amoxicilina. Krakowiak *et al.* (2022) degradou ibuprofeno utilizando titânio na fase anatase e alcançou 86% de remoção do referido medicamento. No entanto, o tempo necessário para alcançar esta porcentagem foi de 360 minutos. Akter *et al.* (2022) encontrou 16% de remoção do antibiótico metronidazol usando titânio/UV em 60 minutos de reação, sendo necessário 600 minutos para a completa remoção do antibiótico.

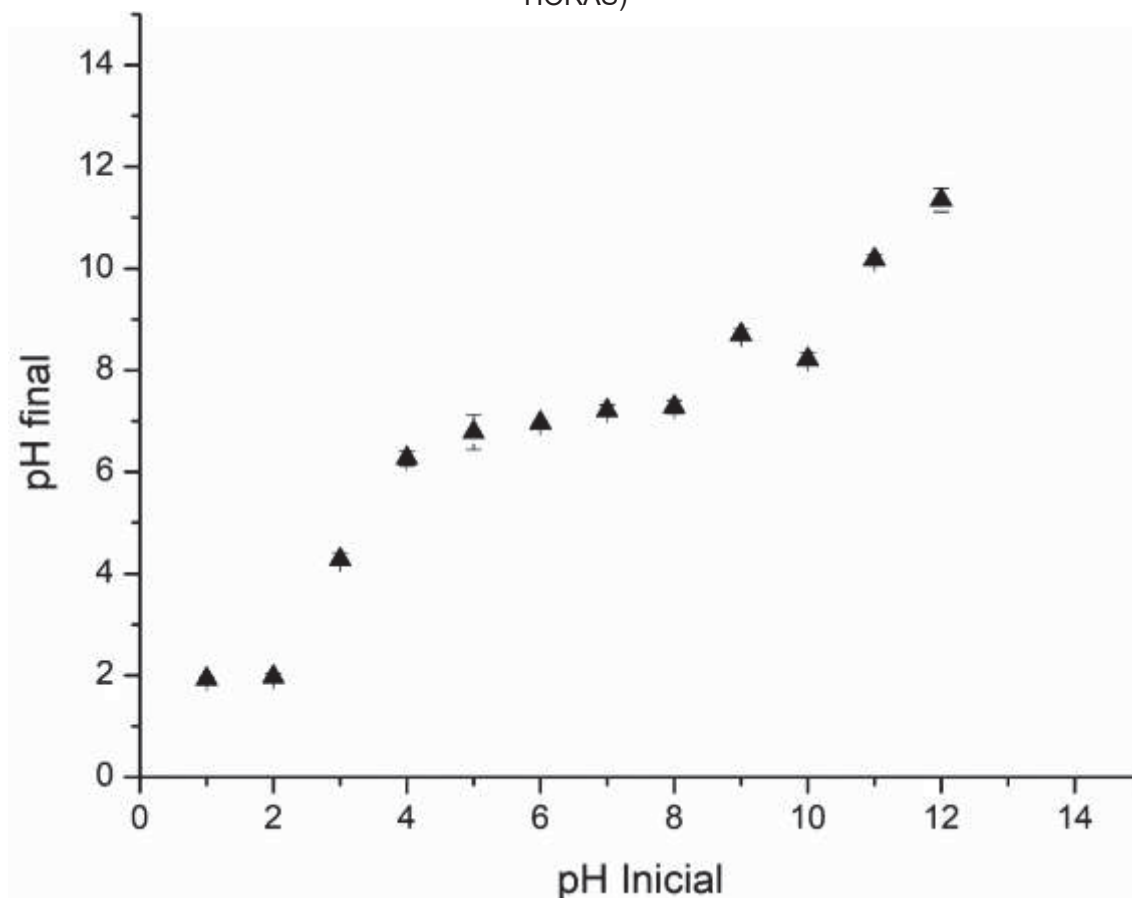


FIGURA 6. 74 - EFEITO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE FNTi NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (TEMPO DE REAÇÃO = 10 – 60 minutos; FNTi = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,6)



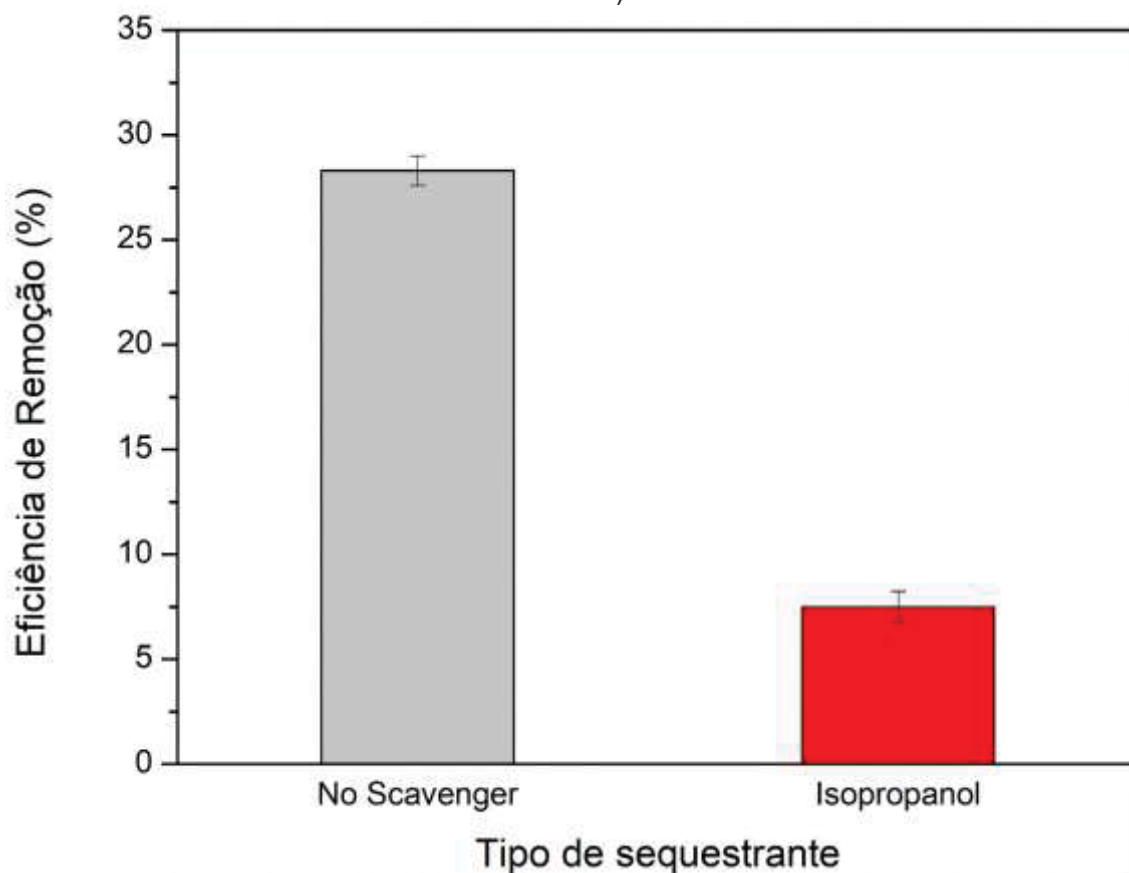
A FIGURA 6.75 mostra o ponto de carga zero (PCZ) do FNTi que foi calculado a partir da média dos valores de pH que permaneceram constantes. De acordo com a FIGURA 6.75 foi possível determinar o PCZ de FNTi, que foi de 6,9. Isso significa que, se FNTi estiver em solução com pH < 6,9, a superfície do adsorvente estará carregada positivamente. Isso significa que ânions serão adsorvidos em sua superfície. Por outro lado, se o FNTi estiver em soluções com pH > 6,9, a superfície do nanomaterial estará carregada negativamente (cátions serão adsorvidos). Considerando que o PCZ do FNTi é 6,9 e que o pH da solução de amoxicilina é 5,5, pode-se inferir que a superfície molecular da amoxicilina possui domínios aniônicos e, por essa razão, a adsorção da amoxicilina é favorável.

FIGURA 6. 75 - PONTO DE CARGA ZERO DE FNTi (pH = 1 - 12; TEMPO DE REAÇÃO = 24 HORAS)



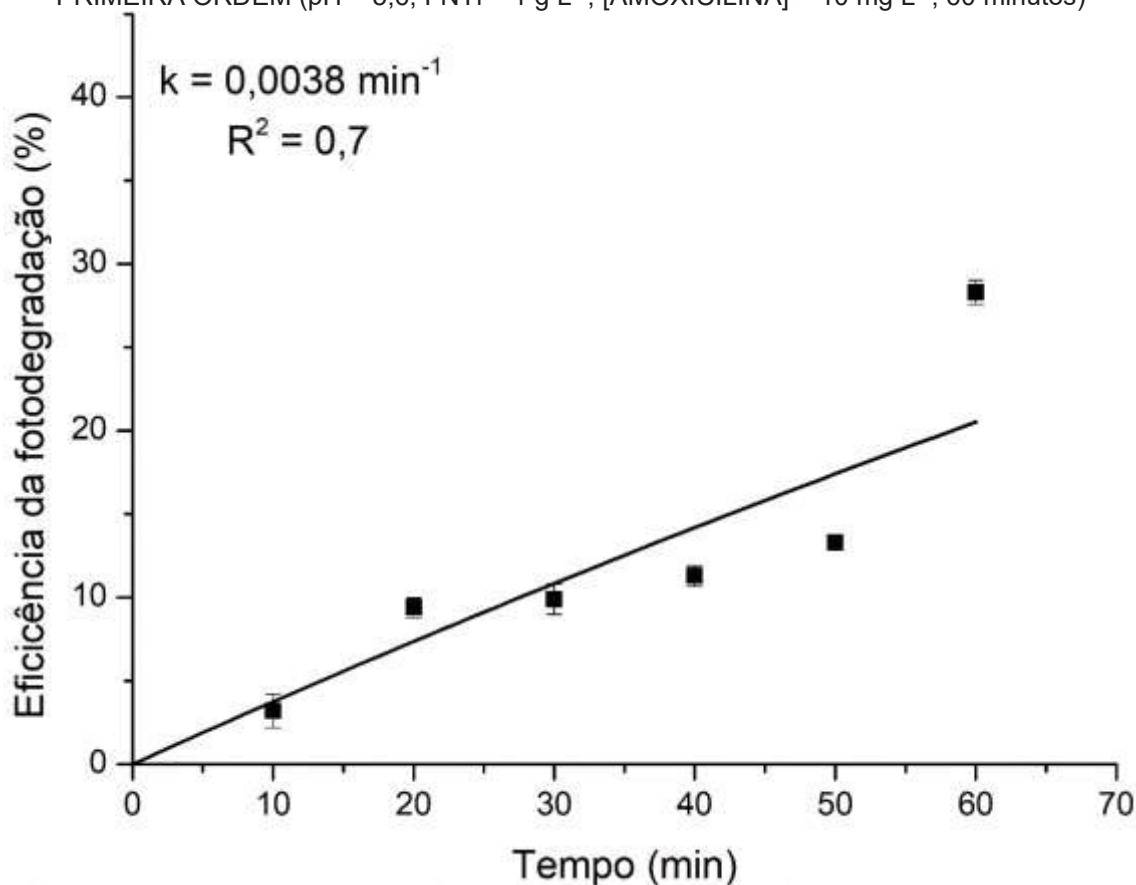
A FIGURA 6.76 mostra o efeito do isopropanol na fotodegradação de amoxicilina por FNTi. A FIGURA 6.76 mostra que, sem o neutralizador de radicais, a fotodegradação é de 28,3%, e com o neutralizador, o percentual de fotodegradação diminui para 7,5%. Isso indica que o radical  $\text{OH}^\bullet$  é a espécie reativa em grande parte responsável pela oxidação da molécula de amoxicilina. Em contrapartida, Li *et al.* (2023) fotodegradou tetraciclina usando um catalisador a base de titânio e teve como resultado espécie reativa dominante  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . No trabalho dos autores, a fotodegradação sem sequestrante alcançou 94,18% e com sequestrante de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  diminuiu para 62,83%.

FIGURA 6. 76 - EFEITO DA ADIÇÃO DE SEQUESTRANTE DE ESPECIES REATIVAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA (pH = 5,6; FNTi = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos)



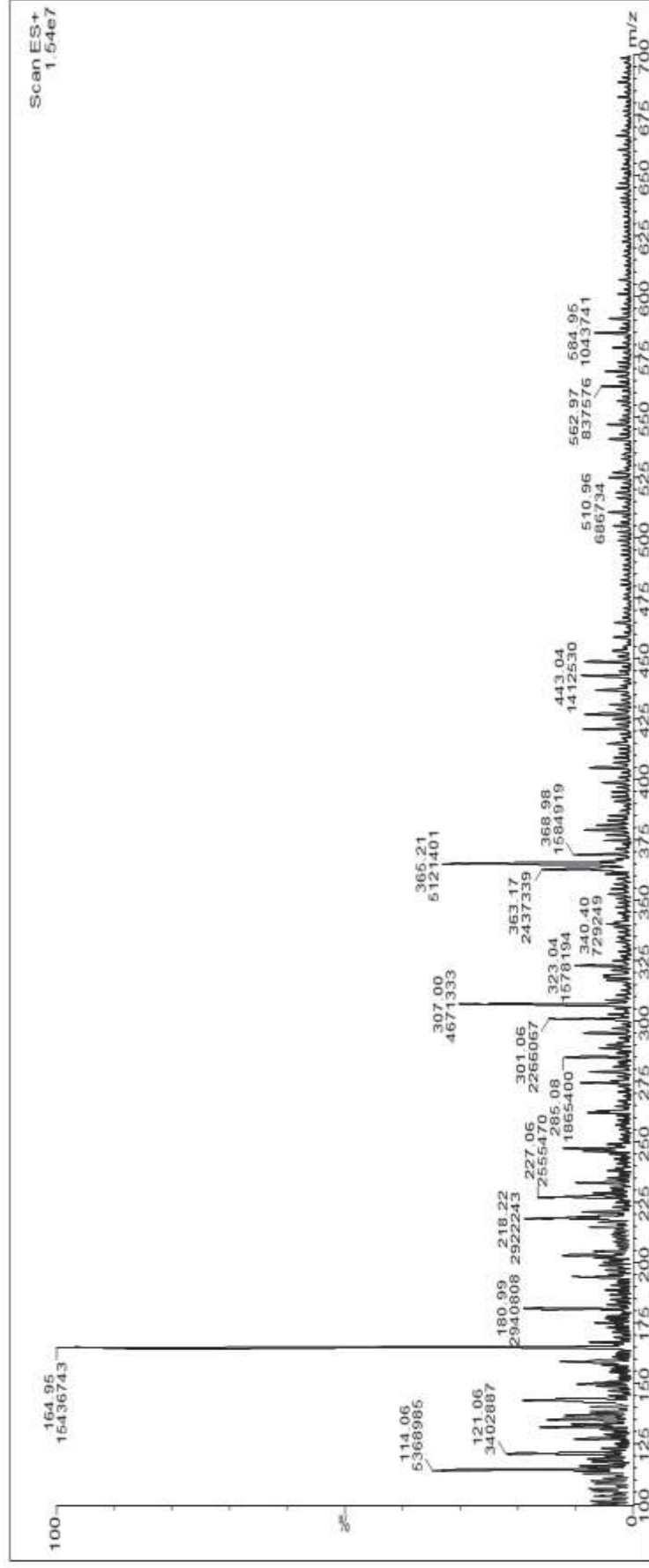
A FIGURA 6.77 mostra o modelo de pseudo primeira ordem para a condição ótima (pH = 5,6; 1 g L<sup>-1</sup> de FNTi; 10 mg L<sup>-1</sup> de amoxicilina) de fotodegradação por FNTi. De acordo com a FIGURA 6.77, o modelo se ajustou bem aos dados experimentais e apresenta boa aplicabilidade devido ao valor do  $R^2 = 0,7$ . O valor de Kobs para FNTi foi de  $k = 0,0038 \text{ min}^{-1}$ . Resultado semelhante foi obtido por FNFe2 com constante cinética de  $k = 0,0043 \text{ min}^{-1}$ .

FIGURA 6. 77 - FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA USANDO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (pH = 5,6; FNTi = 1 g L<sup>-1</sup>; [AMOXICILINA] = 10 mg L<sup>-1</sup>; 60 minutos)



A FIGURA 6.78 mostra o perfil da solução de amoxicilina fotodegradada por FNTi pelo espectro de massas Q-TOF MS/MS. A FIGURA 6.78 não apresenta evidências de degradação da molécula uma vez que o pico 366 ainda está presente e além disso, não se observam picos característicos dos fragmentos da amoxicilina. Este resultado pode estar relacionado ao tempo de tratamento que foi de apenas 60 minutos. Este tempo evidenciou apenas 28% de degradação de amoxicilina e esta porcentagem pode não ser o suficiente para que ocorra abertura do anel beta-lactâmico da molécula de amoxicilina e outras etapas como hidroxilação que são responsáveis por gerarem os subprodutos.

FIGURA 6. 78 - ESPECTRO DE MASSA DA SOLUÇÃO DE AMOXICILINA FOTODEGRADADA (CONCENTRAÇÃO DE AMOXICILINA = 10 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,6; FNTi = 1 g L<sup>-1</sup>; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos)



Massa Exata: 365,21

Massa Exata [M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup> = m/z 366,1118

Massa exata experimental [M<sup>+</sup>NH]<sup>+</sup> = m/z 366,11

Erro experimental: 1,09 ppm

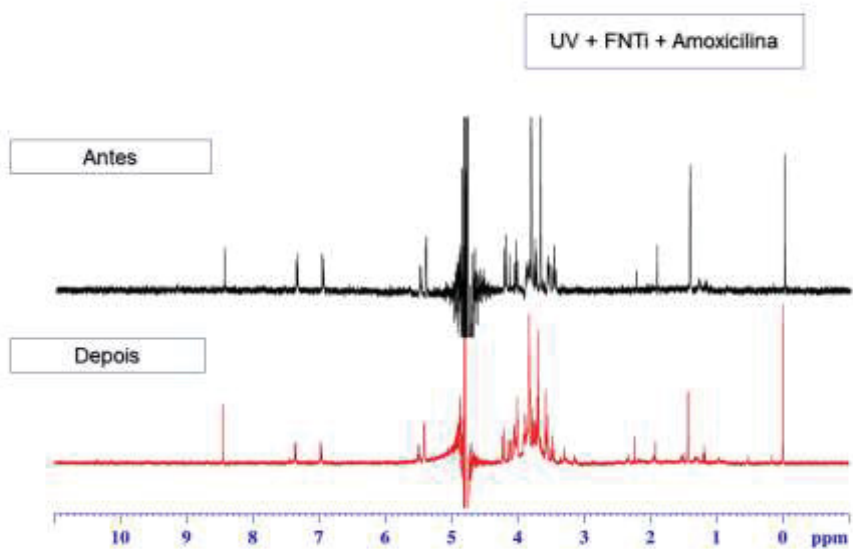
### 5.3.3.1 Análise de custo (FNTi)

A quantidade de energia necessária para degradar a amoxicilina com FNTi foi calculada com base na equação EE/O ( $\text{KW m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ ). Para a fotodegradação foram necessários  $816 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  para degradar 28,3% da amoxicilina em 60 minutos. Comparando com FNFe1 e FNFe2, FNTi foi o que mais necessitou de energia para fotodegradação. No entanto, quando comparado com estudos anteriores que necessitaram  $19504,70 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  (LIN *et al.* 2017; MIRZAEI *et al.* 2018) e  $16150 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  (MA *et al.* 2022; WANG *et al.* 2023) para degradar 92% de sulfametoxazol e 89% de tetraciclina (ambos em 180 minutos de reação), respectivamente, o valor de energia requerida de FNTi ainda se encontra como um valor baixo.

### 5.3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de amoxicilina fotodegradada (FNTi)

A FIGURA 6.79 mostra a análise de RMN da solução de amoxicilina fotodegradada por FNTi. De acordo com a FIGURA 6.79 poucas mudanças moleculares são observadas no espectro de RMN da amoxicilina. Esse resultado é análogo ao resultado de RMN para FNFe2, uma vez que a ressonância para ambas nanopartículas foi realizada em apenas 60 minutos de tratamento e, nesse tempo apenas 28% de degradação por FNTi foi observado. Vale ressaltar que este resultado está de acordo com a análise de massas FIGURA 6.78 que não detectou fragmentos moleculares resultantes da fotodegradação de amoxicilina.

FIGURA 6. 79 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H-NMR) DA SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO (FNTi); [AMÓXICILINA] = 20 mg L<sup>-1</sup>; [FNTi] = 1 g L<sup>-1</sup>; TEMPO DE REAÇÃO = 60 minutos



## 7 CONCLUSÕES

A síntese de nanopartículas de ferro, titânio, magnésio e cobre foi possível usando casca de abóbora híbrida *Tetsukabuto*. A caracterização das NPs permitiu conhecer propriedades das nanoestruturas e relacionar estes resultados com os processos de adsorção e fotocatalise.

A rota verde utilizando o extrato da casca de abóbora permitiu a síntese de fotonanocatalisadores esféricos de 13 – 39 nm, cristalinos com superfícies rugosas, estáveis termicamente com área superficial de 18,87 mg<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Estas partículas foram nomeadas de FNFe1. Os grupos funcionais identificados nestas partículas foram OH, C=O, C-O e FeO e estes foram relacionados com compostos fenólicos, proteínas, grupos funcionais e óxido de ferro, respectivamente. As isotermas sob as partículas de FNFe1 se apresentaram como tipo I, ou seja, favorável a adsorção. A máxima capacidade de adsorção encontrada pela isoterma de TOTH foi de 12 mg g<sup>-1</sup>. Nos experimentos de fotodegradação; as condições ótimas foram 2,5 g L<sup>-1</sup> de FNFe1, 10 mg L<sup>-1</sup> de amoxicilina e pH = 5,6. Após 60 minutos de reação, obteve-se aproximadamente 60% de degradação. As espécies dominantes reativas foram os radicais hidroxilas (OH<sup>\*</sup>), a constante cinética de reação foi de  $k = 9,4 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$  e a energia requerida para a condição ótima foi de 238,5 kWh m<sup>-3</sup> ordem<sup>-1</sup>. A análise de cromatografia de massas permitiu identificar 5 (cinco) subprodutos gerados nesta fotodegradação que são fragmentos moleculares da amoxicilina. Por outro lado, a análise de RMN permitiu identificar as mudanças moleculares que aconteceram após a reação.

No entanto; ao se modificar o tempo de secagem, a rota verde utilizando o extrato da casca de abóbora permitiu também a síntese de fotonanocatalisadores não esféricos, heterogêneos com superfície rugosa, estáveis termicamente, cristalinos e com área superficial de 22,86 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Essas partículas foram nomeadas FNFe2. Nestas, foram identificados todos os grupos funcionais que estavam presentes em FNFe1 e estão relacionados a compostos fenólicos, proteínas, biomoléculas responsáveis pela formação, estabilização e encapsulação das nanopartículas. Como era de se esperar, as isotermas sob as partículas de FNFe2 também se apresentaram como sendo tipo I e com capacidade de máxima de adsorção de 20,9 mg g<sup>-1</sup>. As condições ótimas para os experimentos de fotodegradação são 1 g L<sup>-1</sup> de FNFe2, 10



mg L<sup>-1</sup> de amoxicilina, 300 minutos de reação com aproximadamente 80% de degradação. A constante cinética de reação foi de  $K = 0,0043 \text{ min}^{-1}$  e a energia requerida para essa condição foi de  $721,12 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ . A espécie reativa dominante foi o radical hidroxila. A análise de cromatografia de massas foi necessária para identificar 2 subprodutos gerados pela degradação da amoxicilina. Pela análise de RMN, pequenas mudanças moleculares foram observadas uma vez que a análise foi realizada em 60 minutos de reação que obteve 35,6% de degradação e não em 300 minutos que obteve 80% de degradação.

Nanopartículas de titânio também foram sintetizadas (nomeadas de FNTi). A rota verde utilizando o extrato da casca de abóbora permitiu a síntese de catalisadores de 16 – 37 nm, esféricos com superfícies rugosas, cristalinos com boa estabilidade térmica e com área superficial de  $9,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A análise de FTIR apresentou apenas o grupo funcional OH relacionado aos compostos fenólicos. As isotermas apresentaram ser do tipo I com capacidade de máxima adsorção de  $6,8 \text{ mg g}^{-1}$ . As condições ótimas na fotodegradação foram  $1 \text{ g L}^{-1}$  de FNTi,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de amoxicilina com degradação de 28% em 60 minutos de reação. É importante ressaltar que este valor baixo (28%) pode estar relacionado a sua baixa área superficial ( $9,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), uma vez que é na superfície dos nanocatalisadores que ocorre a produção de espécies oxidantes. O PCZ para as FNTi foi de 6,9. A constante cinética observada foi de  $k = 0,0038 \text{ min}^{-1}$  com espécie reativa dominante sendo o radical hidroxila. A análise de custo mostrou que as nanopartículas de titânio necessitaram de  $816 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  para fotodegradar amoxicilina nas condições ótimas. Na análise de espectroscopia de massas não foi possível observar os subprodutos de sua degradação, uma vez que apenas 28% foi degradado em 60 minutos. Pela análise de RMN não se observou mudanças na molécula de amoxicilina após a fotodegradação. Como não houve alta degradação em 60 minutos, não foi possível observar mudanças moleculares significativas.

Nanopartículas de magnésio também foram sintetizadas (nomeadas FNMg). A rota verde utilizando o extrato da casca de abóbora permitiu a síntese de NPs de 28 – 40 nm, esféricos com superfícies irregulares e planas com pouca estabilidade térmica visto que uma perda de massa de 44,28% foi registrada ao longo de todo o processo de análise de TGA. Os grupos funcionais identificados foram OH, C=O e C-O e MgO. Na análise de adsorção da FNMg, as isotermas apresentaram ser do tipo I

com capacidade de máxima adsorção de  $0,6 \text{ mg g}^{-1}$  que pode estar relacionada a baixa área superficial ( $3,79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

A rota verde utilizando o extrato de casca de abóbora permitiu a síntese de partículas esféricas ( $3,8 - 5,8 \text{ nm}$ ) de cobre com características escamosas e alguns aglomerados com área superficial de  $18,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (nomeadas de FNCu). Para estas, a análise de TGA demonstrou que  $28,47\%$  de massa foi perdida durante todo o processo. Assim sendo, se pode dizer que apresentam estabilidade térmica moderada. Além disso, na análise de FTIR, apenas os grupos OH e C-O foram identificados nas nanopartículas de cobre.

De maneira geral; o tema deste trabalho contribuiu substancial e cientificamente para áreas como síntese verde, nanomateriais e processos oxidativos avançados e, ainda forneceu informações relevantes para diversas áreas correlatas dos assuntos aqui abordados.

## REFERÊNCIAS

ABISHARANI, J. M.; DEVIKALA, S.; KUMAR, R. DINESH.; ARTHANAREESWARI, M.; KAMARAJ, P. Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Curcubita pepo* seeds extract. **Materials Today: Proceedings**, n. 14, p. 302 – 307, 2019.

ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté – Basin – São Paulo. **Brazilian Applied Science Review**. N. 1, p. 39 -57, 2021.

AHMED, T.; NOMAN, M.; MANZOOR, N.; SHAHID, M.; HUSSAINI, K. M.; RIZWAN, M.; ALI, S.; MAQSOOD, A.; LI, B. Green synthesis oxide nanoparticle-based modulation of cellular oxidative repair mechanisms to reduce arsenic uptake and translocation in rice (*Oryza sativa L.*) plants. **Environmental Pollution**. 288. 117785. 2021.

AHN, E. Y.; SHIN, S.W.; KIM, K.; PARK, Y. Facile green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by upcycling mangosteen (*Garcinia mangostana*) pericarp extract. **Nanoscale Research Letters**, 1 – 12, 2022.

AJAYI, E.; AFOLAYAN, A. Green synthesis, characterization and biological activities of silver nanoparticles from alkalized *Cymbopogon citratus* Stapf, **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, n. 8, 2017.

AKBARI, A.; SABOURI, Z.; HOSSEINI, H. A.; HASHEMZADEH, A.; KHATAMI, M.; DARROUDI, M. Effect of nickel nanoparticle as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. **Inorganic Chemistry Communications**, 115, 2020.

AKTER, S.; ISLAM, M. S.; KABIR, M. H.; SHAIKH, M. A. A.; GAFUR, M. A. UV/TiO<sub>2</sub> photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, 15, 103900, 2022.

AL-JABARI, M.; SULAIMAN, S., ALI, S.; BARAKAT, R.; MUBARAK, A.; KHAN, S. A. Adsorption study of levofloxacin on reusable magnetic nanoparticles: kinetics and antibacterial activity. **Journal of Molecular Liquids**. 291. 111249, 2019.

ALMASI, A.; DARGAHI, A.; MOHAMMADI, M.; AZIZI, A.; KARAMI, A.; BANIAMERIAN, F.; & SAEIDIMOGHADAM, Z. Application of response surface methodology on cefixime removal from aqueous solution by ultrasonic/photooxidation. **International journal of pharmacy and technology**, 8, 16728-16736, 2016.

ALMOMANI, F. A.; SHAWAQFAH, M.; BHOSALE, R. R.; KUMAR, A. Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation

processes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 35, n. 4 p.982-995, 2016.

ALONSO, A.; SÁNCHEZ, P.; MARTÍNEZ, J.L. Environmental selection of antibiotic resistance genes. **Environ. Microbiol.** 3 (1), 1–9, 2001.

AMARO, G. B.; SILVA, G. O.; BOITEUX, L. S.; CARVALHO, A. DF; LOPES, J. F. Desempenho agrônômico de híbridos experimentais de abóbora *Tetsukabuto* para características dos frutos. **Horticultura Brasileira**, v. 35. N. 2, 2017.

AMEILDA, W. L., Síntese e caracterização de pós nanométricos de óxidos de zinco e titânio pelo método sol-gel assistido por amido de mandioca (tapioca). Tese submetida ao programa de pós graduação em Engenharia de Minas como requisito à obtenção de Doutor em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais. 140 pg. 2020.

ANDRADE, R. C. Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico. Dissertação. Obtenção de título de Mestre em Química. 65 pg. 2014.

ANJALI, R.; SHANTHAKUMAR, S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation process. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 51-62, 2019.

ANSARI, A.; SIDDIQUI, V. U.; REHMAN, W. U.; AKRAM, M. K.; SIDDIQUI, W. A.; ALOSAIMI, A. M.; HUSSEIN, M. A.; RAFATULLAH, M. Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Acorus calamus* leaf extract and evaluating its photocatalytic and in vitro antimicrobial activity. **Catalysts**, 12, 181, 1-18, 2022.

AS-JABARI, M. H.; SULAIMAN, S.; ALI, S.; BARAKAT, R.; MUBARAK, A.; KHAN, S. A. Adsorption study of levofloxacin on reusable magnetic nanoparticles: Kinetics and antibacterial activity. *Journal of Molecular Liquids*. 291. 111249. 2019.

BARANOVA, A.; HUANG, B. T.; KOCAK, A.; & CHAMPEIL, E. Quantitation of Amoxicillin in Urine by Nuclear Magnetic Resonance. Application to Five Cases. **J Clin. Ana. Med**, 7 65 -69, 2016.

BENACHERINE, M.; DEBBACHE, N.; GHOUL, I.; MAMERI, Y. Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, 335, 70-77, 2017.

BENSY, A. D.; CHRISTIBEL, G. J.; MUTHUSAMY, K.; ALFARHAN, A.; ANANTHARAMAN. **Journal of King Saud University -Science**.34, 101888, 2022.

BARZEGAR, M.; AHMADVAND, D.; SABOURI, Z.; DARROUDI, M. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles by chitosan polymer and assessment of their

photocatalytic activity and cytotoxicity influences. **Materials Chemistry and Physics**, 301, 127649, 2023.

BHATTACHARJEE, S.; HABIB, F.; DARWIH, N.; SHANABLEH, A. Iron Sulfide nanoparticles prepared using date seed extract: Green synthesis, characterization and potential application for removal of ciprofloxacin and chromium. **Powder Technology**. 380, 219-228, 2021.

BIELÉN, A.; ŠIMATOVIĆ, A.; KOSIĆ-VUKŠIĆ, J.; SENTA, I.; AHEL, M.; BABIĆ, S.; JURINA, T.; GONZÁLEZ PLAZA, J.J.; MILAKOVIĆ, M.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N. Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. **Water Res.** 126, 2017.

BOITEUX, L. S.; NASCIMENTO, W. M.; FONSECA, M. E.E.; REIS, A.; LOPES, J. F.; MENDONÇA, J. L.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. Cultivar de abóbora (*Curcubita moshata*) de frutos bicolores com valor ornamental e aptidão para consumo verde. **Horticultura brasileira** 25: p. 103 – 106, 2007.

BOLADE, O. P.; WILLIAMS, A. B.; BENSON, N. U.; Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. **Environmental nanotechnology, monitoring e management**. v. 13, p. 100279, 2020.

BORGES, R. M. E.; LIMA, M. A. C.; NETO, I. S. L.; MELO, N F.; Prediction of genetic and selection parameters in pumpkin (*Curcubitamoshata*Duch.) progenies for morphoagronomic characteristics and pulp quality. **Australian Journal of Crop Science**.13, p. 199-207, 2019.

BRUNAUER, S.; DEMIN, L.S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of American Chemical Society*, 60, p. 1723-1732, 1940.

BUAZAR, F.; BAGHLANI-NEJAZD, M. H.; BADRI, M.; KASHISAZ, M.; KHALEDI-NASAB, A.; KROUSHAWI, F. Facile one-pot phytosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity, **Starch Journal**, n. 68, p. 796-804, 2016.

CALDERÓN- AYALA-, G.; CORTEZ-VALADEZ, M.; MARTINEZ-NUNEZ, C.E.; FLORES-ACOSTA, M.; FLG/Silver nanoparticles: nanocomposite by green synthesis, **Diamond & related materials**, n; 101, 2020

CAMPO, N.; FLORA, C. D.; MAFFETTONE, R.; MANOLI, K.; SARATHY, S.; SANTOTO, D.; GONZALES-OLMOS, R.; AUSET, M. Inactivation kinetics of antibiotic resistant *Escherichia coli* in secondary wastewater effluents by peracetic and performic acids. **Water Research**. 169, p. 115227, 2020.

CHANG, C-J.; CHAO, P-Y.; LIN, K-S. Flower-like BioBr decorated stainless steel wire mesh as immobilized photocatalysts for photocatalytic degradation applications. **Applied Surface Science**, 494, 2019.

CHANG, Q.; ZHU, L. ; YU, C. ; TANG, H. Synthesis and properties of magnetic and luminescent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Dye/SiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Luminescence**. 128, 1890 – 1895, 2008.

CHANKHANITTHA, T.; SOMAUDON, V.; WATCHARAKITTI, J.; PIYAVARAKORN, V.; NANAN, S. Performance of solvothermally grown Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalyst toward degradation of organic azo dyes and fluoroquinolone antibiotics. **Materials Letters**, 258, 2020.

CHAMRITSKI, I.; BURNS, G. Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study, **J. Phys. Chem. B**. 109, 4965–4968, 2005.

CHEERA, P.; KARLAPUDI, S.; SELLOLA, G.; PONNERI, V.; A facile green synthesis of spherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 993-998, 2016.

CHEN, L.; YANG, S.; HUANG, Y.; ZHANG, B.; KANG, F.; DING, D.; CAI, T. Degradation of antibiotics in multi-component systems with novel ternary AgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@natural hematite heterojunction photocatalyst under simulated solar light. **Journal Hazards Materials**, v. 371, p. 566-575, 2019.

CORNO, G.; YANG, Y.; ECKERT, E. M.; FONTANETO, D.; FIORENTINO, A.; GALAFASSI, S.; ZHANG, T.; CESARE, A. D.; Effluents of wastewater treatment plants promote the rapid stabilization of the antibiotic resistome in receiving freshwater bodies. **Water Research**. 158, p. 72-81, 2019.

DEMIREZEN, D. A.; YILDIZ, Y. Ş.; & YILMAZ, D. D. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 11, 100219, 2019.

DANTAS, T. L. P. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. Tese. 172 pg. Obtenção de grau de doutor em Engenharia Química. Florianópolis. 2009.

DARGAHI, A.; BARZOKI, H. R.; VOSOUGHI, M.; MOKHTARI, S. A. Enhanced electrocatalytic degradation of 2, 4-Dinitrophenol (2, 4-DNP) in three-dimensional sono-electrochemical (3D/SEC) process equipped with Fe/SBA-15 nanocomposite particle electrodes: Degradation pathway and application for real wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, 15, 103801, 2022.

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C.; LIPPENS, B.G.; BROEKHOFF, J.C.P.; VAN DEN HEUVEL, A.; OSINGA, TH. J. The T-Curve of Multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, p. 405-411, 1966.

DE FARIA, D.L.A.; SILVA, S.V.; DE OLIVEIRA, M.T., Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.*, v. 28, n. 11, p. 873-878, nov. 1997.

DEVI, H. S.; SINGH, H. P.; SINGH, T. D. Green synthesized urchin like Pt/Cu bimetallic photonanocatalysts: understanding composition effect. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 277-286, 2017.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, vol. 2, London, 1998.

DOLFINI, N.; ASANOME, I.; PEREIRA, F. G.; PEREIRA, N. C. Adsorção de amoxicilina em carvão ativado, 2018.

DOWLATH, M. J. H.; MUSTHAFA, S. A.; KHALITH, S. B. M.; VARJANI, S.; KARUPPANNAN, S. K.; RAMANUJAM, G. M.; ARUNACHALAM, A. M.; ARUNACHALAM, K. D.; CHANDRASEKARAN, M.; CHANG, S. W.; CHUNG, W. J.; RAVINDRAM B. Comparison of characteristics and biocompatibility of green synthesized iron oxides nanoparticles with chemical synthesized nanoparticles. **Environmental Research**. 201. 111. 585, 2021.

DUARTE, G. W. **Obtenção de nanopartículas de MgO revestidas com carbono: avaliação dos parâmetros de síntese e tratamento térmico na morfologia das nanoestruturas obtidas**. 2018. 110 f. Tese. Obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química. Santa Catarina, Florianópolis. 2018.

EBRAHIMINEZHAD, A.; BAGHERI, M.; TAGHIZADEH, S. M.; BERENJIAN, A.; GHASEMI, Y. Biomimetic synthesis of silver nanoparticles using microalgal secretory carbohydrates as a novel anticancer and antimicrobial **Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.** ,7 015018. 2016.

EBRAHIMINEZHAD, A.; ZARE-HOSEINABADI, A.; BERENJIAN, A.; GHASEMI, Y. Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (*Urtica dioica*) leaf extract. *Green Process Synthesis*. 2017.

EHRAMPOUSH, M. H.; MIRIA, M.; SALMANI, M. H.; MAHVI, A.H.; Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. **Environmental Health Science & Engineering**, 2015.

EL-REFAI, A. A.; GHONIEM, G. A.; EL-KHATEEB, A. Y.; HASSAN, M. M.; Eco-friendly synthesis of metal nanoparticle using ginger and garlic extracts as biocompatible novel antioxidant and antimicrobial agents. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, 2018.

ELZOGHBY, A. A.; BAKRY, A.; MASOUD, A. M.; MOHAMED, W. S.; TAHA, M. H.; HASSANEIN, T. F. Synthesis of polyamide-based nanocomposites using green-synthesized chromium and copper oxides nanoparticles for the sorption of uranium

from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 9. 106755, 2021.

E'SHAGHI, Z.; VAFAEINEZHAD, F.; HOOSHMANS, S. Green synthesis of magnetic iron nanoparticles coated by olive oil and verifying its efficiency in extraction of nickel from environmental samples via UV-vis spectrophotometry. **Process safety and environmental protection**, n. 102, p. 403-409, 2016.

FARAMARZI M. A.; SADIGHI A. Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**.;189:1-20, 2013.

FENG, H.; XU, H.; FEN, H.; GAO, Y.; JIN, X. The so-gel synthesis and photocatalytic activity of Gd-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Chemical Physics Letters**, 733, 2019.

FERNANDEZ, A. C.; KM, A.; RAJAGOPAL, R. Green synthesis, characterization, catalytic and antibacterial studies of copper iodide nanoparticles synthesized using Brassica oleracea var. capitata f. rubra extract. **Chemical Data Collections**. 29. 100538, 2020.

FERNANDEZ, A. C.; KM, A.; RAJAGOPAL, R. Green synthesis, characterization, catalytic and antibacterial studies of copper iodide nanoparticles synthesized using Brassica oleracea var. capitata f. rubra extract. *Chemical Data Collections*. 29. 100538. 2020.

FILHO, A. M. Síntese e caracterização de ZnO/TiO<sub>2</sub> nanoestruturado. 2012. 132 pg. Dissertação. Obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Bauru. 2012.

FILHO, R. B. S. **Estudo da caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. 2006. 100 f. Dissertação. (Mestrado em Química inorgânica). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FOUDA, A.; HASSAN, S. E. D.; ABDEL-RAHMAN, M. A.; FARAG, M. M. S.; SHEHAL-DEEN, A.; MOHAMED, A. A.; ALSHARIF, S. M.; SAIED, E.; MOGHANIM, S. A.; AZAB, M. S. Catalytic degradation of wastewater from the textile and tannery industries by green synthesized hematite (Alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles. **Current Research in Biotechnology**. 3, 29-41, 2021.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: **Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química**, v. 3, n°12, p. 610-618, 2015

GALLO, I. F. L. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação**. 2016. 95 f. (Dissertação). Mestre em Ciências. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.



GARG, S.; YADAV, M.; CHANDRA, A.; SAPRA, S.; GAHLAWAT, S.; INGOLE, P. P.; TODEA, M.; BARDOS, E.; PAP, Z.; HERNADI, K. Facile green synthesis of BiOBr nanostructures with superior visible-light-driven photocatalytic activity. **Materials**, v. 11, p. 1273, 2018.

GOMATHI, M.; PRAKASAM, A.; RAJKUMAR, P.V.; RAJESHKUMAR, S.; CHANDRASEKARAN, R.; ANBARASAN, P. M. Green synthesis of silver nanoparticles using *GymnemaSykvestra* leaf extract and evaluation of its antibacterial activity. **South African journal of Chemical Engineering**, n. 32, p. 1-4, 2020.

GONZÁLES-PLAZA, J. J.; BLAU, K.; MILAKOVIC, M.; JURINA, T.; SMALLA, K.; UDIKOVIC-KOLIC, N. Antibiotic-manufacturing sites are hot-spots for release and spread of antibiotic resist genes and mobile genetic elements in receiving aquatic environments. **Environment International**, 130, p. 104735, 2019.

González-Plaza, J.J.; Blau, K.; Milaković, M.; Jurina, T.; Smalla, K.; Udiković-Kolić, N. Antibiotic-manufacturing sites are hot-spots for the release and spread of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in receiving aquatic environments. **Environ.Int.**, 104735, 2019.

HE, Y.; NURUL, S.; SCHMITT, H.; SUTTON, N. B.; MURK, T. A. J.; BLOKLAND, M. H.; RIJNAARTS, H. H. M.; LANGENHOFF, A. A. M.; Evaluation of attenuation of pharmaceuticals, toxic potency, and antibiotic resistance genes in constructed wetlands treating wastewater effluents. **Science of the Total Environment**, 631-632, p. 1572 – 1581, 2018.

HEM P.; YU, Z.; SHAO, L.; ZHOU, Y.; KU, F. Fate of antibiotics and antibiotics resistance genes in a full-scale restaurant food waste treatment plant: implications of the roles beyond heavy metals and mobile genetic elements. **Journal of environmental sciences**. 85, p.17-34, 2019.

HOSEINI, A. A.; FARHADI, S.; ZABARDASTI, A.; & SIADATNASAB, F. A novel n-type CdS nanorods/p-type LaFeO<sub>3</sub> heterojunction nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic performance. **RSC advances**, 9, 24489-24504, 2019.

HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles, **Chem. Commun.** 8 927–934, 2003.

ISA, E. D. M.; SHAMELI, K.; CH'NG, H. J.; JUSOH, N. W. C.; & HAZAN, R. Photocatalytic degradation of selected pharmaceuticals using green fabricated zinc oxide nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, 32, 2398-2409, 2021.

IQBAL, Y.; PONNAMPALAM, E. N.; COTTRELL, J. J.; SULERIA, H. A. R.; DUNSHEA, F. R. Extraction and characterization of polyphenols from non-conventional edible plants and their antioxidant activities. **Food Research International**. 157. 111205. 2022.

IYER, R.; PANDA, T. Biosynthesis of gold and silver nanoparticles using extracts of Callus Cultures of pumpkin (*Curcubita maxima*). **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 18, p. 5341-5353, 2018.

JAFFRI, S. B.; AHMAD, K. S. Folia-mediated Ag: ZnO nanophotocatalysts: green synthesis, characterization, pollutants degradation, and in vitro biocidal activity. **Green process Synth**, v. 8, p. 172 -182, 2019.

JAYARAMBABU, N.; AKSHAYKRANTH, A. RAO, T. V.; RAO, K. V.; KUMAR, KUMAR, R. R. Green synthesis of Cu nanoparticle using Curcuma longa extract and their application in antimicrobial activity. **Materials Letters**, v. 259, 2020.

JI, Y.; PAN, Z.; YUAN, D.; LAI, B. Advanced treatment of antibiotic production wastewater by Ozone/Zero-Valent Iron Process. **CLEAN - SOIL, AIR, WATER**, 46, 1700666, 2018.

JIN, X.; WANG, R.; ZHOU, Y.; LAI, J.; LI, J.; PEI, G.; CHEN, S.; WANG, X.; XIANG, J.; ZHU, Z.; LV, X. A comprehensive experimental and first-principles study on magnesium-vanadium oxides. **Journal of Alloys and Compounds**. 896, 162862, 2022.

JIN, X.; WANG, R.; ZHOU, Y.; LAI, J.; LI, J.; PEI, G.; CHEN, S.; WANG, X.; XINAG, J.; ZHU, Z.; LV, X. Journal of Alloys and Compounds. 896. 162862. 2022.

JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *Acs Applied materials And Interfaces*, V. 2, N. 10, P. 2804–2812, Set. 2010.

KANGWANSUPAMONKON, W.; KLAIKAEW, N.; KIATKAMJORNWONG, S. Green synthesis of titanium dioxide/acrylamide-based hydrogel composite, self-degradation and environmental applications. **European Polymer Journal**, v. 107; p. 118-131, 2018.

KASHYAP, P.; SHIRKOT, P.; DAS, R.; PANDEY, H.; SINGH, D. Biosynthesis and characterization of copper nanoparticles from *Stenotrophomonas maltophilia* and its effect on plant pathogens and pesticide degradation. **Journal of Agriculture and Food Research**. 13, 100654, 2023.

KHALAFI, T.; BUAZAR, F.; GHANEMI, K. Phycosynthesis and enhanced photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles toward organosulfur pollutants. **Scientific Reports**, v. 9, pg. 6866, 2019.

KING, T. L. B.; SCHMIDT, S.; ESSACK, S. Y. Antibiotic resistant Klebsiella spp. From a hospital, hospital effluents and wastewater treatment plants in the uMgungundlovu District, KwaZulu-Natal, South Africa. **Science of the Environment**. 712, p. 135550, 2020.

KISOMI, A. S.; KHORRAMI, A. R.; ALIZADEH, T.; FARSAADROOH, M.; JAVADIAN, H.; ASFARAM, A.; ASLIPASHAKI, S. N.; RAFIEI, P. Nanopowder synthesis of novel

Sn (II)-imprinted poly (dimethyl vinylphosphonate) by ultrasound-assisted technique: Adsorption and pre-concentration of Sn (II) from aqueous media and real samples. **Ultrasonics Sonochemistry**, 44, 129-136, 2018.

KLAUSON, D.; SARCOS, N. R.; KRICHEVSKAYA, M.; KATTEL, E.; DULOVA, N.; DEDOVA, T.; TRAPIDO, M. Advanced oxidation processes for sulfonamide antibiotic sulfamethazine degradation: Process applicability study at ppm level and scale-down to ppb level. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7. p. 103287, 2019.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; MCDONALD, T. J.; MARSALEK, B.; FENG, M.; SHARMA, V. K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, v. 251, p. 126351, 2020.

KRAKOWIAK, R.; FRANKOWSKI, R.; MYLKIE, K.; KOTKOWIAK, M.; MLYNARCZYK, D. T.; DUDKOWIAK, A.; GOSLINSKI, T. Titanium (IV) oxide nanoparticles functionalized with various meso-porphyrins for efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in UV and visible light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 10, 108432, 2022.

KUMAR, M. P.; PARAMASIVAM, V.; BEEMARAJ, R. K.; SUNDARAM, M. C.; PRASATH K. A. Investigate the characterization and synthesis process of Titanium dioxide nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**. 52, 1140-1142, 2022.

KUMAR, J. V.; KARTHIK, R.; CHEN, S. M.; MUTHURAJ, V.; & KARUPPIAH, C. Fabrication of potato-like silver molybdate microstructures for photocatalytic degradation of chronic toxicity ciprofloxacin and highly selective electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Scientific reports**, 6, 34149, 2016.

KUMMERER, k. Antibiotics in the aquatic environment – a review – Part I. **Chemosphere** 75, 417 – 434, 2009.

LAKOVIDES, I. C.; MICHAEL-KORDATOU, I.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; FERNANDES, T.; PEREIRA, M. F. R.; NUNES, O. C.; MANAIA, C. M.; SILVA, A. M. T. FATTA-KASSINOS, D. Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. **Water Research**. 159, p. 333-347, 2019.

LALLIANSANGA; TIWARI, D.; LEE, S. M., & KIM, D. J. Photocatalytic degradation of amoxicillin and tetracycline by template synthesized nano-structured Ce<sup>3+</sup>@ TiO<sub>2</sub> thin film catalyst. **Environmental Research**, 210, 112914, 2022.

LARSSON, D.G.J. Pollution from drug-manufacturing: review and perspectives. *Phil. Trans. R. Soc. B* 369, 1–7, 2014.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, M.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, 41, p. 207 -219, 1998.

LI, D.; ZHU, Q.; HAN, C.; YANG, Y.; JIANG, W.; & ZHANG, Z. Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO<sub>2</sub>-coated silica gel beads. **Journal of hazardous materials**, 285, 398-408, 2015.

LI, J.; SONG, Y.; WEI, Z.; WANG, F.; ZHANG, X.; ZHU, H.; ZOU, H. (Unique kinetics feature and excellent photocatalytic performance of tetracycline photodegradation using yolk-shell TiO<sub>2</sub>@ void@ TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>). **Applied Catalysis A: General**, 650, 119008, 2023.

LIN, L.; WANG, H.; & XU, P. Immobilized TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, 310, 389-398, 2017.

LIU, L.; CUI, W.; LU, C.; ZAIN, A.; ZHANG, W.; SHEN, G.; HU, S.; QIAN, X. Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms. **Journal of Environmental management**. 268, 110630, 2020.

LIU, S.S.; QU, H.M.; YANG, D.; HU, H.; LIU, W.L.; QIU, Z.G.; HOU, A.M.; GUO, J.; LI, J.W.; SHEN, Z.Q.; JIN, M. Chlorine disinfection increases both intracellular and extracellular antibiotic resistance genes in a full-scale wastewater treatment plant. **Water Res.** 136, 131- 136, 2018.

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, p. 385-393, 2011.

LQBAL, M.; FATIMA, JAVED, T.; ANAM, A.; NAZIR, A.; KANWAL, Q.; SHEHZADI, Z.; KHAN, M. I.; NISAR, J.; ABBAS, M.; NAZ, S. Microwave assisted synthesis of zinc vanadate nanoparticles and photocatalytic application. **Mater. Res. Express**, v. 7. 125070, 2020.

MA, E.; SUN, G.; DUAN, F.; WANG, H.; WANG, H. Visible-light-responsive Z-scheme heterojunction MoS<sub>2</sub> NTs/CuInS<sub>2</sub> QDs photoanode for enhanced photoelectrocatalytic degradation of tetracycline. **Applied Materials Today**, 28, 101504, 2022.

MA, M.; YANG, Y.; LI, W.; MA, Y.; TONG, Z.; HUANG, W.; CHEN, LIU.; WU, G.; WANG, H.; LYU, P. Synthesis of yolk-shell structure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/P(Maa-MBAA)-PPy/Au/void/TiO<sub>2</sub>magnetic microspheres as visible light active photocatalyst for degradation of organic pollutants. **Journal of alloys and Compounds**. 810, 2019.

MA, Z.; ZENG, C.; HU, L.; ZHAO, Q.; YANG, Q.; NIU, J.; YAO, B.; HE, Y. A high-performance photocatalyst of ZnTCPP sensitizes porous graphitic carbon nitride for antibiotic degradation under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, 484, p. 489-500, 2019.

MAHMOUDI, M.; STROEVE, P.; MILANI, A. S.; ARBAB, A. S. Synthesis of SPIONs. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Engineering, Cytotoxicity and Biomedical Applications. **Science Publishers**, Incorporated, E-book, 2011.

MALAKOOTIAN, M.; NASIRI, A.; ASADIPOUR, A.; KARGAR, E. Facile and green synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O@CMC as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. *Process Safety and Environmental Protection*. 129. 138-151. 2019.

MANNRICH, K. D. Produção de materiais magnéticos por plasma frio a partir de nanopartículas de óxido de ferro e negro de carbono. Dissertação. Obtenção de grau de Mestre em Química. 99 pg. 2018.

MARTÍNEZ, J.L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science* 321 (5887), 365–367, 2008.

MMELESI, O. K.; PATALA, R.; NKAMBULE, T. T.; MAMBA, B. B.; KEFENI, K. K.; & KUVAREGA, A. T. Effect of Zn doping on physico-chemical properties of cobalt ferrite for the photodegradation of amoxicillin and deactivation of *E. coli*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 649, 129462, 2022.

MEZZOMO, N.; FERREIRA, S. R.S.; Carotenoids functionality, sources, and processing by supercritical technology: a review. *J Chem*. v. 1-16, 2016.

MILAKOVIC, M.; VESTERGAARD, G.; GONZALES-PLAZA, J. J.; PETRIC, I.; KOSIC-VUKSIC, J. SENTA, I.; KUBLIK, S.; SCHLOTTER, M.; UDIKOVIC-KOLIC, N. Effects of industrial effluents containing moderate levels of antibiotic mixtures on the abundance of antibiotic resistance genes and bacterial community composition in exposed creek sediments, *Science of the Total Environment*, v. 706, p. 136001, 2020.

MILAKOVIĆ, M.; VESTERGAARD, G.; GONZÁLEZ-PLAZA, J.J.; PETRIĆ, I.; ŠIMATOVIĆ, A.; SENTA, I.; KUBLIK, S.; SCHLOTTER, M.; SMALLA, K.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N. Pollution from azithromycin manufacturing promotes macrolide-resistance gene propagation and induces spatial and seasonal bacterial community shifts in receiving river sediments. *Environ. Int.* 123, 501–511, 2019.

MILAVOK, M.; VESTERGAARD, G.; GONZÁLEZ-PLAZA, J. J.; PETRIC, I.; KOSIC-VUKSIC, J.; SENTA, I.; KUBLIK, S.; SCHLOTTER, M.; UDIKOVIC-KOLIC, N. Effects of industrial effluents containing moderate levels of antibiotics mixtures on the abundance of antibiotic resistance genes and bacterial community composition in exposed creek sediments. *Science of the Total Environment*. 706, p. 136001, 2020.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; & WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22, 417-425, 1993.

MIRZAEI, R.; MESDAGHINIA, A.; HOSEINI, S. S.; YUNESIAN, M. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. *Chemosphere*, 221, p. 55-66, 2019.

- MIRZAEI, A.; YERUSHALMI, L.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; GUO, J. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by zinc oxide photocatalyst in the presence of fluoride ions: Optimization of parameters and toxicological evaluation. **Water Research**, 132, 241 – 251, 2018.
- MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31(2), p. 346-356, 2013.
- MOGHADDAS, S. M. T. H.; ELANI, B. DARROUDI, M.; JAVANBAKHT, V. green synthesis of hexagonal-shaped zinc oxide nanosheets using mucilage from flaxseed for removal of methylene blue from aqueous solution, **Journal of molecular liquids**, 296, 111834, 2019.
- MORADPOOR, H.; SAFAEI, M.; GOLSHAH, A.; MOZAFFARI, R. H.; SHARIFI, R.; IMANI, M. M.; MOBARAKEH, M. S. Green synthesis and antifungal effect of titanium dioxide nanoparticles on oral *Candida albicans* pathogen. **Inorganic Chemistry Communications**. 130, 108740, 2021.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Química nova**, v. 32. N. 8. P. 2181-2190, 2009.
- MPELANE, S.; MKETO, N.; BINGAWA, N.; NOMNGONGO, P. N. Synthesis of mesoporous iron oxide nanoparticles for adsorptive removal of levofloxacin from aqueous solution: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and mechanism. **Alexandria Engineering Journal**. 61, 8457-8468, 2022.
- MUKIMIN, A.; VISTANTY, H.; ZEN, N. Hybrid advances oxidation process (HAOP) as highly efficient and powerful treatment for complete demineralization of antibiotics. **Separation and Purification Technology**, 241, p 116728, 2020.
- NADEEM, A.; SUMBAL; ALI, J. S.; LATIF, M.; RIZVI, Z. F.; NAZ, S.; MANNAN, A.; ZIA, M. Green synthesis and characterization of Fe, Cu and Mg oxide nanoparticles using *Clematis orientalis* leaf extract: Salt concentration modulates physiological and biological properties. **Materials Chemistry and Physics**. 271, 124900, 2021.
- NAGAR N.; DEVRA, V. Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves. **Materials Chemistry and Physics**. 213, 44-51 2018.
- NASCIMENTO, W. M.; PESSOA, H. B. S. V.; SILVA, P. P. Produção de sementes híbridas de abóbora do tipo *Tetsukabuto*. **XI Curso sobre tecnologia de produção de sementes de hortaliças**, 2011.
- NIL, L.; TIWARI, A.; SHUKLA, A.; TIWARI, D.; & LEE, S. M. (2018). Nanocomposite Au NP/TiO<sub>2</sub> thin film in the efficient remediation of aqueous solutions contaminated with emerging micro-pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, 20125-20140, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69 - 72. 1998.

OKPARA, E. C.; OGUNJINMI, O. E.; OYEWO, O. A.; FAYEMI, O. E.; ONWUDIWE, D. C. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using extracts of *Solanum macrocarpon* fruit and their redox responses on SPAu electrode. **Heliyon**. E08571. 2021.

OLIVEIRA, J. T.; DE SOUSA, M. C.; MARTINS, I. A.; DE SENA, L. M. G.; NOGUEIRA, T. R.; VIDAL, C. B.; NETO, E. F. A.; ROMERO, F. B.; CAMPOS, O. S.; NASCIMENTO, R. F. Electrocoagulation/oxidation/flotation by direct pulsed current applied to the removal of antibiotics from Brazilian WWTP effluents. **Electrochimica Acta**, 388, 138499, 2021.

OLUSEGUN, S. J.; LARREA, G.; OSIAL, M.; JACKOWSKA, K.; KRYSINSKI, P. Photocatalytic degradation of antibiotics by superparamagnetic iron oxide nanoparticles. Tetracycline case. **Catalysts**, 11, 1243, 2021.

PALLELA, P. N. V. K.; UMMEY, S.; RUDDARAJU, L. K.; GADI, S.; CHERUKURI, C. S.; BARLA, S.; PAMMI, S. V. N. Antibacterial efficacy of green synthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using *Sida cordifolia* plant extract. **Heliyon**. 5. E02765, 2019.

PARIDA, K. M.; PANY, S.; NAIK, B. Green synthesis of fibrous hierarchical meso-macroporous N doped TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production. **International journal of hydrogen energy**, v. 28, p. 3545-3553, 2013.

PAUCAR, N. E.; KIM, I.; TANAKA, H.; SATO, C. Ozone treatment process the removal of pharmaceuticals and personal care products in wastewater. **Ozone: Science & Engineering**, 1, p.3-16, 2019.

PEREIRA, L. DE O.; SALES, I. M.; ZAMPIERE, L. P.; VIEIRA, S. S.; GUIMARÃES, I. R.; MAGALHÃES, F. Preparation of magnetic photocatalysts from TiO<sub>2</sub>, activated carbono and ion nitrate for environmental remediation. **Journal of photochemistry & photobiology A: Chemistry**, 382, 2019.

PHAM, T. T. H.; ROSSI, P.; DINH, H. D. K.; PHAM, N. T. A.; TRAN, P.A.; HO, T. T. K. M.; DINH, Q. T.; ALENCASTRO, L. F. Analysis of antibiotic multi-resistant bacteria and resistance genes in the effluent of an intensive shrimp farm (Long An, Vietnam). **Journal of Environmental management**, 214, p. 149-156, 2018.

PIRSAHEB, M.; HOSSAINI, H.; JANJANI, H. Reclamation of hospital secondary treatment effluent by sulfate radicals based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for removal of antibiotics. **Microchemical Journal**. v. 153, p.1044030, 2020.

PRASAD, C.; SREENIVASULU, K.; GANGADHARA, S.; VENKATESWARLU, P. Bio inspired green synthesis of Ni/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic nanoparticles using Moringa oleifera leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution, **Journal of alloys and compounds**. n. 700, p. 252-258, 2017a.

PRASAD, C.; MURTHY, P. K.; KRISHNA, R. H.; RAO, R. S.; SUNEETHA, V.; VENKATESWARLU, P. Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using *Murrayakoenigii* leaves extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous solution. **Journal of Environmental chemical Engineering**, v. 5, p. 4374-4380, 2017b.

QIAN, X.; CHEN, Z.; YANG, X.; ZHAO, W.; LIU, C.; SUN, T.; ZHOU, D.; YANG, Q.; WEI, G.; FAN, M. Perovskite cesium lead bromide quantum dots: A new efficient photocatalyst for degrading antibiotic residues in organic system. **Journal of Cleaner Production**. 249, 2020.

QUINA, F. Nanotecnologia e o meio ambiente, perspectivas e riscos. **Química nova**. Vol. 27, n. 6, p.1028-1029, 2004.

QUTOB, M., SHAKEEL, F., ALAM, P., ALSHEHRI, S., GHONEIM, M. M., & RAFATULLAH, M. A review of radical and non-radical degradation of amoxicillin by using different oxidation process systems. **Environmental research**, 214, 113833, 2022.

RAHMAYENI.; ALFINA, A.; STIADI, Y.; LEE, H. J.; ZULHADJRI. Green synthesis and characterization of ZnO-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Semiconductor photocatalysts prepared using Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract. **Materials Research**, v. 22, 2019.

RAHNI, S. Y.; KAKHKI, R. M. Facile and green synthesis of Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nanostructures via Moringa peregrine natural extract as a high performance photo catalyst. **Appl. Organometal Chem**, v.34. p. 5292, 2020.

RAJAMANICKAM, D.; SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process. **Arabian Journal of Chemistry**, 9, S1858-S1868, 2016

RAMIREZ-NUNEZ, A. L.; JIMENEZ-GARCIA, L. F.; GOYA, G. F.; SANZ, B.; SANTOYO-SALAZAR, J. In vitro magnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles from Cinnamomum verum and Vanilla planifolia: the concert of green synthesis and therapeutic possibilities. **Nanotechnology**, v. 29, n. 7, 2018.

RAO, T. N.; RIYAZUDDIN; BABJI, P.; AHMAD, N.; KHAN, R. A.; HASSAN, I.; SHAHZAD, S. A.; HUSAIN, F. M. Green synthesis and structural classification of *Acacia nilotica* mediated-silver doped titanium oxide (Ag/ TiO<sub>2</sub>) spherical nanoparticles: Assessment of its antimicrobial and anticancer activity. **Saudi Journal of Biological Sciences**. 26. 1385-1391, 2019.

RAMOS, R. M. R.; PALUDO, L. C.; MONTEIRO, P. I.; ROCHA, L. V. M.; MORAES, C. V.; SANTOS, O. O.; ALVES, E. R.; DANTAS, T. L. P. Amoxicillin degradation by iron photonanocatalyst synthesized by green route pumpkin (Tetsukabuto) peel extract, **Talanta**, 260, 124658, 2023.

RASHIDI, M.; ISLAMI, M. R. Green synthesis of Ag@AgCl/Elaeagnus angustifolia seed nanocomposite using *Elaeagnus angustifolia* leaves: an amazing



nanophotocatalyst with highly photocatalytic activity under sunlight irradiation, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 21455-21467, 2020.

RASHIDI, M.; ISLAMI, M. R.; TAHMASSEBI, D. Affordable and environmentally friendly method for the synthesis of a green silver nanophotocatalyst based on *Mespilus germanica*. **SN Applied Sciences**, v. 2. P. 668, 2020.

RASHTBARI, Y.; SHER, F.; AFSHIN, S.; HAMZEZADEH, A.; AHMADI, S.; AZHAR, O.; RASTEGAR, A.; GHOSH, S.; POURESHGH, Y. Green synthesis of zero-valent iron nanoparticles and loading effect on activated carbon for furfural adsorption. **Chemosphere**. 287, 132114, 2022.

RESENDE, G. M.; SILVA, R. A.; GOULART, A. C. P.; Produtividade de cultivares de moranga e de híbridos do tipo “*Tetsukabuto*” em diferentes épocas de plantio. **Horticultura Brasileira**, 14, n. 2, 1996.

REZAEI, F.; & VIONE, D. (2018). Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous fenton and fenton-like processes: A review. **Molecules**, 23, 3127, 2018.

SACKEY, J.; BASHIR, A. K. H.; AMEH, A. E.; NKOSI, M.; KAONGA, C.; MAAZA, M. Date pits extracts assisted synthesis of magnesium oxides nanoparticles and its application toward the photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal Of King Saud University-Science**. 32, 2767-2776, 2020.

SAINI, R. K.; NILE, S.H.; PARK, S.W. Carotenoids from fruit and vegetables: chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. **Food Res Int**. v. 76, p. 735- 750, 2015.

SAROJ, S.; SINGH, L.; SINGH, S. V. Solution-combustion synthesis of anion (iodine) doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct blue 199 dye and regeneration of used photocatalyst. **Journal of photochemistry & photobiology A: Chemistry**, 396, 2020.

SATHIYAVIMAL, S.; VASANTHARAJ, S.; VEERAMANI, V.; SARAVANAN, M.; RAJALAKSHMI, G.; KALIANNAN, T.; AL-MISNED, F. A.; PUGAZHENDHI, A. Green chemistry route of biosynthesized copper oxide nanoparticles using *Psidium guajava* leaf extract and their antibacterial activity and effective removal of industrial dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9.105033, 2021.

SEATON, N.; WALTON, N.; QUIRKE, Carbon, 1989, 27, 853.

SELVAMANI, P. S.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; MUSTAFA, A.; BOUOUDINA, M.; SOPHIA, P. J.; & Ramalingam, R. J. Synergic effect of Cu<sub>2</sub>O/MoS<sub>2</sub>/rGO for the sonophotocatalytic degradation of tetracycline and ciprofloxacin antibiotics. **Ceramics International**, 47, 4226-4237, 2021.

SEIDMOHAMMADI, A.; VAZIRI, Y.; DARGAHI, A.; NASAB, H. Z. Improved degradation of metronidazole in a heterogeneous photo-Fenton oxidation system with

PAC/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic catalyst: biodegradability, catalyst specifications, process optimization, and degradation pathway. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-17, 2021.

SHAO, B.; LIU, X.; LIU, Z.; ZENG, G.; LIANG, Q.; LIANG, C.; CHENG, Y.; ZHANG, W.; LIU, Y.; GONG, S. A novel double Z-scheme photocatalyst Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation, *Chemical Engineering Journal*, 368, 730-745, 2019.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, v. 145(1-2), p. 83-96, 2009.

SHEBL, A.; HASSAN, A. A.; SALAMA, D. M.; MAHMOUD, E.; EL-AZIZ, ABD.; MOHAMED, S.; ABD, E. Green synthesis of manganese zinc ferrite nanoparticles and their application as nanofertilizers for *Curcubita pepo* L. *Journal of nano material s*, n. 4, p. 1-11, 2019.

SHUBHASHREE, K. R.; REDDY, R.; GANGULA, A. K.; NAGANANDA, G. S.; BADIYA, K. P.; RAMAMURTHY, S. S.; ARAMWIT, P.; REDDY, N. Green synthesis of copper nanoparticles using aqueous extracts from *Hyptis suaveolens* (L.). *Materials Chemistry and Physics*. 280. 125795, 2022.

SILVA, A. A. Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em vulcanização de elastômeros. Dissertação. 119 pg. Obtenção de grau de Processos Químicos Petróleo e Meio Ambiente. Rio de Janeiro. 2020.

SILVA, S. N. M. Síntese, caracterização e utilização de nanotubos de titânio na fotodegradação de pesticidas. Trabalho de conclusão de curso. Inhumas, 2019.

ŠIMATOVIĆ, A.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N. Antibiotic resistance in pharmaceutical industry effluents and effluent-impacted environments. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–22, 2019.

SINGH, A.; GAUTAM, P. K.; VERMA, A.; SINGH, V.; SHIVAPRIYA, P. M.; SHIVALKAR, S.; SAHOO, A. K.; SAMANTA, S. K. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant's bacterial infections: A review. *Biotechnology Reports*, n. 25, 2020.

SOLANO, R. A.; HERRERA, A. P.; MAESTRE, D.; CREMADES, A. Fe-TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by green chemistry for potential application in waste water photocatalytic treatment. *Journal of Nanotechnology*. 2019.

SOUZA, L. M.; PORTO, P. S. da SILVA.; MUNIZ, E. P.; The use of green synthesis in the production of iron oxide magnetic nanoparticles: a bibliometric analysis. *Res. Soc. Dev.*, v. 8, 2019.

SUBA, A.; SELVARAJAN, P.; DEVADASAN, J. J. Rubidium chloride doped magnesium oxide nanomaterial by using green synthesis and its characterization. **Chemical Physics Letters**. 793, 139463, 2022.

SUNNY, N. E.; MATHEW, S. S.; KUMAR, S. V.; SARAVANAN, P.; RAJESHKANNAN, R.; RAJASIMMAN, M.; VASSEGHIAN, Y. Effect of green synthesized nano-titanium synthesized from *Trachyspermum ammi* extract on seed germination of *Vigna radiata*. *Chemosphere*. 300, 134600, 2022.

SUN, S.; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.** 124, 8204–8205, 2002.

SUWANNARUANG, T.; HILDEBRAND, J. P.; TAFFA, D. H.; WARK, M.; KAMONSUANGKASEM, K.; CHIRAWATKUL, P.; WANTALA, K. Visible light-induced degradation of antibiotic ciprofloxacin over Fe-N-TiO<sub>2</sub> mesoporous photocatalyst with anatase/rutile/brookite nanocrystal mixture. **Journal of Photochemistry & photobiology A: Chemistry**. 391, 112371, 2020.

TALUKDAR S. N.; HOSSAIN, M.N. Phytochemical, phytotherapeutical and pharmacological study of *Momordica dioica*. *Evid Based Complem Altern Med.*:p. 1-12, 2014.

TAVASOL, F.; TABATABAIE, T.; RAMAVANDI, B.; AMIRI, F. Design a new photocatalyst of se sediment/titanate to remove cephalixin antibiotic from aqueous media in the presence of sonication/ultraviolet/hydrogen peroxide: pathway and mechanism for degradation. **Ultrasonics – Sonochemistry**, 65, 2020.

TEILLANT, A.; LAXMINARAYAN, R. Global trends in antimicrobial use in food animals. **Proceed. Nat. Acad. Sci. U. S. A.** 112, 5649e5654, 2015.

THAKKAR, K. N.; MHATRE, S. S.; PARIKH, R. Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine**, 2010, v. 6(2), p. 257-262, 2010.

THAKUR, B. K.; KUMAR, A.; KUMAR, D. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Azadirachta indica* leaf extract and evaluation of their antibacterial activity. **South African Journal of Botany**, 124, 223-227, 2019.

TIWARI, A.; SHUKLA, A.; LALLIANSANGA.; TIWARI, D.; LEE, S. M. Synthesis and characterization of Ag<sup>0</sup>(NPs)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: insight studies of triclosan removal from aqueous solutions. **Environ. Technol.** 41, 3500–3514, 2020.

TOTH, J. State equations of the solid-gas interface layers. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**, 69, p. 311-328, 1971.

TROVO, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; Fernandez-Alba, A. R. Malato, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment. **Water research**, 45, 1394-1402, 2011.

TUROLLA, A.; CATTANEO, M.; MARAZZI, F.; MEZZANOTTE, V.; ANTONELLI, M. Antibiotic resistant bacteria in urban sewage: role of full-scale wastewater treatment plants on environmental spreading. **Chemosphere**, 191, 761 e 769, 2018.

VAN BOECKEL, T.P.; Brower, C.; Gilbert, M.; Grenfell, B.T.; Levin, S.A.; Robinson, T.P.; Teillant, A.; Laxminarayan, R. Global trends in antimicrobial use in food animals. **Proceed. Nat. Acad. Sci. U. S. A.** 112, 5649-5654, 2015.

VELSANKAR, K.; SUGANYA, S.; MUTHUMARI, P.; MOHANDOSS S.; SUDHAHAR, S. Ecofriendly green synthesis, characterization and biomedical applications of CuO nanoparticles synthesizes using leaf extract of *Capsicum frutescens*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 9. 106299, 2021.

VICENTIN, B. M. Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache in natura como adsorventes. Dissertação. 82 p. Obtenção do grau de Mestre. Pato Branco. 2019.

VIDAL, C. B.; BARBOSA, P. G. A.; PESSOA, G. P.; BUARQUE, P. C.; NASCIMENTO, J. G. S.; FILHO, A. L. F.; PAZ, M. S.; SANTOS, A. B.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. Multiresidue determination of endocrine disrupting compounds in sewage treatment plants (SPE-HPLC-DAD). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 2518-2530, 2020.

VIDOVIX, T. B.; QUESADA, H. B.; JANUÁRIO, E. F. D.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punicagranatum leaf extract applied to removal of methilene blue. **Materials letters**, n 257, 2019.

VIDYA, C.; MANJUNATHA, C.; CHANDRAPRABHA, M. N.; RAJSHEKAR, M.; RAJMAL, ANTONY. Hazard free green synthesis of ZnO nano-photo-catalyst using artocarpus heterophyllus leaf extract for the degradation of Congo red dy in water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 5. p. 3172-3180, 2017.

WARSHAGHA, M. Z.; & MUNEER, M. Direct Z-scheme AgBr/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> photocatalysts for highly efficient photocatalytic and anticancer activity. **ACS omega**, 7, 30171-30183, 2022.

WANG, S.; LU, A.; ZHANG, L.; SHEN, M.; XU, T.; ZHAN, W.; JIN, H.; ZHANG, Y. WNAG, W. Extraction and purification of pumpkin polysaccharides and their hypoglycemic effect. **Int. J. Biol Macromol**. V. 98, p. 182 – 187, 2017.

WANG, W.; HAN, Q.; ZHU, Z.; ZHANG, L.; ZHONG, S.; LIU, B. Enhanced photocatalytic degradation performance of organic contaminants by heterojunction photocatalyst BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/RGO ant its compatibility on four different tetracycline antibiotics. **Advanced Powder Technology**, 30, p. 1882-1896, 2019a.

WANG, Y.; CHEN, C.; ZHOU, D.; XIONG, H.; ZHOU, Y.; DONG, S.; RITTMANN, B. E. Eliminating partial-transformation products and mitigating residual toxicity of

amoxicillin through intimately coupled photocatalysis and biodegradation. **Chemosphere**, 237, 124491, 2019b.

WANG, J.; ZHOU, X.; HAO, J.; WANG, Z.; HUO, B.; QI, J.; WANG, Y.; MENG, F. Sustainable self-powered degradation of antibiotics using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MoS<sub>2</sub>/PVDF modified pipe with superior piezoelectric activity: Mechanism insight, toxicity assessment and energy consumption. **Applied Catalysis B: Environmental**, 331, 122655, 2023.

WANG, Z.; ZHU, H.; WANG, X.; YANG, F.; YANG, X. One-pot green synthesis of biocompatible arginine-stabilized magnetic nanoparticles, **Nanotechnology**, 20, 2009.

WEI, X.; LIU, Y.; EL-KOTT, A.; AHMED, A. E.; KHAMES, A. Calendula officinalis-based green synthesis of titanium nanoparticle: Fabrication, characterization, and evaluation of human colorectal carcinoma. **Journal of Saudi Chemical Society**. 25, 101343, 2021.

XU, Q.; LI, W.; WENG, X.; OWENS, G.; CHEN, Z. Mechanism and impact of synthesis conditions on the one-step green synthesis of hybrid RGO@Fe/Pd nanoparticles, **Science of the environment**, 710, 2020.

YANG, H.; LI, Y.; CHEN, Y.; YE, G.; SUN, X. Comparison of ciprofloxacin degradation in reclaimed water by UV/chlorine and UV/persulfate advanced oxidation processes. **Water Environment Research**, 91, p. 1576-1588, 2019a.

YANG, X.; CHEN, Z.; FANG, J.; YANG, Q.; ZHAO, W.; QIAN, X.; ZHOU, D.; LIU, C.; CHEN, M. Freestanding 3D MoS<sub>2</sub> nanosheets/graphene aerogel heterostructure as a recyclable photocatalyst for efficiently degrading antibiotic residues. **Materials Letters**. 252, p. 5-9, 2019b.

ZAMRI, M. S. F. A.; SAPAWE, N. Effect of pH on phenol degradation using green synthesized titanium dioxide nanoparticles. *Materials today*, 19, p. 1321-1326, 2019.

ZARGOOSH, K.; ALIABADI, H. M. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>:Dy<sup>3+</sup>/WO<sub>3</sub>/polyester nanocomposite as a highly efficient and environmentally friendly photocatalyst for removal of dyes from industrial wastes. **Environmental nanotechnology, monitoring and management**. 12, 2019.

ZHANG, J.; ZHENG, C.; DAI, Y.; HE, C.; LIU, H.; & CHAI, S. Efficient degradation of amoxicillin by scaled-up electro-Fenton process: attenuation of toxicity and decomposition mechanism. **Electrochimica Acta**, 381, 138274, 2021.

ZHANG, Q.Q.; YING, G.G.; PAN, C.G.; LIU, Y.S.; ZHAO, J.L. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. **Environ. Sci. Technol.** V. 49, p. 6772–6782, 2015.

ZHANG, Z.; PAN, Z.; GUO, Y.; WONG, P. K.; ZHOU, X.; BAI, R. In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and high efficient

degradation of antibiotic under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, 261, 118-212, 2020.

ZHAO, J.; WANG, Z.; LIU, X.; XIE, X.; ZHANG, K.; XING, B. Distribution of CuO nanoparticles in juvenile carp (*Cyprinus carpio*) and their potential toxicity. **Journal of hazardous Materials**, 197, 304-310, 2011.

ZHAO, R.X.; Feng, J.; Liu, J.; Fu, W.J.; Li, X.Y.; Li, B. Deciphering of microbial community and antibiotic resistance genes in activated sludge reactors under high selective pressure of different antibiotics. **Water Res**, 151, 388e402, 2019.

## ANEXO 1

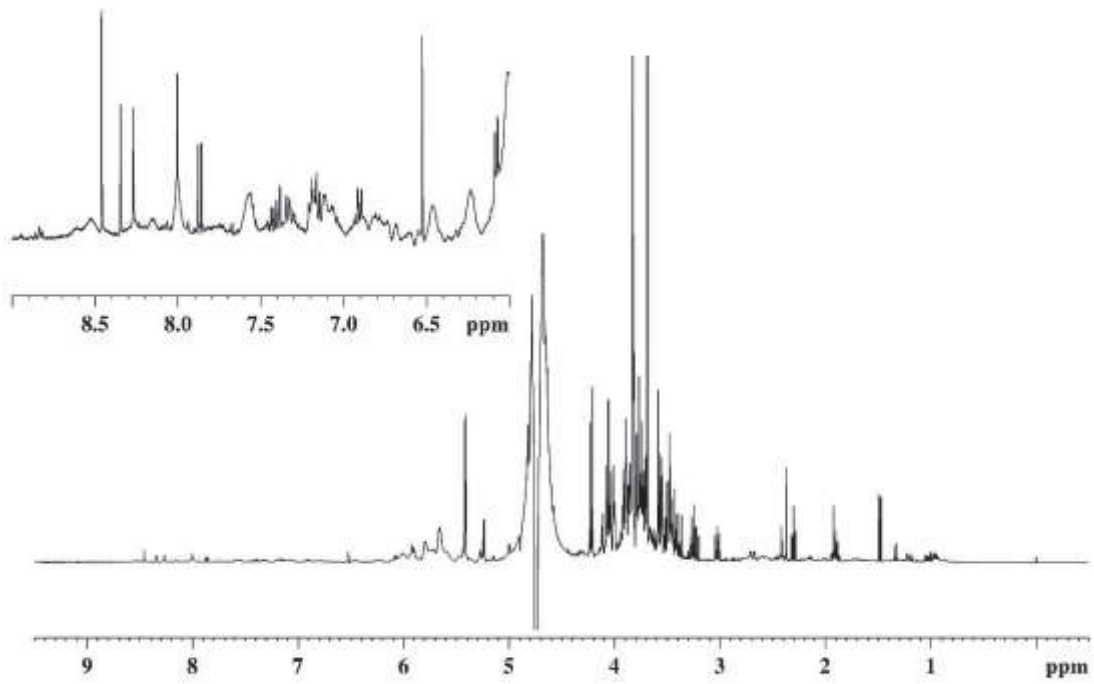
TABELA 1 - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DE CASCA DE ABÓBORA

Fenólicos	785,46 mg GAE/ g amostra seca
Flavonoides	1,86 mg CE / g amostra seca
ABTS	$1,22 \times 10^{-2}$ mg ET / g amostra seca
FRAP	0,20 $\mu$ mol ET / g amostra seca

GAE – Equivalente de ácido gálico.; CE – Equivalente de catequina.; ET- Equivalente de Trolox.

## ANEXO 2

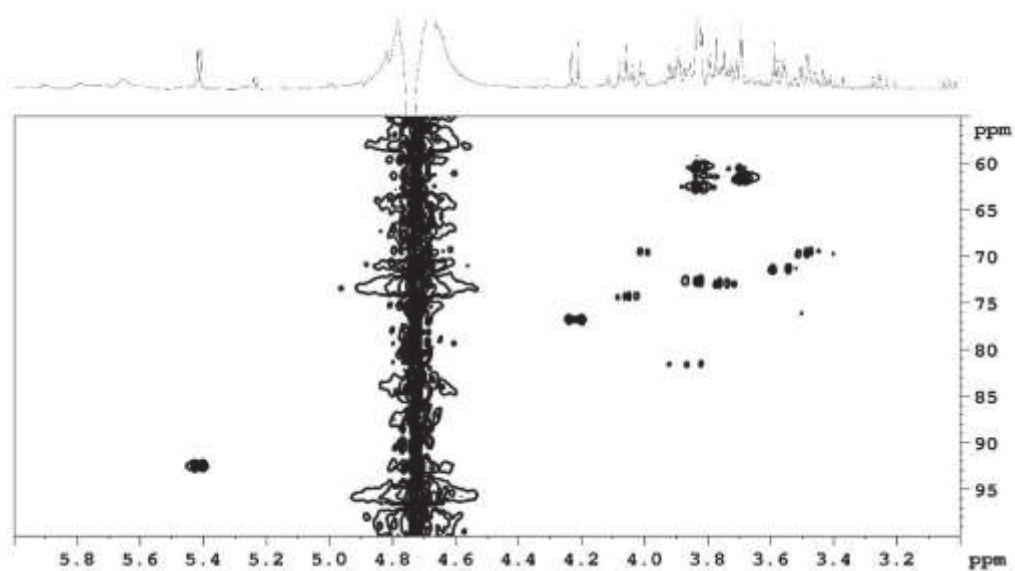
ANEXO 2 - PERFIL ESPECTRAL DE RMN DE 1H DO EXTRATO DA CASCA DE ABÓBORA  
(*TETSUKABUTO*).





### ANEXO 3

ANEXO 3 - HETERONUCLEAR MULTIPLE BOND CORRELATION (HMBC) DO EXTRATO DA CASCA DE ABÓBORA.



## ANEXO 4

ANEXO 4 - HETERONUCLEAR SINGLE QUANTUM COHERENCE (HSQC) DO EXTRATO DA CASCA DE ABÓBORA.

