

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GERLIANE GUILHERME MADEIRO

SÍNTESE VERDE DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS USANDO O SUCO E A CASCA DA LARANJA LIMA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA PELA REAÇÃO TIPO FENTON E FOTOCATÁLISE

CURITIBA

2023

GERLIANE GUILHERME MADEIRO

SÍNTESE VERDE DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS USANDO O  
SUCO E A CASCA DA LARANJA LIMA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA  
ATIVIDADE CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA  
PELA REAÇÃO TIPO FENTON E FOTOCATÁLISE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, no Setor de Tecnologia, na Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tirzhá Lins Porto Dantas

CURITIBA

2023

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

Madeiro, Gerliane Guilherme

Síntese verde de catalisadores nanoestruturados usando o suco e a casca da laranja lima: caracterização e estudo da atividade catalítica na degradação do antibiótico tetraciclina pela reação tipo Fenton e fotocatalise / Gerliane Guilherme Madeiro. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Tirzhá Lins Porto Dantas

1. Catalisadores. 2. Laranja – suco. 3. Laranja – casca. 4. Oxidação. 5. Resíduos agrícolas. 6. Óxido de ferro. 7. Titânio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Dantas, Tirzhá Lins Porto. IV. 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 dissertação de Mestrado de **GERLIANE GUILHERME MADEIRO** intitulada: **SÍNTESE VERDE DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS USANDO O SUCO E A CASCA DA LARANJA LIMA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA PELA REAÇÃO TIPO FENTON E FOTOCATÁLISE**, 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 mestra 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, 30 de Outubro de 2023.

Assinatura Eletrônica

31/10/2023 12:45:38.0

TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

31/10/2023 11:14:15.0

IGOR TADEU LAZZAROTTO BRESOLIN

Avaliador Externo (33009015)

Assinatura Eletrônica

31/10/2023 13:16:01.0

ANDRÉ CASIMIRO DE MACEDO

Avaliador Externo (22001018)

---

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 325108

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 325108

*Dedico este trabalho aos meus pais, meus  
maiores incentivadores, que sempre me  
apoiam e me ajudam a realizar os meus  
sonhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por sempre estar comigo me dando força, ânimo e vida, sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais e irmãos que sempre me apoiam e me incentivam a prosseguir com meus objetivos, sem vocês eu não conseguiria realizar os meus sonhos.

Aos meus colegas de laboratório pelo apoio, troca de conhecimentos e suporte ofertados ao longo da pesquisa.

Aos meus colegas do programa que fizeram essa jornada ser mais leve.

Aos meus amigos de longa jornada, que me apoiaram e incentivaram durante todo o meu percurso.

À UFPR e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela infraestrutura ofertada que viabilizou a realização da pesquisa.

À CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

Aos participantes da banca examinadora que aceitaram participar desse momento único avaliando meu trabalho.

E finalmente, à minha orientadora, pela disponibilidade, confiança e conhecimentos repassados durante o período do curso.

## RESUMO

Ao longo dos anos é crescente a quantidade de agentes poluidores inseridos a classe global dos contaminantes de preocupação emergente. A capacidade recalcitrante e a toxicidade desses agentes podem ocasionar, ao longo prazo, impactos irreversíveis ao meio ambiente. A fim de, realizar o tratamento adequado e reduzir os danos gerados por esses compostos, novas tecnologias são desenvolvidas. Dentre elas destaca-se a utilização de Nanopartículas (Nps) associadas aos Processos Oxidativos Avançados (POA's) para o tratamento de água e efluentes. As Nps podem ser produzidas de forma atóxica e com baixo custo por meio da síntese verde que utiliza compostos orgânicos como folhas, vegetais, frutos e resíduos agroindustriais para auxiliar o processo de oxidação de metais à óxidos. Com base nessas informações o objetivo deste trabalho é realizar a síntese verde de catalisadores nanoestruturados de óxido de ferro e titânio a partir do extrato da casca e do suco de laranja Lima, caracterizá-los por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Detector de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raio X (DRX), Determinação da Área Superficial (BET), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman (ER), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Ponto de Carga Zero (PCZ), além de, aplicar as Nps na reação de Fenton e na fotocatalise, a fim de, degradar o antibiótico tetraciclina. O estudo obteve resultados satisfatórios para a produção e utilização dos nanoestruturados na degradação da tetraciclina. As Nps foram classificadas como mesoporosas impregnadas com compostos orgânicos e óxido metálico utilizado, com fases amorfas e cristalinas, tamanho variando de 1 a 200 nm e boa estabilidade térmica. As Nps produzidas com a casca da laranja apresentam resultados superiores as produzidas com o suco em ambos os POA's. As Nps de ferro apresentaram melhores resultados que as Nps de titânio na fotocatalise. A tetraciclina ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi totalmente degradada pela reação de Fenton (45 min) e pela fotocatalise (60 min) com concentração de tetraciclina ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) as Nps de óxido de ferro. A fotocatalise utilizando as Nps de titânio conseguiram remover 63% (150 min) da tetraciclina ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Palavras-chaves: meio ambiente, POA, resíduos agroindustriais, óxido de ferro, titânio.

## ABSTRACT

Over the years, the number of polluting agents included in the global class of contaminants of emerging concern has increased. The recalcitrant capacity and toxicity of these agents can cause, in the long term, irreversible impacts on the environment. To conduct adequate treatment and reduce the damage caused by these compounds, new technologies are developed. Among them, the use of Nanoparticles (Nps) associated with Advanced Oxidative Processes (AOP) for water and effluent treatment stands out. Nps can be produced in a non-toxic and low-cost way through green synthesis, which uses organic compounds such as leaves, vegetables, fruits, and agro-industrial waste to assist the process of oxidizing metals to oxides. Based on this information, the objective of this work is to carry out the green synthesis of nanostructured iron and titanium oxide catalysts from Lima orange peel and juice extract, characterizing them using Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques coupled to the Energy Dispersive (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), Surface Area Determination (BET), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy (ER), Analysis Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Zero Charge Point (PCZ), in addition to applying Nps in the Fenton reaction and photocatalysis, in order to degrade the tetracycline antibiotic. The study obtained satisfactory results for the production and use of nanostructured materials in the degradation of tetracycline. Nps were classified as mesoporous impregnated with organic compounds and metallic oxide used, with amorphous and crystalline phases, size ranging from 1 to 200 nm and good thermal stability. The Nps produced with the orange peel present superior results to those produced with the juice in both AOP. Iron Nps showed better results than titanium Nps in photocatalysis. Tetracycline ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) was completely degraded by the Fenton reaction (45 min) and photocatalysis (90 min) using ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  of tetracycline) and iron oxide Nps. Photocatalysis using titanium Nps managed to remove 63% (150 min) of tetracycline ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Keywords: environment, AOP, agro-industrial waste, iron oxide, titanium.



## RÉSUMÉ

Au fil des années, le nombre de polluants inclus dans la classe mondiale des contaminants préoccupants a augmenté. Le pouvoir récalcitrant et la toxicité de ces agents peuvent engendrer, à long terme, des impacts irréversibles sur l'environnement. Pour effectuer un traitement adéquat et réduire les dommages causés par ces composés, de nouvelles technologies sont développées. Parmi eux, se distingue l'utilisation de nanoparticules (Nps) associées aux processus oxydatifs avancés (AOP) pour le traitement de l'eau et des effluents. Les NPS peuvent être produites de manière non toxique et peu coûteuse grâce à la synthèse verte, qui utilise des composés organiques tels que des feuilles, des légumes, des fruits et des résidus agro-industriels pour faciliter le processus d'oxydation des métaux en oxydes. A partir de ces informations, l'objectif de ce travail est de réaliser la synthèse verte de catalyseurs nanostructurés d'oxyde de fer et d'oxyde de titane issus d'extraits d'écorce et de jus d'orange de Lima, en les caractérisant par des techniques de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplées à Dispersion d'Energie (EDS), la Microscopie Electronique à Transmission (TEM), diffraction des rayons X (XRD), détermination de la surface (BET), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie Raman (ER), Thermogravimétrie d'analyse (TGA), Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et Point de Charge Nul (PCN), en plus d'appliquer du Nps dans la réaction de Fenton et la photocatalyse, afin de dégrader l'antibiotique tétracycline. L'étude a obtenu des résultats satisfaisants pour la production et l'utilisation de matériaux nanostructurés dans la dégradation de la tétracycline. Les Nps ont été classés comme mésoporeux imprégnés des composés organiques et des oxydes métalliques utilisés, avec des phases amorphes et cristallines, une taille allant de 1 à 200 nm et une bonne stabilité thermique. Les Nps produits avec le zeste d'orange présentent des résultats supérieurs à ceux produits avec le jus des deux POA. Le fer Nps a montré de meilleurs résultats que le titane Nps en photocatalyse. La tétracycline ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) a été complètement dégradée par la réaction de Fenton (45 min) et la photocatalyse 63% (90 min) en utilisant ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  de tetracycline et l'oxyde de fer Nps. La photocatalyse utilisant du titane Nps a réussi à éliminer 63% (150 min) de tétracycline ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Mots clés: environnement, POA, déchets agro-industriels, oxyde de fer, titane.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 - ESTRUTURA MOLECULAR DA TETRACICLINA.....	20
FIGURA 2.2 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO FOTOCATÁLISE.....	25
FIGURA 2.3 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PRINCÍPIO DA SÍNTESE VERDE DE UTILIZANDO EXTRATO VEGETAL.....	29
FIGURA 2.4 - LARANJAS LIMA ( <i>CITRUS SINENSIS</i> (L.) OSBECK).....	31
FIGURA 3.1 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	33
FIGURA 3.2 - ESQUEMA PROPOSTO PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	41
FIGURA 3.3 - ESQUEMA EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE FENTON.....	45
FIGURA 3.4 - ESQUEMA EMPREGADO PARA A REALIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE.....	46
FIGURA 4.1 - ESPECTROS RMN DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA.....	49
FIGURA 4.2 - NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	51
FIGURA 4.3 - MEV DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO EM DIFERENTES EXPAÇÕES.....	53
FIGURA 4.4 - MEV DAS NPS DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM DIFERENTES EXPAÇÕES.....	54
FIGURA 4.5 - EDS DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	55
FIGURA 4.6 - IMAGENS DE MET PARA NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	57
FIGURA 4.7 - DRX NPS DE ÓXIDO DE FERRO.....	58
FIGURA 4.8 - DRX NPS DE ÓXIDO DE TITÂNIO.....	59
FIGURA 4.9 - ADSORÇÃO-DESSORÇÃO NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	61
FIGURA 4.10 - FTIR NPS ÓXIDO DE FERRO.....	63
FIGURA 4.11 - FTIR NPS ÓXIDO DE TITÂNIO.....	64
FIGURA 4.12 - RAMAN NPS DE ÓXIDO FERRO.....	65
FIGURA 4.13 - RAMAN NPS DE ÓXIDO TITÂNIO.....	66
FIGURA 4.14 - TGA, DTG e DSC NPS ÓXIDO DE FERRO.....	68
FIGURA 4.15 - TGA, DTG e DSC NPS ÓXIDO DE TITÂNIO.....	70

FIGURA 4.16 - RELAÇÃO ENTRE O PH INICIAL E FINAL DAS AMOSTRA DE NPS ÓXIDO DE FERRO.....	71
FIGURA 4.17 - RELAÇÃO ENTRE O PH INICIAL E FINAL DAS AMOSTRA DE NPS ÓXIDO DE TITÂNIO.....	72
FIGURA 4.18 - REMOÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO PRODUZIDAS COM EXTRATO DA CASCA E SUCO DE LARANJA LIMA.....	73
FIGURA 4.19 - REMOÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PRODUZIDAS COM EXTRATO DA CASCA E SUCO DE LARANJA LIMA.....	74
FIGURA 4.20 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO .....	75
FIGURA 4.21 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	76
FIGURA 4.22 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ANTIBIÓTICO.....	80
FIGURA 4.23 - EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES PH'S DA SOLUÇÃO .....	81
FIGURA 4.24 - EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA NPS.....	82
FIGURA 4.25 - EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA NPS.....	83
FIGURA 4.26 - CURVA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	84

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA.....	47
TABELA 4.2 - COMPOSTOS PRESENTE NO EXTRATO DA CASCA E SUCO DA LARANJA LIMA.....	50
TABELA 4.3 - RENDIMENTO DAS NPS PRODUZIDAS.....	52
TABELA 4.4 - TAMANHO DOS CRISTALITOS DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO.....	60
TABELA 4.5 - CARACTERÍSTICAS TEXTUAIS.....	62
TABELA 4.6 - PONTO DE CARGA ZERO DAS NANOPARTÍCULAS.....	72
TABELA 4.7 - PARÂMETROS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	75
TABELA 4.8 - PARÂMETROS DAS ISOTÉRMAS DE ADSORÇÃO.....	77
TABELA 4.9 - DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	78

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1	CONTEXTO E PROBLEMA.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.2.1	Objetivo geral.....	17
1.2.2	Objetivos específicos.....	17
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
2.1	ANTIBIÓTICOS NO MEIO AMBIENTE .....	18
2.1.1	Tetraciclina.....	19
2.1.2	Degradação de antibióticos pela reação tipo Fenton na presença de nanocatalisadores.....	21
2.1.4	Degradação de antibióticos na presença de fotocatalisadores nanoestruturados.....	24
2.2	SÍNTESE DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS.....	26
2.3	SÍNTESE VERDE DE NANOCATALISADORES.....	28
2.4	LARANJAS.....	30
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
3.1	REAGENTES.....	32
3.2	PREPARO DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA.....	32
3.3	SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS.....	32
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA.....	33
3.4.1	Atividade antioxidante pelo método DPPH, ABTS e FRAP.....	34
3.4.2	Flavonoides totais.....	35
3.4.3	Teor de compostos fenólicos (Folin-Ciocalteu) .....	35
3.4.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
3.5	RENDIMENTO DAS NPS.....	37
3.6	CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	37
3.6.1	Análise de MEV/ EDS e MET.....	37
3.6.2	Difração de raio x (DRX).....	38
3.6.3	Área Superficial (BET).....	38
3.6.4	Análise de FTIR.....	38
3.6.5	Espectroscopia Raman (ER).....	39

3.6.6	Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	39
3.6.7	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	39
3.7	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA BASEADA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	41
3.8	ESPECTROSCÓPIA UV-VIS APLICADO AO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA.....	41
3.9	ADSORÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS .....	42
3.10	PROCESSO FENTON UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS.....	44
3.11	FOTOCATÁLISE UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS.....	45
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO E DO SUCO DA LARANJA LIMA.....	47
4.1.1	Atividade antioxidante.....	47
4.1.2	Ressonância magnética nuclear (RMN).....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	50
4.2.1	Síntese verde de catalisadores nanoestruturados.....	50
4.2.2	Rendimento das Nps.....	52
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.2.4	Espectro de energia dispersiva de raio x (EDS).....	54
4.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
4.2.6	Difração de Raio X (DRX).....	57
4.2.7	Área superficial (BET).....	60
4.2.8	FTIR.....	62
4.2.9	Espectroscopia Raman (ER) .....	64
4.2.10	Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	66
4.2.11	Ponto de carga zero (PCZ).....	71
4.3	ADSORÇÃO.....	73
4.4	DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	77
4.5	REAÇÃO DE FENTON.....	78
4.6	FOTOCATÁLISE.....	81
4.7	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA ADSORÇÃO, REAÇÃO DE FENTON E FOTODEGRADAÇÃO.....	85
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>

<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>
	<b>ANEXO 1 - VARREDURA ESPECTRAL DO ANTIBIÓTICO</b>	
	<b>TETRACICLINA.....</b>	<b>110</b>
	<b>ANEXO 2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA</b>	
	<b>EM 276 NM.....</b>	<b>110</b>
	<b>ANEXO 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA</b>	
	<b>EM 358 NM.....</b>	<b>111</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO

As Nanopartículas (Nps) estão presentes em diversos segmentos, elas possuem uma ampla variedade de aplicação, alta eficácia e elas podem ser obtidas a baixo custo. A síntese verde de Nps não necessita de reagentes químicos tóxicos e podem ser produzidas a partir de extratos de plantas, sementes, folhas, como também resíduos agroindustriais, dentre outros compostos, que são responsáveis pela biorredução de metais a óxidos, bem como o capeamento e estabilização estrutural do material. O método de síntese verde ainda é pouco estudado devido a gama de possíveis compostos orgânicos existentes no mundo que podem atuar na síntese como agente inicializado. Entretanto, a alta diversidade e disponibilidade de metais que podem ser empregados impulsiona o avanço das pesquisas relacionados a essa tecnologia, como o seu uso nos tratamentos de água e efluentes.

A destruição dos recursos naturais é considerada um dos grandes problemas da humanidade. As ações antrópicas vêm causando, ao longo dos anos, desequilíbrios nos ecossistemas do planeta. O aumento da presença de compostos tóxicos no solo e em ambientes aquáticos é extremamente preocupante. Nos ecossistemas aquáticos, o antibiótico é considerado como sendo um dos principais poluentes e a sua presença em determinadas condições pode acarretar o desenvolvimento de microrganismos resistentes.

O emprego de nanopartículas associado aos Processos Oxidativos Avançados (POA's) em efluentes contendo antibióticos é uma alternativa positiva aos processos convencionais. O uso da reação tipo Fenton e a técnica de fotocatalise permitem que esses compostos naturais ou sintéticos sejam degradados completamente ou transformados em compostos mais simples que podem ser tratados posteriormente, gerando menos impactos ao meio ambiente. A degradação desses constituintes é realizada graças ao alto poder oxidativo, processo impulsionado pela geração de radicais livres. Com o intuito de melhorar a eficácia desses tratamentos, o uso de catalisadores e semicondutores podem ser utilizados, como é o caso das Nps.

A tetraciclina é comumente utilizada por seres humanos e animais no tratamento de doenças infecciosas. O uso da tetraciclina em animais é



majoritariamente destinado as indústrias pecuárias, onde se concentra a maior quantidade de animais impulsionado pelo mercado alimentício. O alto consumo desse antibiótico pelos seres humanos é dado a sua eficácia de inibição e destruição de microrganismos patogênicos, seu baixo custo e fácil acesso, entretanto, seu uso exacerbado e descontrolado causam o aumento da geração de resíduos tóxicos e recalcitrantes presentes em diferentes tipos de efluentes. Esses resíduos não se mineralizam completamente com os tratamentos convencionais aplicados nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's).

As ETE's são os principais responsáveis por tratar os resíduos líquidos antes de devolvê-los ao meio ambiente. As maiores concentrações de antibióticos presentes em efluentes são oriundas das indústrias farmacêuticas e químicas, entretanto, são os esgotos decorrentes dos hospitais, o esgoto doméstico e das indústrias pecuárias, que causam maior preocupação, pois são eles que geram esses poluentes em maior quantidade e estão mais susceptíveis a não serem tratados ou tratados de forma inadequada.

A produção e aplicação das Nps aos POA's tem o intuito de melhorar a eficiência dos tratamentos de água e efluentes de forma mais sustentável, bem como contribuir com a distribuição, uso e reuso da água sem gerar grandes danos ao meio ambiente. Esses processos fazem parte dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) proposto pela Organização das Nações Unidas (ONU) que busca implementar ações, a fim de, reduzir os impactos causados pelos seres humanos ao meio ambiente, assim como o consumo consciente e o reaproveitamento de resíduos que minimizem o uso de matérias primas. A preservação da vida aquática e terrestre estar diretamente associada as ações realizadas pelos seres humanos para minimizar os impactos ambientais. Com base nessas informações este trabalho visa utilizar um resíduo (casca de laranja Lima), para produzir Nps que possam ser utilizadas no tratamento de água e efluentes associadas aos POA's e comparar a sua eficiência quando utilizado Nps produzidas com a matéria prima (suco de laranja Lima).

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é realizar a síntese verde de nanopartículas de óxido de ferro e titânio, produzidas pelo suco e pelo extrato da casca da laranja Lima, a fim de serem utilizadas como nanocatalisadores na reação tipo Fenton e na fotocatalise.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxido de ferro e de óxido de titânio pelo método de síntese verde;
- Comparar as Nps produzidas com diferentes agentes de capeamento: o extrato da casca e o suco de laranja Lima;
- Caracterizar o suco e o extrato da casca de laranja utilizando as técnicas: atividade antioxidante pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP; flavonoides totais, teor de compostos fenólicos (Folin-Ciocalteu) e ressonância magnética nuclear (RMN);
- Caracterizar as nanopartículas de óxido de ferro e titânio utilizando as técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Detector de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Difração de Raio X (DRX), Determinação da Área Superficial (BET), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman (ER), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e o Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Determinação da atividade catalítica da nanopartícula de óxido de ferro por meio de decomposição do peróxido de hidrogênio;
- Avaliar a degradação da tetraciclina pelo emprego das nanopartículas de óxido de ferro em reação tipo Fenton;
- Avaliar a degradação da tetraciclina pelo emprego das nanopartículas de óxido de titânio e luz UV em reação do tipo fotocatalise;
- Investigar o mecanismo reacional de degradação do resíduo de tetraciclina em soluções aquosas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ANTIBIÓTICOS NO MEIO AMBIENTE

Os antibióticos são fármacos ativos que podem ser produzidos a partir de fungos e bactérias, de forma natural, semissintética e sintética (KUMMERER, 2009 a). Grande parte dos antibióticos são polares com tendência lipofílica parcialmente solúveis em água contendo grupos ionizáveis e podem permanecer ativos em diferentes matrizes ambientais mesmo após passarem pelo processo de metabolização no organismo humano e animal (FERNANDES *et al.*, 2021). Segundo Daghrir e Drogui (2013), aproximadamente 70% do fármaco tetraciclina, quando ingerido, não é absorvido e/ou metabolizado.

A presença de antibióticos em ambientes aquáticos provindos da excreção dos seres humanos e animais é considerado um dos grandes problemas da humanidade (MAPAQ, 2019). Atualmente os antibióticos fazem parte da lista global de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE's). A ampla classe de substâncias designadas de CPE's podem ser de origens naturais ou antropogênicas. Além dos fármacos, os agrotóxicos, as drogas ilícitas, os produtos industriais tóxicos, micro plásticos e metais pesados também fazem parte desse grupo (FARTO *et al.*, 2021).

Os impactos ocasionados pelo uso descontrolado desses fármacos podem gerar ações adversas ao meio ambiente e ao organismo humano, dentre elas podemos destacar as intoxicações e o desenvolvimento de microrganismos resistentes (DANNER, 2019). A condição de microrganismo resistente é alcançada quando há um desenvolvimento de genes resistentes ou mutações no seu DNA. As bactérias resistentes podem causar infecções mais graves no organismo hospedeiro e, como consequência, eleva-se o consumo de antibióticos cada vez mais potentes (UNEP, 2017).

No Brasil, como em outros países, com o intuito de se reduzir o consumo dessas drogas, foram sancionados regulamentos que proíbem o uso de antibióticos em animais para o abate quando a finalidade seja o melhoramento de desempenho e ganho de peso do animal (LOPES, 2015; MAPA,2019). Entretanto, sabe-se que em muitas regiões essa prática permanece contribuindo para o alto consumo desses fármacos. Estudos mostram a presença de antibióticos em diferentes concentrações

no solo e em meios aquáticos tais como na água doce, água do mar, água subterrânea e na água para consumo humano e animal (FERNANDES *et al.*, 2021; SEMERARO *et al.*, 2020; AHMAD, F.; ZHU, D. & SUN, J., 2021).

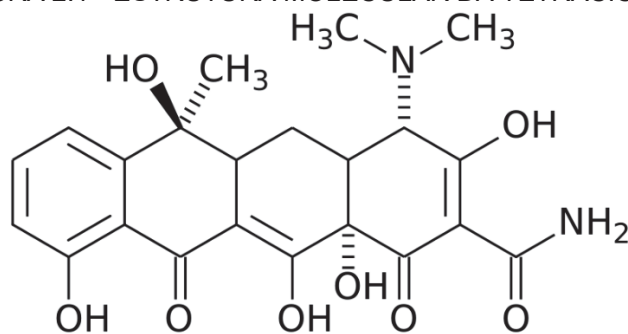
Os efluentes apresentam compostos orgânicos e inorgânicos que podem ser biodegradáveis ou não e são majoritariamente de origem residual e industrial. Os resíduos encontrados nas ETE's são uma mistura de substâncias provenientes do esgoto hospitalar, das residências, de pequenas indústrias, córregos e atividades pecuárias e agrícolas próximas aos centros urbanos. A junção desses constituintes forma o que podemos chamar de esgoto bruto. Infelizmente os processos empregados comumente nas ETE's não são capazes de realizar a completa degradação de alguns compostos como, por exemplo, da maioria dos antibióticos (GAO *et al.*, 2012; FARTO *et al.*, 2021). Em contato com outras substâncias, como o cloro, produto bastante utilizado nas ETE's, esses fármacos podem gerar subprodutos oxidados com toxicidade desconhecida (SOUSA; AQUINO; SILVA, 2019; Liu *et al.*, 2018).

Recentemente em decorrência da pandemia de COVID-19, houve um aumento global alarmante da ingestão de medicamentos. Os impactos causados por esse acontecimento ainda estão sendo estudados, mas sabe-se que o aumento do consumo dessas drogas ocasiona, conseqüentemente, o aumento da presença desses fármacos no meio ambiente. Os resíduos hospitalares, por exemplo, tiveram um aumento estimado em cerca de 102,2% (MANSOURI *et al.*, 2021).

### 2.1.1 Tetraciclina

O grupo dos antibióticos Tetraciclina são utilizados no tratamento de doenças infecciosas provocadas por organismos Gram-positivos, Gram-negativos, anaeróbios, algumas microbactérias e protozoários (PEREIRA-MAIA *et al.*, 2010; REGITANO; LEAL, 2010). O mecanismo de ação desse fármaco consiste na inibição da síntese proteica das bactérias. A estrutura da tetraciclina é composta por grupos funcionais, grupamento metil, diversas hidroxilas e sua atividade farmacológica é condicionada pela dimetilamina presente na posição C-4 (DAGHRIR; DROGUI, 2013; KUMMERER, 2009 b) como mostrado na Figura 2.1. e partir da sua natureza, dosagem e tempo de eliminação pode-se dividir nas classes clortetraciclina, oxitetraciclina e tetraciclina (AHMAD, F.; ZHU, D. & SUN, J., 2021).

FIGURA 2.1 - ESTRUTURA MOLECULAR DA TETRACICLINA



Fonte: Chopra & Roberts (2001).

A tetraciclina possui 3 valores de pKa atribuídos aos prótons dissociáveis presentes em sua molécula nos grupos: enol C3 (3,5), ceto-fenólicos C10-C12 (7,7) e dimetil amônio C4 (9,3) (MAZIVILA *et al.*, 2019). Esse antibiótico pode ser solubilizado em meios ácidos, básicos, na presença de solventes orgânicos apolares e álcoois. Seu caráter anfótero permite que ele seja capaz de reagir em soluções ácidas ou básicas e pode apresentar instabilidade quando inseridas em meios altamente ácidos ou alcalinos e em condições básicas na presença de íons metálicos (MAIA; RATH; REYES, 2009).

Os resíduos da tetraciclina podem ser facilmente encontrados nas indústrias agropecuárias. Estão presentes nos esterco, nos pastos, no adubo e nos fertilizantes provenientes das excreções desses animais (ANSES-ANMV, 2020). Esse processo de interligação dos excrementos desses animais com o solo pode ocasionar o espalhamento desses poluentes entre humanos, animais, plantas, alimentos e o meio ambiente em geral. Em altas concentrações e em meios específicos, o resultado da disseminação desse antibiótico leva ao desenvolvimento de microrganismos resistentes (MAPAQ, 2019).

Recentes estudos científicos (AHMAD, F.; ZHU, D. & SUN, J., 2021; ANSES, 2020; ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019; CAMPO *et al.*, 2020) atestam a presença de microrganismos resistentes em decorrência do uso da tetraciclina. Dentre esses estudos, destaca-se o desenvolvido por agências de vigilância e monitoramento de diferentes países do continente Europeu nos anos de 2016 a 2018 (ECDC; EFSA; EMA, 2021). Esse estudo mostrou o aparecimento de microrganismos resistentes à tetraciclina nas indústrias pecuárias. Os seguintes microrganismos resistentes foram encontrados em 2017: *S. Enteritidis*, *E. coli*, *C. jejuni* e *Salmonella spp* em animais destinados ao consumo humano. Entre 2016 e 2018 foram encontradas evidências

de genes de resistência no microrganismo *C. jejuni* em perus e em 2016 em frangos de corte. Em humanos foram encontradas resistência às bactérias *Salmonella spp.*, *C. jejuni* e *S. Typhimurium* entre 2016 e 2018. Por meio da análise de estatística multivariada foi possível verificar também que a *C. jejuni* resistentes em humanos possuem relação à resistência do antibiótico tetraciclina em bactérias do tipo *C. jejuni* resistentes em aves.

De acordo com a literatura (SHAO; WU, 2020; ZHU *et al.*, 2013; ALMOMANI *et al.*, 2016), os processos de adsorção, oxidação fotocatalítica e oxidação pelo peróxido de hidrogênio possuem o poder de promover de forma eficaz a degradação dessa droga.

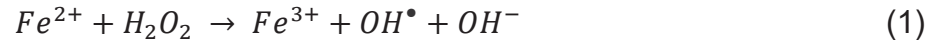
### 2.1.2 Degradação de antibióticos pela reação tipo Fenton na presença de nanocatalisadores

Atualmente a reação de Fenton é amplamente empregada no tratamento de águas e efluentes para a degradação de compostos não biodegradáveis como os hidrocarbonetos halogenados, agrotóxicos, detergentes e fármacos tendo como finalidade transformá-los em produtos com menor toxicidade (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020; BIELEN *et al.*, 2017). Essa técnica tem como precursores os radicais não seletivos, como os radicais hidroxilas ( $OH^{\bullet}$ ). Esses radicais possuem alta reatividade e baixa seletividade. Os POA's podem ser classificados pelos seguintes métodos de geração de radicais hidroxila: químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

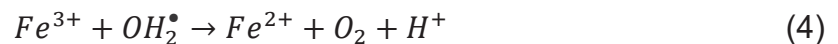
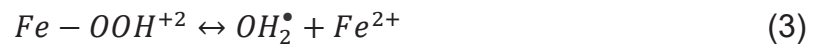
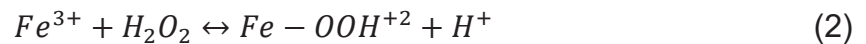
A degradação pela reação Fenton é considerada um POA. A técnica possui um método de fácil aplicação, sem necessidade de incidência luminosa, podendo ser realizada a temperatura e pressão ambiente, não requer reagentes ou equipamentos especiais e pode ser empregada para grandes volumes de efluentes. A descoberta dessa reação foi realizada em 1894 por H.J.H Fenton que verificou a ativação do peróxido de hidrogênio por meio do  $Fe^{2+}$  no processo oxidativo do ácido tartárico (FENTON, 1984).

A remoção de compostos não biodegradáveis pela reação de Fenton possibilita a mineralização de contaminantes orgânicos, a diminuição da toxicidade e o melhoramento da biodegradabilidade de poluentes. Importante ressaltar que sua reação dependerá da estrutura do contaminante a ser tratado. As reações de Fenton

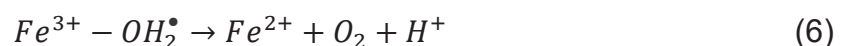
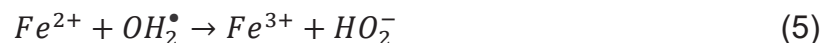
são dadas pela oxidação de íons ferrosos e férricos para decompor  $H_2O_2$  em radicais hidroxila (AHMAD, F.; ZHU, D. & SUN, J., 2021) como mostrado na equação (1).



O excesso de peróxido e os íons férricos gerados pela equação (1) podem gerar uma nova reação chamada de reação de tipo-Fenton. Essa reação é capaz de gerar novos íons ferrosos e radicais hidroxila sendo capaz de tornar o  $Fe^{2+}$  regenerável o que torna o mecanismo cíclico como mostrado nas equações (2), (3) e (4) (AHMAD, F.; ZHU, D. & SUN, J., 2021; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



Os radicais hidroperoxil formados podem reagir com íons de ferro como mostrado nas equações (5) e (6).



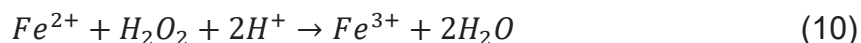
O peróxido de hidrogênio pode atuar como iniciador ou destruidor da reação quando reage com radicais ( $OH$ ) (Equação (7)).



As reações oxidantes de compostos oxidáveis genéricos são representadas na equação (8) e (9) (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019).



O esquema cinético da reação Fenton é dado pela junção de todas as equações anteriores, mas visando simplificar, segundo Walling (1975) podemos utilizar a equação (10), que inclui os íons  $H^+$  no processo de degradação do  $H_2O_2$  como sendo o processo reativo Fenton.



Estudos na área mostram a eficiência do processo na degradação de compostos de difícil remoção utilizando nanocatalisadores. A degradação do Ibuprofeno ( $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) pela reação de Fenton com nanocatalisadores de ferrita ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) obteve 98 – 100% de mineralização do fármaco no tempo de 40 min (IVANETS *et al.*, 2020). O estudo realizado por Nie *et al.* (2020) verificou a eficácia da utilização de nanopartículas de óxido de ferro obtidas pelo método solvotérmico na reação de Fenton na degradação do antibiótico tetraciclina em soluções aquosas. O experimento verificou um decréscimo significativo da tetraciclina na solução com pH neutro após 110 min, degradando mais de 80% do fármaco.

A degradação de compostos orgânicos pelo processo tipo Fenton também é bastante utilizada no tratamento de ecossistemas aquáticos. A degradação do corante Laranja de Metila foi realizada com eficiência de 98,1% ao utilizar nanopartículas de cloreto de ferro  $FeCl_3$  com extrato vegetal (*Dimocarpus Longan*) sintetizadas pelo método de síntese verde. A degradação deste corante pode ser realizada em diferentes faixas de pH, o estudo verificou eficiência em soluções com pH entre 3 e 7 (YUAN *et al.*, 2020).

Nanopartículas produzidas com óxido de ferro acopladas à fibra natural Figue extraída das plantas do gênero *Furcraea*, foram empregadas na degradação do corante Laranja II pela reação tipo Fenton no estudo de KAREN *et al* (2018). O trabalho verificou que as nanopartículas produzidas possuem excelente atividade catalítica e, quando associadas a processos oxidativos, podem ser facilmente empregadas no tratamento de efluentes contendo resíduos de difícil remoção. O processo utilizado demonstrou que o corante Laranja II foi degradado em 93% com máxima de 96% em pH 2,5. A concentração utilizada do corante foi de  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , do catalisador foi de  $1.1 \times 10^{-2} \text{ M}$  com 13% de óxido de ferro.

Com o intuito de melhorar a eficiência da reação tipo Fenton foram realizadas adaptações que resultaram em novos processos de oxidação como o Foto-Fenton.



Segundo os autores Giler-Molina *et al.* (2020), o processo de foto-Fenton utilizando luz UV conseguiu degradar o antibiótico oxitetraciclina em 97% no tempo de 120 min com concentração de 8  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

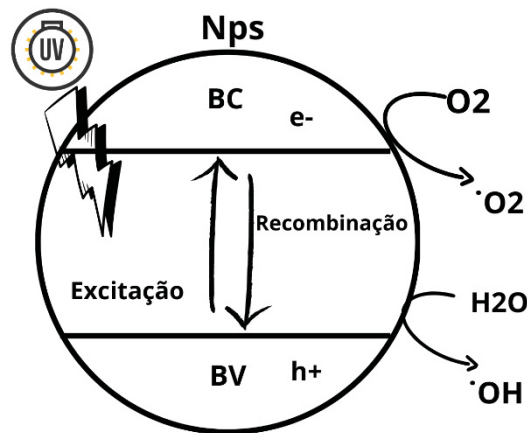
### 2.1.3 Degradação de antibióticos na presença de fotocatalisadores nanoestruturados

A fotocatalise também é classificada como um POA (SHAO; WU, 2020). Essa técnica é bastante utilizada em tratamentos de ecossistemas aquáticos que possuem em sua composição substâncias recalcitrantes. A fotocatalise permite a remoção abiótica de substâncias de difícil remoção, como os antibióticos e microrganismos resistentes (OLUSEGUN *et al.*, 2021).

O princípio da metodologia de fotodegradação é baseado na geração de oxidantes. Os oxidantes são espécies bastante reativas e sua ativação em meios aquosos acontece a partir da absorção de luz pelo agente fotocatalisador. A incidência de luz sobre os fotocatalisadores pode ser de origem solar, natural ou artificial oriunda, por exemplo, da lâmpada UV. Os óxidos metálicos são a principal classe de compostos com atividades fotocatalíticas. Os óxidos metálicos são considerados semicondutores e são inseridas no sistema com o intuito de serem utilizadas como fotocatalisadores como mostrado na FIGURA 2.2 que ilustra o esquema do processo de fotocatalização. Os semicondutores possuem uma Banda de Valência (BV) preenchida e uma Banda de Condução (BC) vazia. Para que esse processo ocorra é necessário que um fóton, com energia  $hf$ , incida sobre a superfície dos semicondutores, com energia igual ou maior a sua energia de "bandgap" ( $E_{bg}$ ) ( $hf \geq E_{bg}$ ), fazendo com que um elétron ( $e^-$ ) seja promovido da BV para BC, o que gera um espaço vazio na BV. O elétron e o espaço vazio podem se recombinar liberando energia em forma de calor ou eles podem reagir com receptores e doadores de elétron que sejam adsorvidos na superfície dos semicondutores. Quando não há "sequestradores" para preencher o espaço vazio, os elétrons podem voltar a se recombinar. Essa recombinação causa a dissipação da energia armazenada em poucos segundos. Quando os "sequestradores" capturam esses elétrons não havendo a possibilidade de recombinação e um ambiente propício, a reação de oxirredução é gerada (MOURÃO; MENDONÇA, 2009; AKBARI *et al.*, 2020). A metodologia de fotocatalise requer, portanto, um material catalítico fotossensível e uma fonte de energia de fótons. O fotocatalisador ideal a ser

empregado deve ser não tóxico, barato, estável, prontamente disponível e altamente fotoativo como, por exemplo, as Nps metálicas.

FIGURA 2.2 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO FOTOCATÁLISE



Fonte: Autor (2023).

Como na reação de Fenton, na fotocatalise podem ser empregados diversos metais. O metal mais utilizado é o titânio, substância atóxica, com baixo custo de processo e com alta estabilidade desempenhando, nesse método, um papel de extrema importância para a promoção de um processo ecologicamente correto (FRIEDMAN, 2010).

As Nps produzidas com óxido de titânio são empregadas a fim de gerar radicais hidroxilas capazes de oxidar os antibióticos. A síntese desses nanoestruturados propicia a formação de materiais compostos que apresentam área superficial e volume poroso desejáveis para a remoção de compostos de difícil degradação (ZHU *et al.*, 2013).

A degradação do antibiótico ciprofloxacino (CIP) foi estudada por Li, Fu e Zhu (2020) que, por meio da síntese verde de nanoestruturas tridimensionais (3D) de TiO<sub>2</sub> obtidas com extratos de *Aloe L.*, conseguiram degradar o fármaco em 90% no tempo de 60 min utilizando luz UV-Vis. O estudo também verificou que o emprego das Nps em 3D possui alto desempenho fotocatalítico quando comparadas com nanopartículas com estrutura em forma de haste, apresentando 3-4 vezes mais eficácia no processo degradativo do CIP.

O processo de fotodegradação do antibiótico tetraciclina realizado por Zhu *et al.* (2013) com TiO<sub>2</sub> nanométrico sob radiação UV demonstrou a degradação de 95%

da tetraciclina e 60% do carbono orgânico total (COT) após 60 min de irradiação. A partir do ensaio de bioluminescência foi possível verificar que a toxicidade máxima da TC foi atingida após 20 min de irradiação e reduzida gradualmente após esse período.

Um experimento fotocatalítico utilizando irradiação de luz UV-visível realizado por Semeraro *et al.*, (2020) demonstrou que foi possível degradar a tetraciclina em 88% utilizando nanocatalisadores compostos de óxido de zinco (ZnO) e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no tempo de 150 min. A concentração utilizada do antibiótico foi de 30 mg L<sup>-1</sup> e o volume de análise foi de 20 mL para 10 mg de nanopartículas. O processo ocorreu à temperatura ambiente e pH igual a 6,7. Ainda se verificou que a área superficial e o volume dos poros do catalisador foram aumentados pelo uso do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que o ZnO contribuiu para o aumento da eficiência do processo degradativo em 20%.

Karim e Shriwastav (2020) obtiveram nanocatalisadores de TiO<sub>2</sub> dopados com N (N-TiO<sub>2</sub>) com alto poder de degradar o antibiótico Ciprofloxacino (0,5 g L<sup>-1</sup>) 55% no tempo de 210 min. Com a sonocatálise e a sonofotocatálise (com aplicação de ultrassom) foram degradados, respectivamente, 41% e 44% do fármaco em 90 min. Para todos os métodos foram utilizados luz visível, pH da solução 7.

A síntese verde de nanoestruturados utilizada para a produzir o Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> com seda de milho (Du *et al.*, 2019), demonstrou a partir de análises de caracterização das nanopartículas que elas possuem maior atividade fotocatalítica no processo degradativo de Rodamina B e Ciprofloxacina quando comparado a nanopartículas produzidas separadamente pelos metais Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>. As nanopartículas compostas obtiveram um poder degradativo da Rodamina B em 99% no tempo de 18 min, a Ciprofloxacina em 78% no tempo de 60 min e alta atividade antibacteriana para eliminação total (100%) da bactéria *Escherichia coli* em 120 min.

## 2.2 SÍNTESE DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS

As nanopartículas surgiram com a necessidade de se obter estruturas pequenas (aproximadamente 1 - 100 nm) capazes de desempenhar ações internas em células e organismos (ABDELGHANY *et al.*, 2017). Suas características físico-químicas como seu tamanho, sua distribuição, morfologia e sua composição permitem que esses compostos penetrem barreiras celulares. A eficácia da sua

utilização em diferentes segmentos propicia o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa, como também, o emprego de novas tecnologias associadas a métodos físicos, químicos e biológicos. (AJAYI, 2017). As nanopartículas são amplamente empregadas nas indústrias químicas, biotecnológicas, farmacológicas, alimentícias e têxteis (ALMEIDA *et al.*, 2021).

A catálise homogênea ou heterogênea é um processo promissor que busca acelerar a partir da inserção de catalisadores (material responsável pela catálise), a velocidade das reações químicas. A utilização de Nps como agentes catalisadores reduz, significativamente, o tempo gasto para a conclusão dessas reações. (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012).

A síntese de catalisadores nanoestruturados podem ser obtidas por diferentes métodos. A abordagem “*top down*” (de cima para baixo) abrange os métodos que transformam macroestruturas em nanoestruturas a partir da cauterização química, ablação a laser/térmica, moagem de alta energia, pulverização catódica e/ou processos explosivos. Já a abordagem “*bottom-up*” (de baixo para cima), abrange os métodos que utilizam precursores moleculares/iônicos como o processo de sol-gel, deposição química na fase de vapor, pirólise a laser ou spray, condensação atômica, redução química, uso de moldes e síntese verde (SINGH *et al.*, 2020; PINHEIRO *et al.*, 2017; ALMEIDA *et al.*, 2021).

O potencial catalítico e a área superficial de Nanopartículas Metálicas (NPMs) são importantes para capacidade de adsorção superficial de compostos. Há uma grande diversidade de materiais magnéticos que podem ser empregados no processo da síntese de NPMs. Os metais mais utilizados na atualidade são o óxido de ferro, a prata, o titânio, o ouro, o zinco, o níquel, o cobalto e o cobre. É interessante ressaltar que esses materiais são capazes de impedir ou retardar o crescimento de microrganismos possibilitando o uso das Nps em diversas áreas da química e da biologia (MISHRA *et al.*, 2016).

As nanopartículas metálicas podem sofrer interferências de alguns fatores. À medida que ocorre a elevação da temperatura, a taxa de reação e a formação de centros de nucleação, sofrem um decréscimo. O tamanho das nanopartículas também pode ser correlacionado com a temperatura. Quanto mais elevada, menor será o seu tamanho. O tamanho dessas nanoestruturas estar relacionado ao seu rendimento. O pH também é considerado como um interferente, pois ele pode regular a formação de centros de nucleação. Quando o pH aumenta, o número de

centros de nucleação também aumenta, acarretando uma maior formação de NPMs, portanto, o pH é importante para a formação morfológica desse material.

A estabilidade das NPMs pode ser analisada pela capacidade de agregar ou interagir com outras substâncias. A afinidade e o tempo de contato com o meio, a complexação da sua superfície e o seu tamanho também podem afetar diretamente a sua estabilidade (KIM; LI, 2020).

### 2.3 SÍNTESE VERDE DE NANOCATALISADORES

A síntese verde de catalisadores nanoestruturados traz uma abordagem mais ecológica. O baixo custo proveniente de uma rota de solventes atóxicos traz novas perspectivas no ramo de tecnologias sustentáveis (SINGH *et al.*, 2020). Os métodos de síntese de nanoestruturados empregados no mercado atual possuem elevados custos de produção e se utiliza de solventes tóxicos e surfactantes. Esses solventes, em determinadas condições, podem gerar subprodutos químicos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. No método da síntese verde os solventes tóxicos e surfactantes necessários para a rota sintética, são substituídos pelos materiais orgânicos como frutas, folhas, sementes, plantas, bactérias, algas e fungos (PINHEIRO *et al.*, 2017; ABDELGHANY *et al.*, 2017).

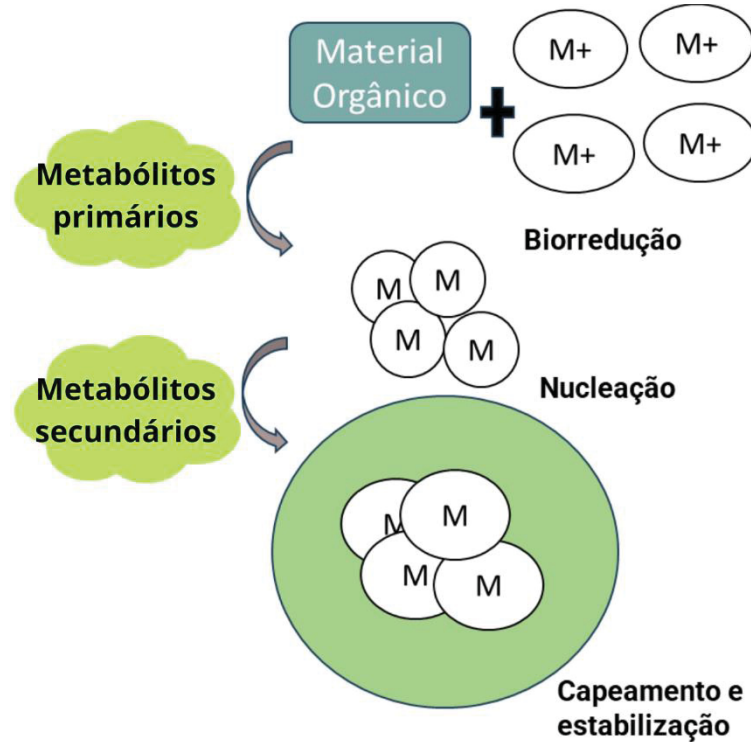
O método de síntese verde possibilita sintetizar uma gama de materiais e nanomateriais de forma confiável, sustentável e ecologicamente correta. De forma geral, essa técnica necessita de baixa energia durante todo o seu processo (ALMEIDA *et al.*, 2021).

Visando a redução de impactos ambientais, os principais estudos no segmento utilizam esse mecanismo para o tratamento de efluentes contendo compostos de difícil remoção como os corantes, metais pesados e compostos farmacêuticos como antibióticos e bactérias resistentes (CALDERÓN-AYALA *et al.*, 2020).

O processo de formação das nanopartículas metálicas mediadas por extração de vegetais pode ser dividido em três fases representadas na FIGURA 2.3. A primeira fase é chamada de ativação, quando ocorre o processo de biorredução dos íons e sais metálicos resultando na formação de átomos neutros. Os átomos neutros são utilizados posteriormente no processo de nucleação. A segunda fase é a de crescimento, nela ocorre a junção de pequenas partículas à maiores. A terceira fase

é responsável pelo formato das partículas e o seu recobrimento, ela é conhecida como fase de terminação. Na fase de terminação há o esgotamento de íons metálicos, que gera a estabilização dos nanoestruturados (SILVA, 2014).

FIGURA 2.3 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PRINCÍPIO DA SÍNTESE VERDE DE NPS UTILIZANDO EXTRATO VEGETAL



Fonte: O autor (2023).

Os grupos funcionais de cetonas, aldeídos, flavonas, amidas, terpenóides, ácidos carboxílicos, fenóis e ascórbicos são encontrados em maior quantidade nas folhas e em vegetais. Seu alto potencial de reduzir íons metálicos faz com que esses materiais sejam facilmente empregados na síntese verde (RAI, 2013; VANLALVENI *et al.*, 2021). A espécie vegetativa pode contribuir para a qualidade desses nanoestruturados. Os metabólitos presentes nos vegetais influenciam diretamente na escolha do metal a ser sintetizado e na sua aplicabilidade (KIM; LI, 2020).

A síntese de Nps acontece normalmente em meio aquoso com a adição de íon metálico. O solvente mais utilizado nesse processo é a água, entretanto, pode ser utilizado outros solventes orgânicos como o metanol, etanol, acetato de etila e soluções salinas ou acetonadas presentes na extração de vegetais (DEVANESAN; ALSALHI, 2021).

A síntese de nanopartículas utilizando plantas pode ser distribuída em três grupos: extracelular, intracelular e através de fitoquímicos. Quando se utiliza de extratos vegetais classificamos esse processo como extracelular, que acontece pela transferência de elétrons entre íons metálicos presentes na superfície celular dos microrganismos e as enzimas. O processo intracelular acontece no interior das células, mais precisamente, no tecido vegetal com a ajuda de enzimas celulares podendo haver recuperação das nanopartículas utilizadas quando as células vegetais sofrem rupturas da sua parede celular. A última forma é através de fitoquímicos presentes nos vegetais devido aos grupos funcionais de cetonas, aldeídos, flavonas, amidas, terpenóides, ácidos carboxílicos, fenóis e ascórbicos encontrados em maior quantidade nas folhas que possuem alto potencial de agentes redutores de íons metálicos (RAI, 2013; VANLALVENI *et al.*, 2021).

A taxa de formação de nanopartículas mediada por extração de vegetais ou resíduos da agroindústria é influenciada pela concentração fitoquímica do extrato, os tipos fitoquímicos, a concentração de sais metálicos, o pH e a temperatura. Esses parâmetros podem interferir também na estabilidade, no capeamento das Nps e no rendimento dessas nanopartículas como é o caso dos tipos fitoquímicos, com destaque para os fenólicos, antioxidantes e vitaminas, que estão contidos nas laranjas (ABDELGHANY *et al.*, 2017; OLIVEIRA, 2010).

## 2.4 LARANJAS

A citricultura é considerada um dos segmentos mais importantes da fruticultura. O Brasil destaca-se no mercado internacional como o maior produtor de laranjas e maior exportador de suco de laranja no mundo (FAEG, 2021). De acordo com o levantamento estatístico realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, o Brasil possui boas perspectivas de crescimento na produção e exportação de laranjas. Em 2020 cerca de 16,7 milhões de toneladas de laranja foram produzidas, movimentando o setor com mais de 10 milhões de reais (IBGE, 2020).

As espécies mais produzidas nacionalmente são as laranjas Pera, Lima, Baía, Valência, Hamlin e da Terra, cultivadas majoritariamente nas regiões sul e sudeste do país (GIRARD, 2021). As laranjas doces (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) de origem asiática e disseminada no Brasil, possuem alto teor de ácido ascórbico e vitaminas

do complexo B, são ricas em flavonoides e antioxidantes que desempenham um papel fundamental no combate de radicais livres (OLIVEIRA, 2010). As laranjas Lima podem ser distinguidas visualmente das demais laranjas pela sua casca e sabor característico. As cascas desta espécie são finas, pouco rugosas e com coloração amarelo-esverdeada como mostrado na FIGURA 2.4. São caracterizadas pelo seu formato mais achatado e sua doçura com baixo teor de acidez (SIQUEIRA; SALOMÃO, 2017). A produção dessa espécie é destinada em grande parte para o consumo humano *in natura* e para a produção industrial de suco (GIRARD, 2021).

FIGURA 2.4 – LARANJAS LIMA (*CITRUS SINENSIS* (L.) OSBECK)



Fonte: autor (2023).

As laranjas são matéria-prima para a fabricação de diversos produtos. Os resíduos gerados por esse fruto se apresentam em maior quantidade nas indústrias alimentícias e produzem anualmente cerca de 9 milhões de toneladas de lixo. Estima-se que 50% da laranja se torne resíduo, que são constituídos principalmente pela casca, bagaço e semente (CITRUSBR, 2012). A necessidade de redução desses compostos e o crescimento do mercado sustentável fazem com que novos processos sejam empregados visando o aproveitamento total do produto. O reaproveitamento desses compostos pode ser a produção de subprodutos alimentícios, produção de bioetanol e ração para uso animal, entretanto, uma grande parte desses resíduos ainda não são aproveitados de forma satisfatória (SANTOS *et al.*, 2020).

A não toxicidade da laranja Lima aliado à sua acessibilidade, seu baixo custo, alto poder antioxidante, e sua biodegradabilidade tornam esse fruto um agente inicializador ideal para a rota da síntese de verde de nanoestruturados.



### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 REAGENTES

Foram utilizados como reagentes para a produção das Nps o sulfato de ferro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Para os processos oxidativos foram utilizados o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). Todos os demais reagentes utilizados possuem grau de pureza analítica (PA).

As laranjas Lima foram adquiridas em um supermercado local da cidade de Curitiba, Brasil, frutas produzidas pela empresa Citrus Comércio de Frutas LTDA (Código de rastreamento: CQY36WWFXL911Y0J)

O antibiótico tetraciclina foi adquirido em uma farmácia local. Produzido por MedQuímica Indústria Farmacêutica LTDA, Brasil, Lote/021026.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DO EXTRATO E SUCO

As laranjas Lima utilizadas para a obtenção do suco e do extrato da casca foram sanitizadas com água clorada (2 ppm) por imersão durante 15 min e lavadas em água corrente (BRASIL, 2002), posteriormente foi realizado o descasque da fruta.

O extrato da casca da laranja foi obtido a partir da adaptação da metodologia de Prasad *et al.* (2016) que consistiu em submergir 20g de cascas de laranjas para cada 100 mL de água destilada. A submersão foi realizada no equipamento banho Dubnoff durante o período de 1 hora a uma temperatura de 60°C. Após resfriado, o extrato foi mantido conservado em recipientes fechados a uma temperatura de 2°C em Freezer vertical. O suco de laranja foi extraído de forma manual e armazenado conforme o extrato da casca.

#### 3.3 SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS

A síntese verde das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada com base na adaptação da metodologia de Buazar *et al.* (2016) que utiliza o método de co-precipitação (metal – biomoléculas -  $\text{NaOH}$ ). As nanopartículas foram obtidas a partir

da solução contendo 40 mL de extrato da casca ou do suco *in natura* da laranja Lima, 3 g do sulfato ferroso ou dióxido de titânio e a adição de Hidróxido de Sódio (NaOH 1M) até obtenção do pH 8,0 em que é visível a formação de precipitados. Os precipitados foram separados da porção líquida pelo filtro Whatman e posteriormente secos na estufa de convecção forçada (Solab, modelo SL-102) durante 6h 30 min a uma temperatura de 70°C. As etapas realizadas para a obtenção desses nanoestruturados podem ser observadas na FIGURA 3.1 que ilustra o esquema do processo de obtenção das Nps de óxido de ferro com o extrato da casca da laranja Lima.

FIGURA 3.1 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS



Fonte: Autor (2023).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA

As técnicas utilizadas para a caracterização do extrato da casca e do suco de laranja foram as seguintes:

- Atividade antioxidante pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP;
- Flavonoides Totais;
- Teor de compostos fenólicos (Folin-Ciocalteu);
- Ressonância magnética nuclear (RMN).

### 3.4.1 Atividade antioxidante pelo método DPPH, ABTS e FRAP

Os antioxidantes são substâncias responsáveis pelo retardamento do processo de oxidação de substratos. Esse composto se faz presente em diferentes concentrações nos alimentos e é facilmente encontrado nos frutos cítricos como as laranjas. A presença desses compostos é requerida principalmente nas indústrias alimentícias, químicas, farmacêuticas e cosméticas. A presença de antioxidantes é um fator importante nas características do extrato da casca e do suco de laranja Lima, pois estudos mostram que essa substância é capaz de reduzir metais a óxidos e conseqüentemente sintetizar as NPS (SINGH *et al.*, 2020; VANLALVENI *et al.*, 2021).

Para identificar a capacidade antioxidante do extrato da casca e do suco de laranja foi utilizado o método do radical de eliminação DPPH (2,2-difenil-2-picrilhidrazil) descrita por BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, (1995).

A análise foi realizada a partir da mistura contendo 50 µL da amostra com 1,95 mL da solução metanol contendo DPPH (0,06 mM), que foi mantida em ambiente escuro durante 30 min a 25°C. Utilizando o espectro UV-Vis foi realizada a leitura de absorvância da solução no comprimento de onda de 515 nm. A concentração de DPPH presente foi calculada a partir da curva de calibração e a capacidade antioxidante das amostras foi expressa pela atividade antirradical necessária para eliminar o radical DPPH em 50% (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995).

O método utilizado para medir a atividade antioxidante do extrato da casca e do suco de laranja foi baseado na oxidação do ABTS (2,2'-Azinobis (3-Etilbenzotiazolina-6-Ácido Sulfônico)), conforme descrito por RE (1999). A oxidação do ABTS com persulfato de potássio gera radicais com cátions (ABTS•+) que são reduzidos na presença de antioxidantes doadores de hidrogênio e sua influência é utilizada para determinar a atividade antioxidante presente em alimentos.

Inicialmente foi realizada a diluição do ABTS em tampão acetato de sódio (20 mM, pH 4,5) até concentração de 7 mM e acrescido de 176 µL de persulfato de potássio 140 mM em tampão acetato de sódio (20 mM, pH 4,5). A solução foi mantida em ambiente escuro no período entre 12 e 16 horas com temperatura de 25°C que formará radicais de cátions de (ABTS•+).

A porcentagem de inibição do antioxidante foi mensurada pela absorbância em 734 nm espectrômetro UV-Vis (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Os resultados foram obtidos a partir do gráfico em função da concentração de antioxidantes e de Trolox para os dados de referência padrão (RE, 1999).

A capacidade de redução férrica do plasma (FRAP) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Benzie e Strain (1996). A absorbância foi lida no comprimento de onda de 593 nm e os resultados foram obtidos a partir da curva de calibração contendo diferentes concentrações de solução de Trolox (2,0 – 27,0  $\mu\text{molL}^{-1}$ ). A capacidade de redução foi expressa em mg de Trolox que equivale a 100 g da amostra.

#### 3.4.2 Flavonoides totais

Para identificar os flavonoides totais presentes no extrato da casca e suco de laranja foi empregada a metodologia de ARRIOLA *et al.*, (2014). Inicialmente 0,6 g da amostra foram misturadas em 500  $\mu\text{L}$  do extrato metanoico com 150  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaNO}_2$  a 5%. Após 5 min foram adicionadas a essa mistura 150  $\mu\text{L}$  de 10%  $\text{AlCl}_3$  e depois de 6 min foram acrescentados 1 mL de  $\text{NaOH}$  (1 M). A absorbância foi analisada no comprimento de onda de 425 nm em espectrômetro UV-Vis (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Os resultados foram expressos em mg de catequina por g a partir da curva de calibração.

#### 3.4.3 Teor de compostos fenólicos (Folin-Ciocalteu)

A identificação do teor de fenólicos totais no extrato da casca e suco de laranja foi obtida a partir da adaptação do método de Folin Ciocalteu (WATERHOUSE, 2003; SANTANA NETO *et al.*, 2022). Inicialmente a análise foi realizada pela incubação, durante 5 min, da mistura de duas substâncias: 50  $\mu\text{L}$  da amostra diluída em 1.950  $\mu\text{L}$  de água destilada com 150  $\mu\text{L}$  da solução de Folin Ciocalteu (2 M). Posteriormente foi adicionado a essa mistura 350  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 20% e a solução foi agitada e incubada em banho maria à temperatura de 40°C durante 30 min.

A substância resultante desse processo foi medida no espectrômetro UV-Vis (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer) no comprimento de onda de 765

nm. A partir da curva padrão de ácido gálico (GAE) foi possível realizar os cálculos e expressar os resultados em mg de GAE por grama de amostra.

#### 3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de RMN foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná no Centro Politécnico localizado em Curitiba. A partir dessa análise pode-se observar, qualitativamente, a presença de compostos presentes no extrato e suco de laranja lima. 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 (D<sub>2</sub>O) contendo ácido trimetilsilil propiônico (TMSP).

### 3.5 RENDIMENTO MÁSSICO DAS NPS

O rendimento mássico médio das NPS produzidas quando utilizado 3g do metal e 40 mL de suco ou extrato da casca da laranja Lima pode ser obtido pela equação (11).

$$Rendimento (\%) = \left( \frac{\sum_{i=1}^n Nps}{\sum_{i=1}^n Metal} \right) \times 100 \quad (11)$$

Em que:

$\Sigma$ : somatória dos valores;

i: índice de somatória;

n: limite superior de somatória;

Nps: Valor mássico das Nps produzidas;

Metal: O valor mássico do metal utilizado.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

As técnicas que foram utilizadas para a caracterização dos fotocatalisadores nanoestruturados são as seguintes:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao detector de energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), a fim de, verificar a morfologia do material;
- Difração de raio X (DRX), a fim de, verificar as propriedades cristalinas ou amorfas do produto;
- Determinação da área superficial por (BET);
- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a fim de, verificar a presença de possíveis compostos na superfície de nanopartículas;
- Espectroscopia Raman (ER), com o objetivo de verificar a formação de fases das nanopartículas;
- Análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria de varredura diferencial (DSC), a fim de, verificar o comportamento térmico;
- Ponto de carga zero (PCZ), com o objetivo de compreender o comportamento adsorptivo das nanopartículas quando inserida em soluções com diferentes pH's;
- Espectroscopia Uv-Vis, a fim de, verificar os picos de absorbância da solução do antibiótico.

#### 3.6.1 Análise de MEV/ EDS e MET

As características morfológicas e identificação de grupos funcionais na superfície das Nps foram obtidas através de análise MEV/EDS (HV: 15,0 kV, VEGA 3 TESCAN), TEM (JOEL, JEM 1200 EX-II).

Para a análise MEV acoplado ao EDS foi necessária a utilização de fitas metálicas de cobre para a fixação da amostra em pó.

Na análise MET a amostra em pó foi diluída em água deionizada e passou por um processo de homogeneização utilizando ultrassom durante 10 min. A realização da análise consistiu em gotejar uma gota da amostra tratada sobre um filme de carbono presente na grade do equipamento.

### 3.6.2 Análise de DRX

As análises de DRX (Rigaku Ultima IV, 40 kV, 20 mA, utilizando alvo de Cu, em temperatura ambiente, na faixa de  $2\theta = 2-50^\circ\text{C}$ ,  $0,05^\circ\text{C/s}$ ) foi realizada para verificar a cristalinidade das Nps. A análise de DRX foi realizada com a amostra em pó, obtida através do processo de secagem das NPS durante 1h ( $60^\circ\text{C}$ ) na estufa de convecção forçada e maceradas no almofariz.

Para verificar o valor aproximado dos cristalitos das partículas das Nps, foi aplicada a Equação de Scherrer (GAO *et al.*, 2013) mostrada na equação (12). A equação utiliza o diâmetro dos cristais submicrométricos correlacionado com a largura total na metade do máximo (FWHM) de cada pico de difração.

$$d = \frac{K \lambda}{\cos \theta \text{FWHM}} \quad (12)$$

Em que:

d: diâmetro estimado dos domínios cristalinos;

K: Constante de Scherrer, (0,9, estrutura cúbica);

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X (0,154 nm, radiação Cu-K $\alpha$ );

FWHM: alargamento da linha na metade da intensidade máxima;

$\Theta$ : Ângulo de Bragg ( $2\theta$ ).

### 3.6.3 Análise da Área Superficial (BET)

Para a análise de BET (St 2 em NOVA 600, número de série 1050030634) as amostras passaram por um pré-tratamento em que foram aquecidas à  $60^\circ\text{C}$  com taxa de rampa de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  durante 180 min. A determinação da área superficial foi obtida a partir da isoterma de sorção de nitrogênio na adsorção e dessorção de Nps à temperatura de 77K.

### 3.6.4 Análise de FTIR

Na análise FTIR (PerkinElmer Frontier espectrofotômetro - Spectrum versão 10.4.2) 60 varreduras consecutivas e resolução de 4 cm na faixa de 500–4000, o

brometo de potássio (Kbr) foi adicionado as amostras em pó para a produção das pastilhas. As pastilhas que são inseridas no equipamento para leitura e geração do espectro são obtidas por uma compressão de 10 ton.

### 3.6.5 Espectroscopia Raman (ER)

A espectroscopia Raman (WITEC, ALPHA 300 R em 21 °C, pressão atmosférica e laser verde de 532 nm) foi realizada para verificar os compostos presentes nas Nps.

### 3.6.6 Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A análise TGA (PerkinElmer, TGA 4000, V1.04 Pyres 6, número de série 000052009) foi realizada para verificar o comportamento térmico em temperaturas variando de 30 a 700°C a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>. A análise DSC (DSC8500 Build 4, número de série 534N0033002) foi realizada para verificar o comportamento térmico em temperaturas variando de 20 a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>.

As análises de TGA/ DSC foram realizadas com a amostra em pó, obtida através do processo de secagem das NPS durante 1h (60°C) na estufa de convecção forçada e maceradas no almofariz.

### 3.6.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ pode ser descrito como sendo o valor em que o material adsorvente possui íons com potencial positivo e negativo iguais (carga neutra). A determinação desse ponto permite prever o comportamento de ionização de grupos funcionais da superfície das partículas adsorventes. Segundo Freitas, Câmara e Freire (2015) a remoção de materiais aniônicos de soluções líquidas possui maior eficácia quando utilizado adsorventes com PCZ maior que o pH da solução em que ela esteja inserida e os materiais catiônicos são facilmente removidos de soluções que possuem pH acima do PCZ dos adsorventes. Quando os adsorventes entram em contato com soluções líquidas em que o pH é menor que o PCZ, a superfície desse material é carregada positivamente com íons H<sup>+</sup> e, a fim de balancear as cargas



superficiais, o material adsorve mais materiais aniônicos. O contrário acontece quando o sólido entra em contato com líquidos que possuem pH mais elevado que o PCZ: a superfície é carregada negativamente com íons  $\text{OH}^-$  e, a fim de balancear as cargas, o material adsorve mais cátions.

A determinação do PCZ das nanopartículas foi obtida a partir da adaptação da metodologia descrita por Freitas, Câmara e Freire (2015) conhecida pelo “experimento dos 11 pontos” que consiste em adicionar o adsorvente, em 11 soluções com pH diferentes, a fim de verificar o pH em que as partículas possuem carga neutra (PCZ).

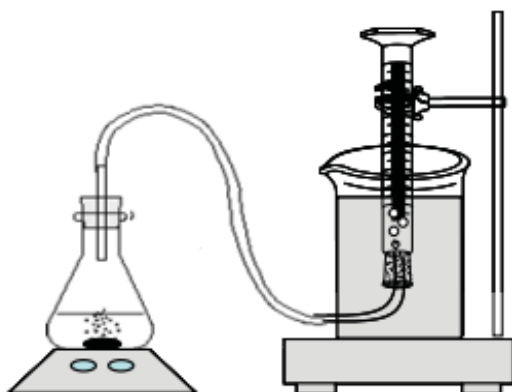
As nanopartículas produzidas são, neste caso, o material adsorvente. As soluções de pH foram produzidas a partir de duas soluções: a primeira solução é obtida pela adição de 8,1 mL de HCl P.A. em um balão volumétrico de 1L posteriormente completada com água destilada o que resulta em uma solução de pH 1 e por meio dela é possível realizar diluições para a obtenção de soluções de pH 2,3,4,5 e 6. A segunda solução base é preparada pela adição de NaOH adicionando 0,4 g de NaOH em um balão volumétrico de 1 L e completando-o com água destilada produzindo solução de pH 12,0 que resultarão por meio de diluições soluções de pH 8, 9, 10 e 11.

A partir de cada solução produzida foram preparadas misturas correspondentes contendo 50 mL da solução e 50 mg de nanopartículas, que foram preparadas anteriormente, totalizando 11 misturas de pH variando entre 1,0 e 12,0. As misturas foram submetidas sob agitação de 10 rpm durante 24 horas no equipamento banho Dubnoff com temperatura controlada à 25°C. Finalizado o processo utilizou-se um pHmetro de bancada para medir o pH final das soluções. O experimento foi realizado em duplicata para cada NPs produzida e a análise dos dados foi realizada por meio gráfico do pH inicial versus o pH final das soluções onde verifica-se o efeito tampão determinado por um intervalo em que o pH final se mantém constante, não havendo alteração dos valores. A partir da média aritmética dos dados presentes nesse intervalo encontramos o PCZ de cada partícula.

### 3.7 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA BASEADA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O sistema empregado para a avaliação de atividade catalítica das Nps de óxido de ferro foi realizado pela quantificação volumétrica de oxigênio ( $O_2$ ) formado a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), conforme metodologia de GUIMARÃES (2007). O experimento consistiu em interligar um sistema fechado, por uma tubulação, que percorre da solução a ser degradada a uma coluna d'água (proveniente da inversão de uma proveta) como mostrado na FIGURA 3.2. A mistura a ser degradada (2,0 mL de solução de  $H_2O_2$  a uma concentração de 50%, 5 mL de água destilada e 30 mg da nanopartícula de óxido de ferro) foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente. A quantificação volumétrica do oxigênio foi realizada pela diminuição do volume da água.

FIGURA 3.2 - ESQUEMA PROPOSTO PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



Fonte: GUIMARÃES, 2007.

### 3.8 ESPECTROSCÓPIA UV-VIS APLICADO AO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA

A espectroscopia UV-Vis foi empregada, a fim de, identificar os picos de maior absorção do fármaco. A partir dos picos de máxima absorção encontrados na varredura espectral (200 – 800 nm), conseguimos traçar a curva de calibração e avaliar, a partir dela, a remoção (adsorção) e degradação do antibiótico quando aplicado os POA's. A varredura espectral foi realizada na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  da tetraciclina e a curva de calibração variou de 1 a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados foram expressos graficamente em que se pode verificar a presença de dois picos de

máxima absorção (276 e 358 nm). A presença desses picos está relacionada a estrutura molecular da tetraciclina.

A fim de obter resultados mais eficientes na análise do comportamento experimental para os processos de adsorção, reação de Fenton e fotocatalise, todos os ensaios foram realizados em ambos os comprimentos de onda (276 e 358 nm). Os gráficos referentes a essa etapa estão apresentados nos anexos deste trabalho.

### 3.9 ADSORÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS

A fim de identificar a capacidade adsorptiva dos nanomateriais produzidos, foram realizados ensaios experimentais de adsorção com concentração 0,4 g L<sup>-1</sup> de Nps, 50 mg L<sup>-1</sup> do antibiótico e pH da solução igual a 5,0. A partir desses resultados foram traçadas as curvas de cinética e as isotermas foram realizadas variando a concentração do antibiótico (10 – 250 mg L<sup>-1</sup>).

Em um Erlenmeyer (250 mL) foram adicionados a 0,01 g de Nps, 25 mL do antibiótico na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, e quando necessário, realizado o ajuste de pH com ácido clorídrico (HCl). A solução foi agitada a 150 rpm numa incubadora com agitação tipo Shaker (modelo Orbital Ethik 430/RDBP) com temperatura controlada de 25°C. Posteriormente, a solução foi centrifugada (modelo Prevasc DSC-16 RVT) a 30.000 rpm em 15 min e filtrada em filtro de papel.

O cálculo para obter a porcentagem de remoção do antibiótico pode ser obtido a partir da equação (13).

$$\text{Remoção da tetraciclina (\%)} = \frac{(C_{Tetraciclina}^i - C_{Tetraciclina}^f)}{C_{Tetraciclina}^i} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

$C_{Tetraciclina}^i$ : concentração inicial da tetraciclina (mg L<sup>-1</sup>);

$C_{Tetraciclina}^f$ : concentração final da tetraciclina no tempo especificado (mg L<sup>-1</sup>).

A quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>) de tetraciclina por unidade de massa de Nps no momento t (min) pode ser estimada a partir de equação (14).

$$q_{eq} = \frac{(C_{Tetraciclina}^i - C_{Tetraciclina}^f) \times V}{m} \quad (14)$$

Em que:

$q_{eq}$ : A quantidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de tetraciclina por unidade de massa de Nps;

$C_{Tetraciclina}^i$ : concentração inicial da tetraciclina ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_{Tetraciclina}^f$ : concentração final da tetraciclina no tempo especificado ( $\text{mg L}^{-1}$ );

V: volume da solução (L);

m: massa de Nps (mg).

A partir dos dados obtidos pelos experimentos de adsorção é possível encontrar o melhor modelo cinético e isotérmico da remoção da tetraciclina utilizando as Nps de óxido de ferro e titânio.

Os modelos cinéticos de adsorção estudados foram o pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e o modelo de difusão de Weber e Morris.

A equação correspondente ao modelo de pseudoprimeira ordem é dada pela equação (15). Este modelo obteve melhor ajuste com base no  $R^2$  para o processo de adsorção utilizando as Nps de óxido de ferro.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

Em que:

$K_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo (t), respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Integrando a equação (15) obtemos a equação (16).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (16)$$

A equação correspondente ao modelo de pseudosegunda ordem é dada pela equação (17). Este modelo obteve melhor ajuste com base no  $R^2$  para o processo de adsorção utilizando as Nps de óxido de titânio.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Em que:

$K_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo ( $t$ ), respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Integrando a equação (17) obtemos a equação (18).

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + K_2 t \quad (18)$$

Os valores de  $q_e$  e  $K_2$  podem ser obtidos através da interseção e da inclinação da curva apresentada no gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$ .

Os modelos isotérmicos estudados neste trabalho foram os modelos de Langmuir, Toth, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson.

O modelo isotérmico de Toth pode ser calculado pela equação (19). Este modelo obteve melhor ajuste de acordo com o  $R^2$  para todas as Nps.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \times C_e}{(1/K_T + C_e^{n_T})^{1/n_T}} \quad (19)$$

Em que:

$C_e$ : concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$q_e$ : quantidade de fármaco adsorvido ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$q_{\text{máx}}$ : capacidade de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$n_T$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_T$ : constante de capacidade de adsorção de Toth.

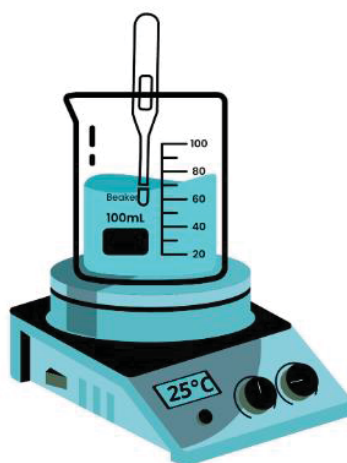
### 3.10 PROCESSO FENTON UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS

O estudo da degradação do antibiótico tetraciclina pela reação de Fenton utilizando os nanocatalisadores de óxido de ferro foi realizada em diferentes

concentrações iniciais do antibiótico ( $10 - 50 \text{ mg L}^{-1}$ ), da Nps ( $0,1 - 1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), variando o pH da solução ( $2,5 - 10,0$ ) e sem alterar a adição de  $2 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%. O processo foi realizado a partir da adaptação da metodologia descrita por Dantas, (2005) em um Becker sob agitação constante, temperatura controlada de  $25^\circ\text{C}$  e durante o período de 150 min. A quantificação de degradação foi realizada a partir da leitura espectral de alíquotas da solução em tempos variados ao decorrer de 150 min e da aplicação da equação (13). O esquema experimental é apresentado na FIGURA 3.4.

Ao final do processo, a solução foi neutralizada para que ocorra a coagulação das partículas presente na solução e posteriormente a sua decantação, obtendo como produto da solução, uma fase líquida tratada e uma fase sólida decantada.

### 3.3 – ESQUEMA EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE FENTON



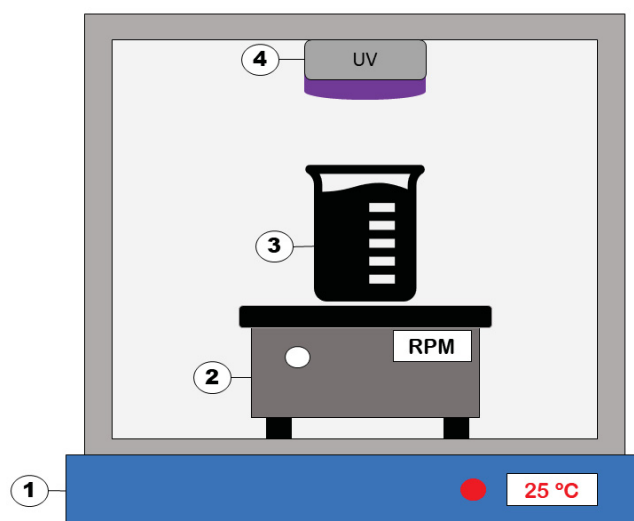
Fonte: O autor, (2023).

### 3.11 FOTOCATÁLISE UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS

A fotocatalise foi realizada a partir da adaptação da metodologia de Pirshebi, Hoassaini e Janhani (2020) que utilizam a luz UV como fonte de energia para excitar o material semiconductor, nesse caso as Nps de óxido de ferro e titânio. O esquema experimental consistiu em manter um reator sob incidência da luz UV (model EA-160, Spectroline, New York, USA), 115 V, 60 Hz, 20 A e 365 nm). A lâmpada UV foi inserida em um ambiente fechado com temperatura controlada de  $25^\circ\text{C}$  e posicionada centralizada de forma a irradiar a maior porção superficial do reator, como mostra a FIGURA 3.5.

As concentrações iniciais sofreram variações quanto a concentração da Nps ( $0,4 - 2,0 \text{ g L}^{-1}$ ), pH da solução ( $2,5 - 10,0$ ). A concentração do antibiótico não sofreu alteração ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). A quantificação da degradação da tetraciclina foi realizada a partir da leitura espectral de alíquotas da solução em tempos variados ao decorrer de 150 min e da aplicação da equação (13).

FIGURA 3.4 - ESQUEMA EMPREGADO PARA A REALIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE - (1) EQUIPAMENTO DE INOX COM TEMPERATURA CONTROLADA; (2) AGITADOR MAGNÉTICO; (3) REATOR DE BOROSSILICATO; (4) LUZ ULTRAVIOLETA.



Fonte: RAMOS et al., 2023).

## 4. RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA CASCA E SUCO DA LARANJA

#### 4.1.1 Atividade antioxidante

Capazes de reduzir metais a óxidos, os antioxidantes são substâncias importantes na formação de nanopartículas. A TABELA 4.1 mostra a atividade antioxidante do suco e do extrato da casca de laranja Lima. A atividade antioxidante pelo método de FRAP e o teor de flavonoides apresentaram maiores concentrações no extrato da casca da laranja enquanto os antioxidantes pelos métodos de DPPH, ABTS e o teor de fenólicos apresentaram maiores concentrações no suco da laranja. Os resultados possuem teores superiores, porém, semelhantes aos valores encontrados em outros estudos (ALEGRE, 2015; PASSOS, 2019; MELO *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2021).

Para o método de DPPH a porcentagem de inibição encontrada da capacidade antioxidante do suco encontrado foi de cerca de 41%, ou seja, superior ao valor encontrado para o extrato da casca que foi de 28%. No entanto, este valor foi inferior ao encontrado por Couto e Canniatti-Brazaca (2010) que foram cerca de 66% para a laranja Lima. A diferença dos valores encontrados pode estar relacionada às características de plantio do fruto.

TABELA 4.1 - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA

MÉTODOS	EXTRATO DA CASCA	Desvio Padrão	SUCO	Desvio Padrão
DPPH	10,07 $\mu\text{mol ET/ g}$ amostra	$\pm 0,17$	13,99 $\mu\text{mol ET/ g}$ amostra	$\pm 0,30$
ABTS	19,20 $\mu\text{mol ET/ g}$ amostra	$\pm 0,39$	21,28 $\mu\text{mol ET/ g}$ amostra	$\pm 0,40$
FRAP	561,50 $\mu\text{mol ET/ g}$ amostra	$\pm 0,02$	504,80 $\mu\text{mol ET/ g}$ amostra	$\pm 0,02$
FLAVONÓIDES	1,97 mg CE/ g amostra	$\pm 0,23$	1,13 mg CE/ g amostra	$\pm 0,05$
FENÓLICOS	0,58 mg GAE/ g amostras	$\pm 0,17$	0,63 mg GAE/ g amostra	$\pm 0,05$

Fonte: O autor, (2023).



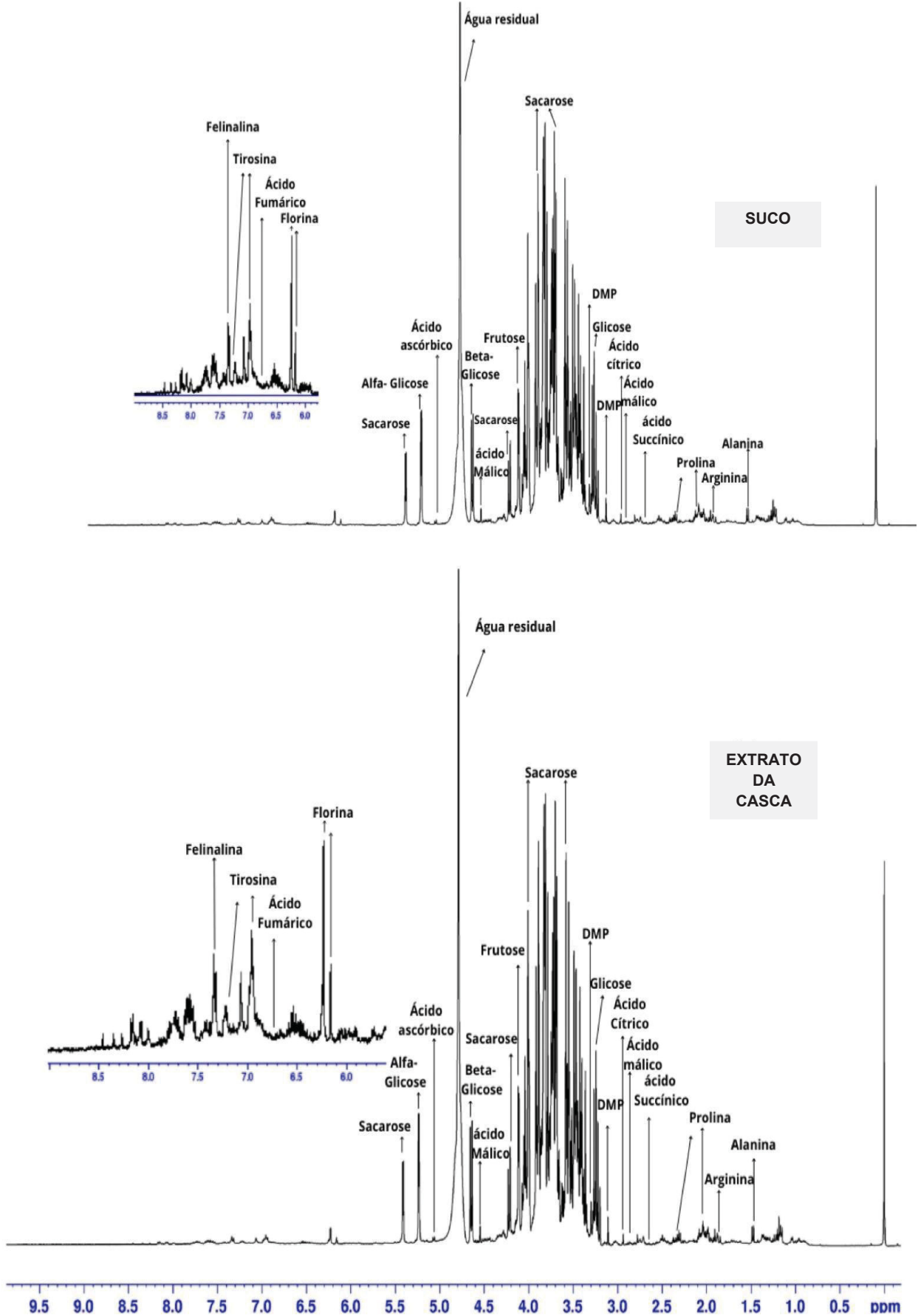
Alguns dos compostos antioxidantes que contribuíram para esses valores foram identificados pela análise de RMN, como mostra a FIGURA 4.1.

#### 4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A FIGURA 4.1 mostra os espectros RMN do extrato da casca e do suco de laranja Lima. Analisando de forma qualitativa (LIN *et al.*, 2021; OLIVEIRA, 2017; WILHELM, 2021), percebe-se que as amostras apresentaram espectros semelhantes para o suco e o extrato da casca da laranja Lima. A diferença maior é observada na faixa de deslocamento químico entre 6,0 e 9,0 em que aparece picos maiores relacionados aos aromáticos presentes no extrato da casca. Entretanto não foi possível realizar a identificação de todos os compostos que fazem parte das amostras.

Os compostos identificados na Figura 4.1 estão apresentados na TABELA 4.2. Podemos dividir o espectro em 3 grandes regiões de acordo com o deslocamento químico e os principais grupos de compostos presentes na região. A primeira região compreende o deslocamento de 0,5 a 3,0 ppm com predominância do grupo alifático (aminoácidos, álcoois e ácidos orgânicos) presente em baixos teores. A segunda região varia de 3,0 a 5,5 ppm e tem os açúcares (sacarose, frutose, glicose) como predominantes em maior quantidade. A terceira e última região compreende os aromáticos (fenilalanina, florina, tirosina) que possuem deslocamento químico entre 5,5 e 10 ppm (LIN *et al.*, 2021). Esses compostos orgânicos são responsáveis pelo capeamento, estabilidade térmica, porosidade e tamanhos das Nps produzidas, podendo essas quando alteradas, apresentarem características diferentes ao material (ABDELGHANY *et al.*, 2017).

FIGURA 4.1 – ESPECTROS RMN DO EXTRATO DA CASCA E DO SUCO DA LARANJA LIMA



Fonte: O autor, (2023).

TABELA 4.2 - COMPOSTOS PRESENTE NO EXTRATO DA CASCA E SUCO DA LARANJA LIMA

<b>Componentes</b>	<b>Deslocamento químico (ppm)</b>	<b>Multiplicidade</b>
Alanina	1,48	d
Prolina	2,10; 2,35	m
Arginina	1,90	m
Ácido Succínico	2,65	s
Ácido Cítrico	2,95	d
Ácido Málico	2,89; 4,54	dd
Dimetilprolina (DPM)	3,09; 3,24	s
Ácido ascórbico	4,93	d
Frutose	4,09; 4,11	m
Beta- glicose	4,63	d
Sacarose	3,7; 3,9; 4,20; 5,40	t; t; d; d
Alfa-glicose	5,22	d
Ácido fumárico	6,74	s
Fenilalanina	7,45	m
Tirosina	7,20	m
Florina	6,15; 6,21	m

s-símpleto, d-duplete, dd-duplo duplete, t-triplete; q-quarteto, m-múltiplo.

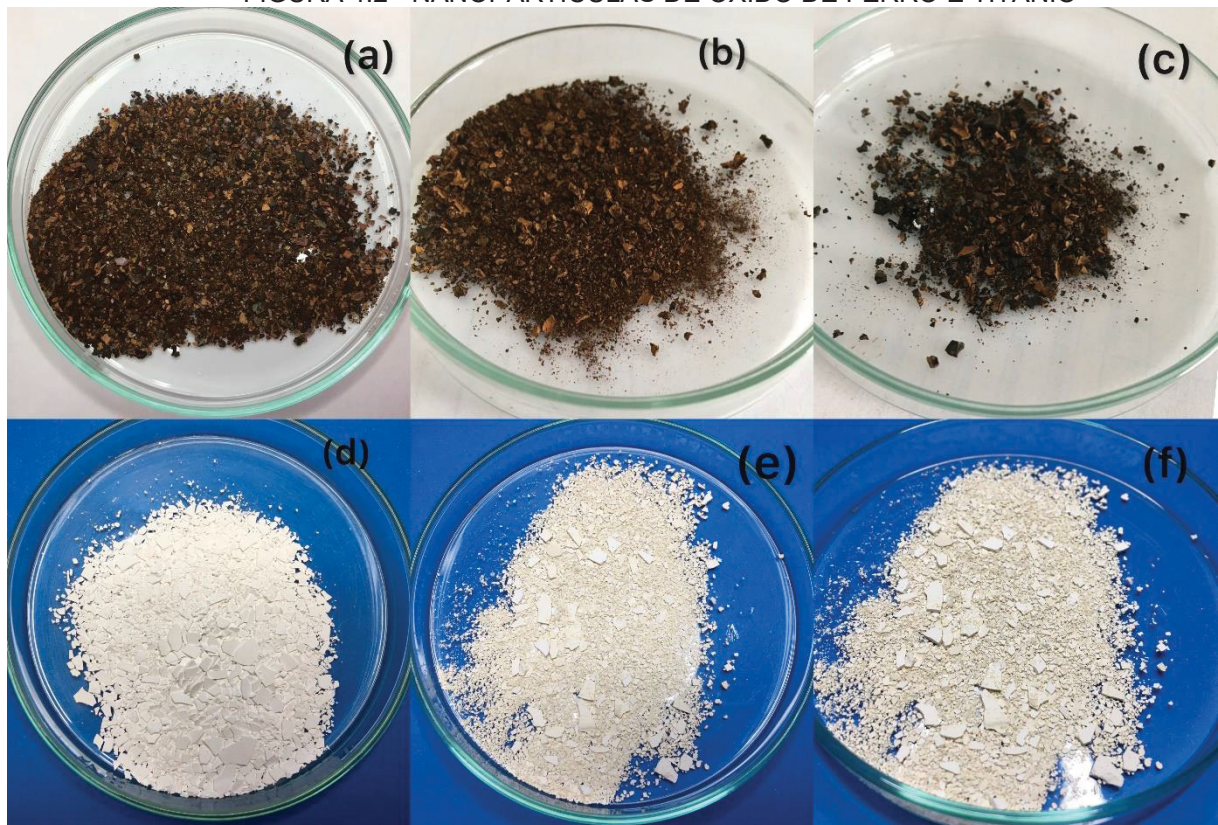
Fonte: O autor, (2023).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

### 4.2.1 Síntese verde de catalisadores nanoestruturados

A observação de precipitado precipitação ocasionado pela alcalinização da solução ocorrida no processo de obtenção das Nps é o primeiro indício da formação dos nanoestruturados. A FIGURA 4.2 mostra consecutivamente as nanopartículas de óxido de ferro e titânio produzidas com água (a,d), com o extrato da casca (b,e) e com o suco (c,f) da laranja Lima.

FIGURA 4.2 - NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO



Nps produzidas com óxido de ferro (a; b; c); Nps produzidas com óxido de titânio (d; e; f);

Fonte: O autor, (2023).

Por meio da análise visual da FIGURA 4.4 verificamos que as Nps apresentaram coloração semelhante e característico do óxido de ferro e titânio com pequenas alterações de intensidade de cor que variaram de acordo com o material utilizado. As NPS produzidas com o suco possuem coloração mais escura que as produzidas com o extrato da casca e a produzida somente com a água. Essa pigmentação é causada, principalmente, pela diferença de concentração de açúcares (picos de intensidade), e da diferença de compostos presentes nas amostras como mostrado no espectro de RMN (FIGURA 4.3). A formação de pequenos aglomerados gerados pela nucleação das partículas menores a maiores também podem ser identificadas após a secagem das NPS, entretanto, a eficiência do capeamento das nanopartículas, a estabilização térmica e a demais características só podem ser comprovadas pelas demais análises de caracterização.

#### 4. 2.2 Rendimento das Nps

Os dados de rendimento das Nps de óxido de ferro e titânio apresentados na TABELA 4.3 foram obtidos a partir da equação (11) e calculados com base em 10 amostras de bateladas independentes para cada tipo de Nps produzida.

A perda de massa do metal no processo de síntese verde é relacionada a quantidade mássica que fica retida no filtro de papel, no recipiente de secagem e a perda de umidade quando realizado a etapa de secagem.

Os melhores rendimentos foram encontrados na produção de Nps de titânio e quando produzidas com o suco de laranja. Esses resultados estão relacionados a maior concentração de açúcares presentes na amostra, como foi verificado no espectro de RMN. Os açúcares presentes nos materiais orgânicos quando submetidos a temperaturas de 70 a 80°C em longos períodos podem realizar a inversão da sacarose produzindo o açúcar invertido (PODADEIRA, 2007). A coloração mais escura das Nps produzidas com o suco é um indício da inversão da sacarose e esse processo pode auxiliar na nucleação das Nps favorecendo a sua retirada da superfície de secagem.

TABELA 4.3 – RENDIMENTO DAS NPS PRODUZIDAS

<b>Metal</b>	<b>Produto</b>	<b>Valor médio de Rendimento (%)</b>
Ferro	Suco	55,23±0,01
Ferro	Extrato da casca	42,45±0,03
Titânio	Suco	89,37±0,02
Titânio	Extrato da Casca	80,59±0,02

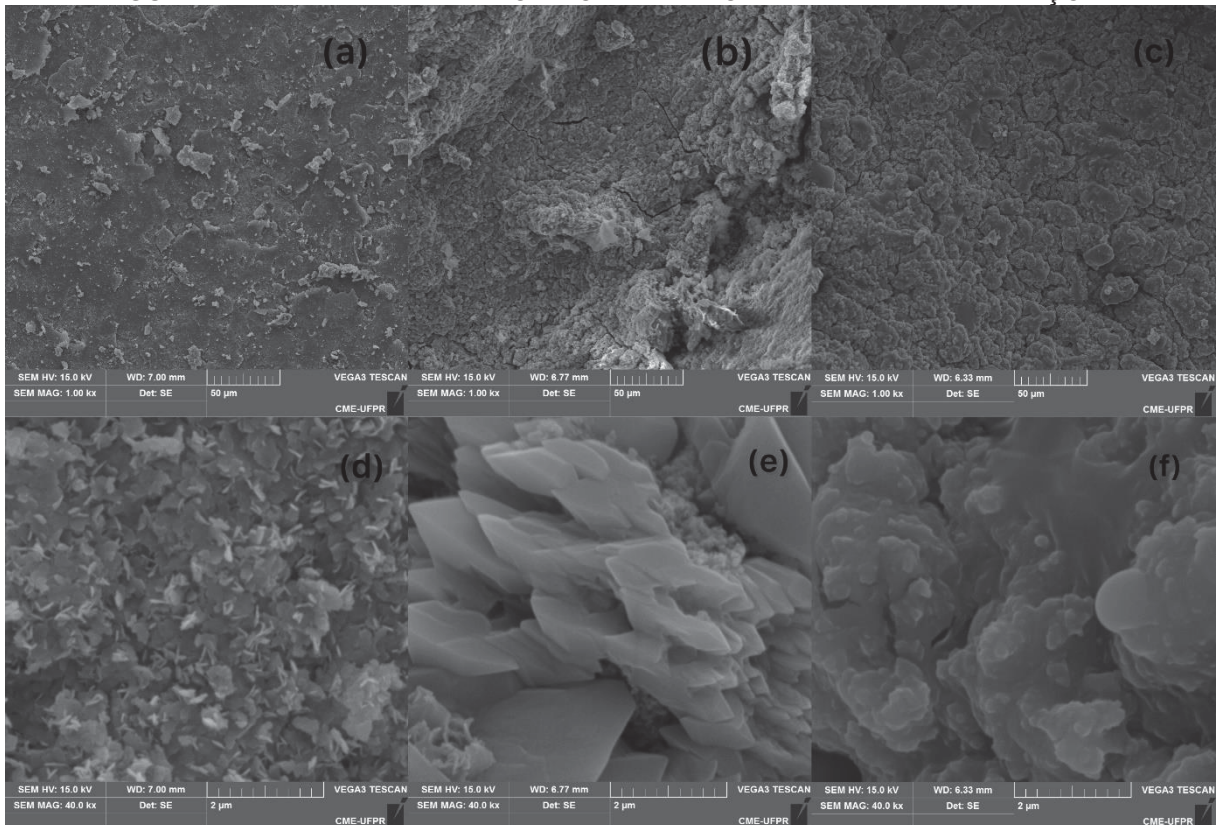
Fonte: O autor, (2023).

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas pelo MEV (FIGURA 4.3) mostram as Nps de óxido de ferro em 2 tipos de expansões consecutivas (1 kx e 40 kx) para cada material utilizado. As nanopartículas (a; d) produzidas com água apresentaram uma superfície lisa, mais uniforme e característica do sulfato de ferro sem uma estrutura definida. As Nps (b; e) produzidas com o extrato da casca da laranja apresentaram camadas folhosas características do ferro na fase hematita, além de apresentar partículas sem morfologia definida resultante da presença de outros arranjos

característicos das fases de ferro. Diferentemente as Nps produzidas com o suco da laranja (c; f) apresentaram maior rugosidade e estrutura cúbica (VLADÁR; HODOROABA, 2020). As diferenças encontradas na análise de MEV quanto a morfologia comprova que os biocompostos presentes em cada material utilizado são responsáveis pelo capeamento, estrutura e formação das Nps de óxido de ferro.

FIGURA 4.4 – MEV DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO EM DIFERENTES EXPAÇÕES



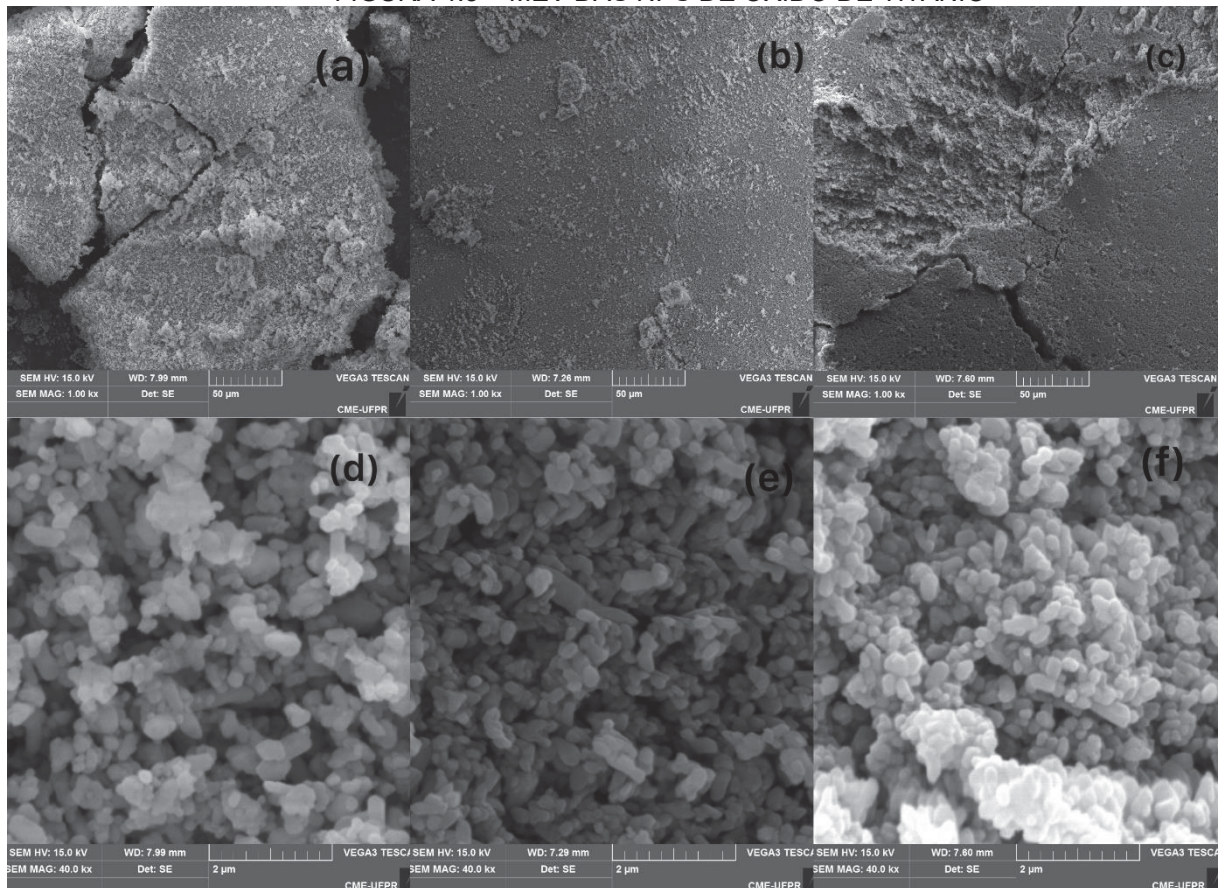
(a; d) produzidas com água; (b; e) produzidas com o extrato da casca da laranja; (c; f) produzidas com o suco da laranja.

Fonte: O autor, (2023).

A importância dos biocompostos na formação e característica das Nps podem ser observadas também na FIGURA 4.4, referente a análise de MEV em diferentes expansões (1 kx e 40 kx) para as Nps produzidas com o óxido de titânio. As Nps produzidas com água (a; d) apresentaram uma superfície com mais rachaduras, isso porque a característica do titânio é de um material com baixa densidade, facilmente solubilizado em água e de difícil aglomeração. Entretanto, quando o titânio é associado a outros compostos, como o material orgânico na produção de Nps, esses compostos poderão propiciar a sua aglomeração. Enquanto a morfologia das Nps produzidas, todas apresentaram característica de bastões monoclinicos

característico do titânio. As Nps (b; d) produzidas com o extrato da casca da laranja obtiveram um melhor resultado superficial de capeamento com estruturas mais definida quando comparado com as Nps (e; f) produzidas com o suco da laranja, essas informações também podem ser confirmadas pela análise de DRX.

FIGURA 4.3 – MEV DAS NPS DE ÓXIDO DE TITÂNIO



(a; d) produzidas com água; (b; e) produzidas com o extrato da casca da laranja; (c; f) produzidas com o suco da laranja.

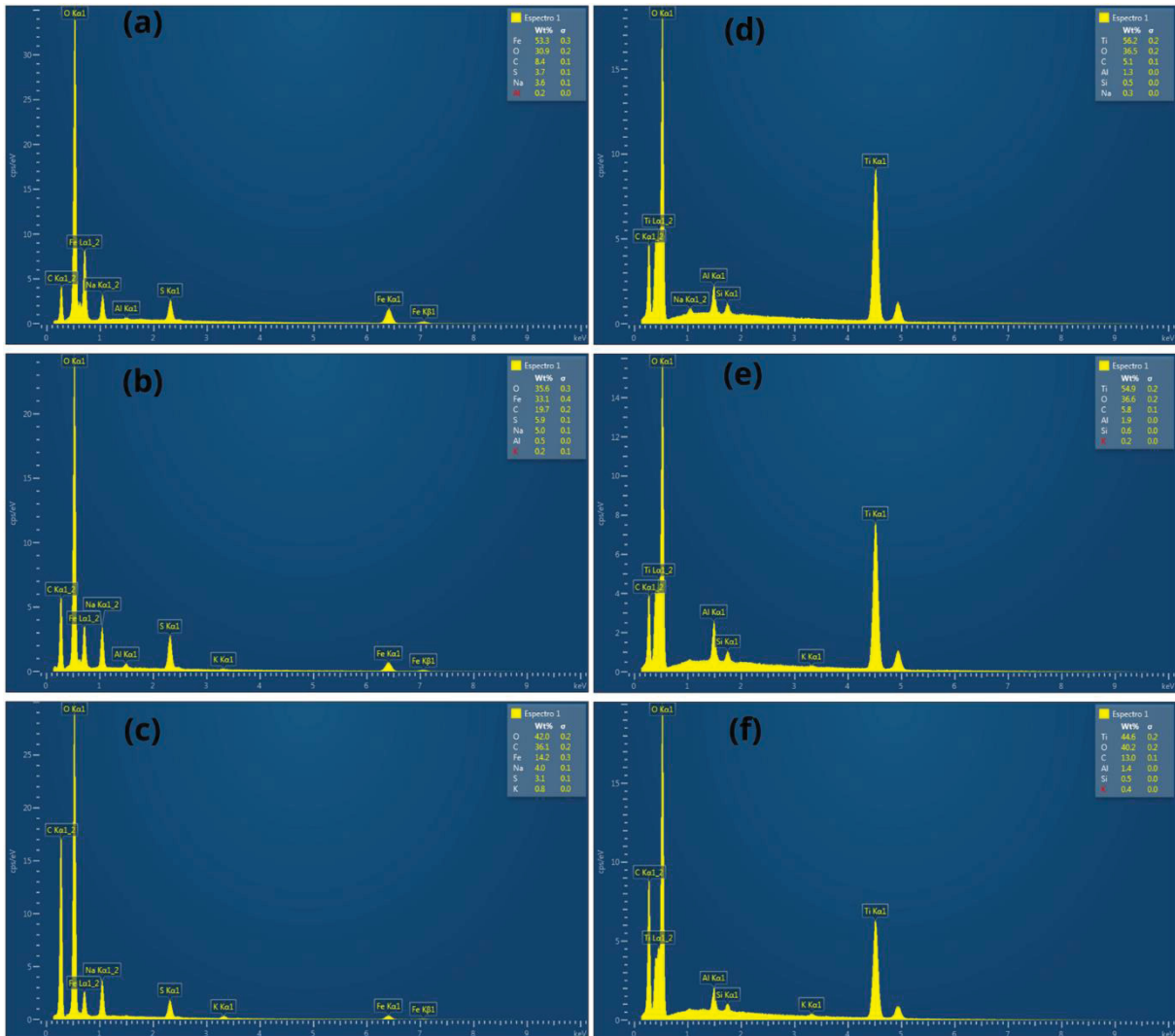
Fonte: O autor, (2023).

#### 4.2.4 Espectro de energia dispersiva de raio x (EDS)

A FIGURA 4.5 mostra os espectros de EDS para as Nps de óxido de ferro (a; b; c) e titânio (d; e; f) produzidas com água (a; d), com o extrato da casca (b; e) e com o suco de laranja Lima (c; f). Em todos os espectros obtidos consta como os principais elementos químicos das Nps, o metal utilizado (ferro ou titânio), o oxigênio (comprovando a formação de óxidos) e o carbono (referente aos compostos orgânicos). Outros compostos também são verificados em menor quantidade, esses podem ser associados as impurezas contidas nas amostras e a baixa temperatura

de secagem utilizada para a produção das Nps impregnando os poros do material. Esses elementos também podem ser associados ao baixo valor de área superficial encontrado para as nanopartículas mostrado na TABELA 4.5.

FIGURA 4.5– EDS DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO



Nps de óxido de ferro (a; b; c) e titânio (d; e; f) produzidas com água (a; d), com o extrato da casca (b; e) e com o suco de laranja Lima (c; f).

Fonte: O autor, (2023).

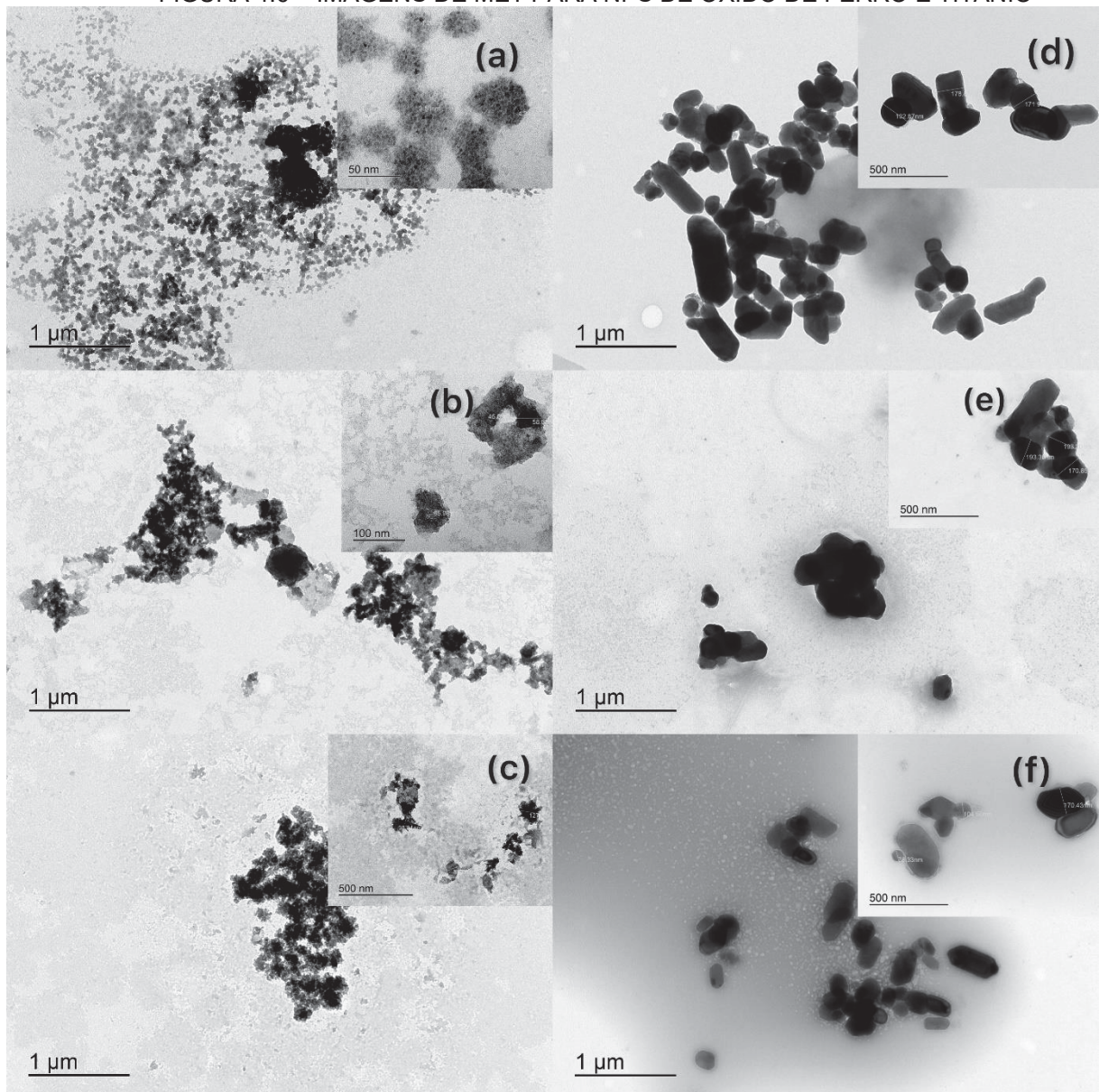
#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A FIGURA 4.6 é referente as imagens obtidas pela análise de MET em diferentes expansões (500 nm – 1  $\mu$ m) para as Nps de óxido de ferro (a; b; c) e titânio (d; e; f) produzidas com água (a; d), com o extrato da casca (b; e) e com o suco de laranja Lima (c; f). Para as nanopartículas de óxido de ferro conseguimos



verificar tamanhos menores e morfologias distintas dos encontrados nas Nps de titânio. As Nps de titânio se apresentaram em formas tubulares dispersas e as de óxido de ferro conglomerados esféricos. Entretanto, quando comparados os resultados obtidos em relação ao material orgânico utilizado, conseguimos identificar uma semelhança entre elas. As Nps produzidas com o suco de laranja obtiveram tamanhos maiores variando de 20 – 200 nm, com maior quantidade de estruturas associadas. As Nps produzidas com a casca apresentam tamanhos variados de 10 – 130 nm e as Nps obtidas somente com água tamanhos de 1 – 80 nm com estruturas mais dispersas. A nucleação das Nps responsável pela obtenção dos tamanhos maiores de Nps podem ser influência também pelos biocompostos, como discutido na análise de MEV a partir da diferença dos compostos quantificados e identificados na TABELA 4.1 e 4.2.

FIGURA 4.6 – IMAGENS DE MET PARA NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO



Nps de óxido de ferro (a; b; c) e titânio (d; e; f) produzidas com água (a; d), com o extrato da casca (b; e) e com o suco de laranja Lima (c; f).

Fonte: O autor, (2023).

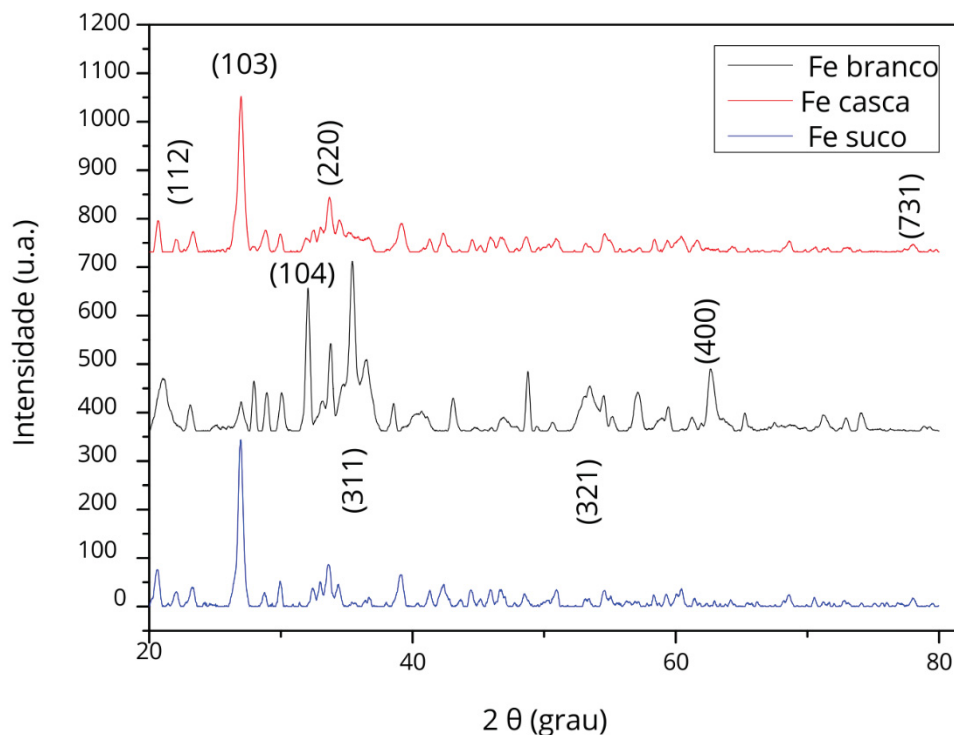
#### 4.2.6 Difração de raios-x (DRX)

O difratograma das Nps de óxido de ferro (FIGURA 4.7) mostra os principais planos de difração encontrados em  $2(\theta)$ , (112), (104), (103), (220), (311), (321), (400) e (731) correspondentes às reflexões  $20,66^\circ$ ,  $24,8^\circ$ ,  $26,96^\circ$ ,  $33,7^\circ$ ,  $37,42^\circ$ ,  $39,12^\circ$ ,  $61,62^\circ$  e  $78^\circ$ . Alguns picos se mostraram mais intensos para as Nps produzidas com água, mas todos os planos se fazem para todas as Nps. Os valores encontrados são característicos da magnetita, maguemita, hematita e do próprio óxido de ferro (DEMORTIÈRE *et al.* 2011; GOYA *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2015).

JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction. 5Standards*) Os cartões XRD são de magnetita: cartão JCPDS no. 75–1609, Maguemita: cartão JCPDS no. 39-1346; Hematita: cartão JCPDS no. 73-8432 e Óxido de Ferro: Cartão JCPDS no. 75–33. A magnetita também pode ser comprovada na análise MEV, dada a configuração de sua morfologia e a cor obtida nas Nps (Fig. 1).

A coloração das Nps (FIGURA 4.2) está diretamente relacionada à cor do metal. A cor das Nps de óxido de ferro pode ser facilmente relacionada aos óxidos encontrados nos espectros de DRX: magnetita (preto), maguemita (marrom-vermelho) e hematita (vermelho) (BRUCE *et al.*, 2004).

FIGURA 4.7 – DRX NPS ÓXIDO DE FERRO

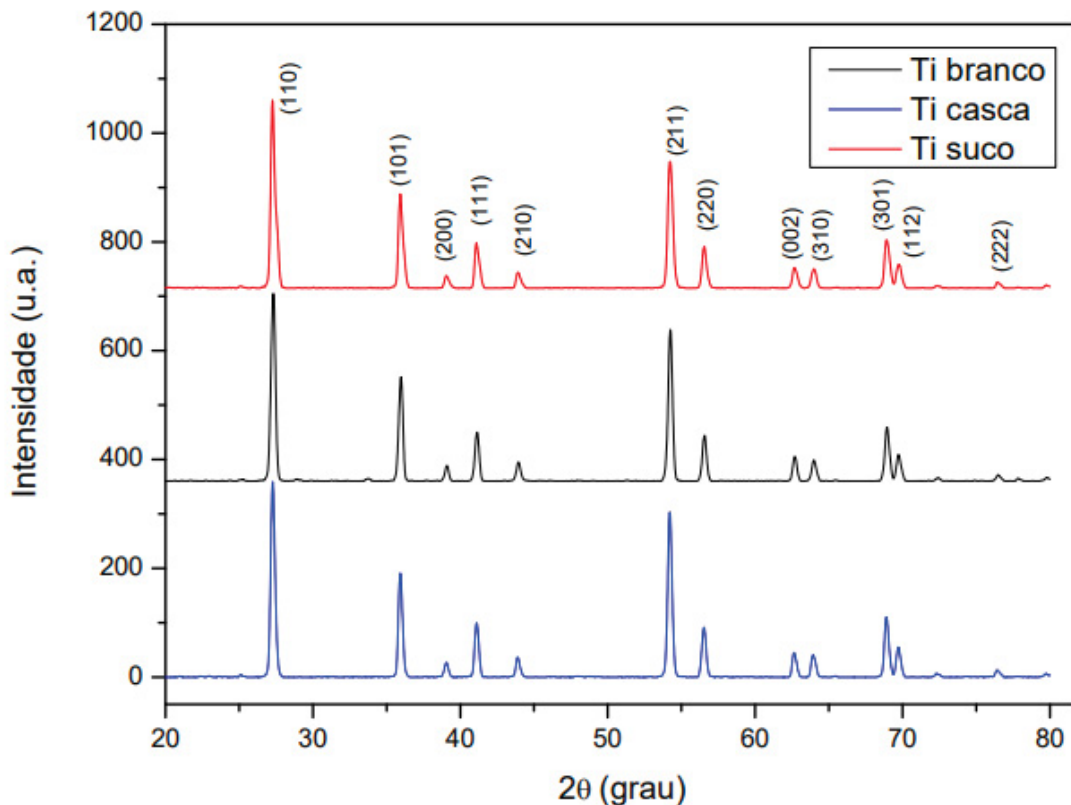


Fonte: O autor, (2023).

O difratograma obtido das Nps de óxido de titânio (FIGURA 4.8) mostra os principais planos de difração encontrados em  $2(\theta)$ , (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), (112) e (222) correspondentes às reflexões em 27,88°, 36,26°, 38,55°, 41,01°, 43,98°, 54,60°, 56,7°, 63,5°, 64°, 79,16°, 79,97° e 87,33°. Os picos para todas as Nps se apresentaram de forma semelhante. Os valores encontrados são característicos da mistura do  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo e anatase, com maior intensidade de picos para a fase rutilo. A fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  apresenta-se

mais estável que a fase anatase e possui menor solubilidade em água, entretanto, comparada a fase anatase, ela apresenta menor absorção da luz, o que pode desfavorecer seu uso na fotocatalise (TRACTZ; BOSCHEN; RODRIGUES, 2021). JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction. 5Standards) Os cartões XRD encontrados são: cartão JCPDS no. 71-750, cartão JCPDS no. 71-441; cartão JCPDS no. 77-442.

FIGURA 4.8 – DRX NPS ÓXIDO DE TITÂNIO



Fonte: O autor, (2023).

A TABELA 4.4 apresenta os tamanhos médios de cristalitos calculados pelos principais picos encontrados nos planos de DRX (FIGURAS 4.7 e 4.8) das Nps de óxido de ferro e titânio. Os valores obtidos são semelhantes aos encontrados na análise de MET, confirmando as informações apresentadas anteriormente com relação ao seu tamanho e suas características que são adquiridas no processo de síntese com o auxílio de composto orgânicos.

TABELA 4.4 TAMANHO DOS CRISTALITOS DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO

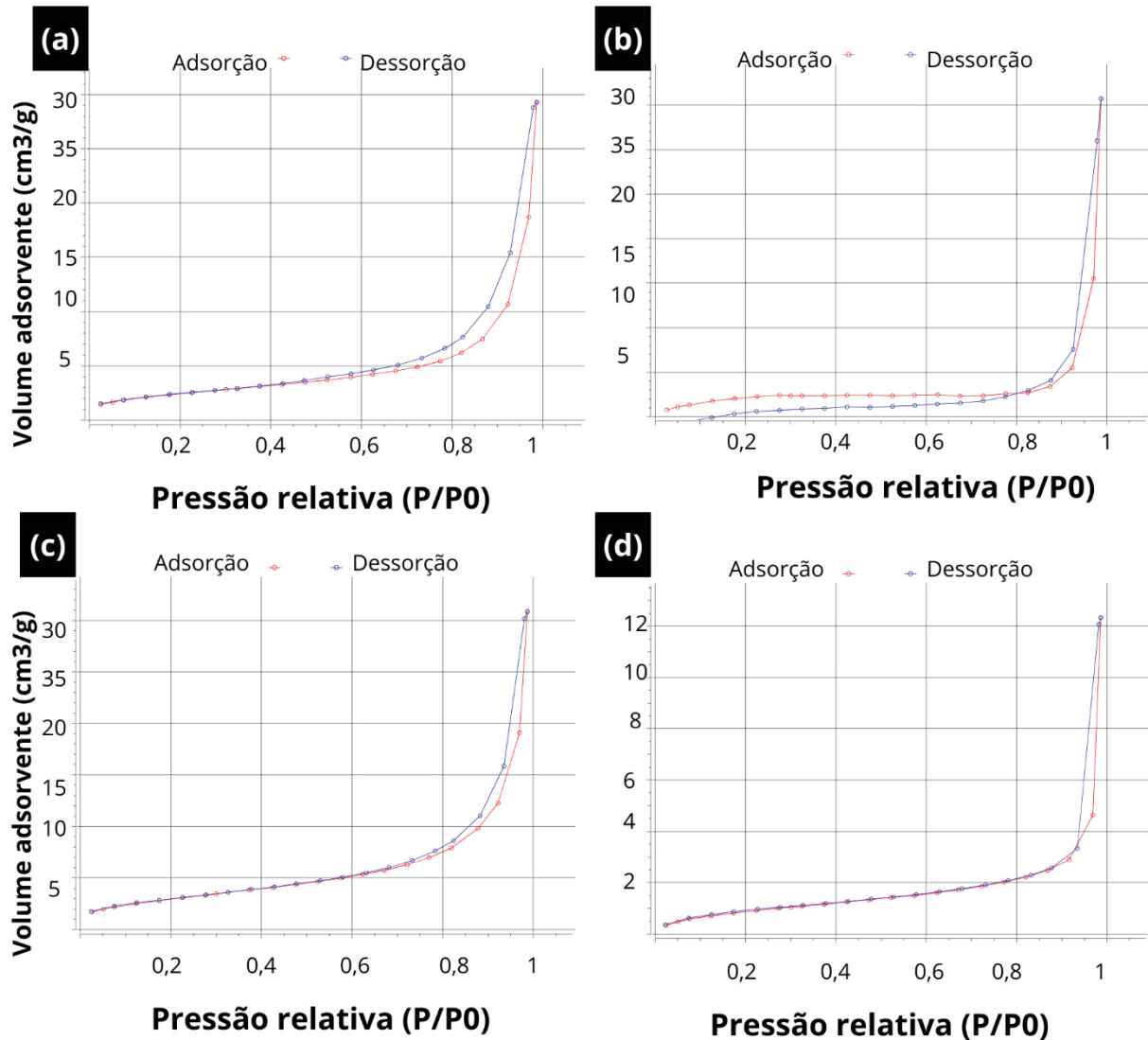
Metal	Material	Planos	$\Theta^\circ$	Cos ( $\Theta$ )	FHMW (rad)	D (nm)
Ferro	Branco	(1 1 2)	20,66	0,9838	0,0112	12,61
Ferro	Suco	(1 0 3)	26,96	0,9725	0,0094	15,14
Ferro	Casca	(2 2 0)	33,70	0,9571	0,0475	3,05
Titânio	Branco	(1 1 0)	27,88	0,9706	0,0117	12,20
Titânio	Suco	(2 1 1)	36,26	0,9504	0,0159	9,17
Titânio	Casca	(1 0 1)	54,60	0,8872	0,0322	4,83

Fonte: O autor, (2023).

#### 4.2.7 Área superficial (BET)

A área superficial foi obtida a partir da dessorção-adsorção do  $N_2$ . Como podemos verificar na FIGURA 4.9. O comportamento das isotermas apresentadas é característica de uma fraca interação adsorvente-adsorvato, e com histerese tipo V, de materiais pouco porosos. A área superficial e as demais características textuais das Nps estão apresentadas na Tabela 4.5. De acordo com os resultados obtidos, as Nps podem ser classificadas segundo a IUPAC como um material mesoporoso pois, apesar da baixa interação adsorvente-adsorvato, há histerese. Segundo a IUPAC os materiais mesoporos são poros os quais possuem tamanho entre 2 e 50 nm (JIANG *et al.*, 2015).

FIGURA 4.9 – ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DAS NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO



Nps de óxido de ferro com extrato (a) e com suco (b) de laranja Lima; Nps de óxido de titânio com extrato (c) e com suco (d) de laranja Lima.

Fonte: O autor, (2023).

A partir dos gráficos foi possível encontrar os valores de área superficial, volume total dos poros e tamanho médio dos poros como mostrado na TABELA 4.5. As Nps produzidas com o extrato da casca apresentaram melhores resultados em relação a área superficial. Os valores da área superficial são inferiores aos relatados na literatura para outras Nps produzidas pela síntese verde que possuem valores de área superficial superiores à  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (ABDELGHANY *et al.*, 2017; LI; FU; ZHU, 2020). Alguns fatores como as impurezas (compostos voláteis) presentes na amostra podem realizar o tamponamento dos poros inibindo o processo de adsorção gerando um falso resultado. Os compostos voláteis são gerados pela presença dos

grupos orgânicos da laranja e podem ter permanecido na amostra devido as baixas temperaturas de secagem utilizadas no processo de obtenção das Nps que não capazes de volatilizá-los.

O baixo valor de área obtido pode ser resultado de um processo inadequado de pré-tratamento da amostra, uma vez que as Nps não passaram pelo processo de lavagem para purificação dos poros, podendo este valor ser superior ao encontrado.

TABELA 4.5 CARACTERÍSTICAS TEXTUAIS

METAL	MATERIAL	CARACTERÍSTICA TEXTUAL	RESULTADOS
Ferro	Extrato da casca	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	8,9050
		Volume total do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,0290
		Tamanho médio do diâmetro do poro (nm)	13,0362
Ferro	Suco	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	2,2000
		Volume total do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,0008
		Tamanho médio do diâmetro do poro (nm)	11,0646
Titânio	Extrato da casca	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	11,0444
		Volume total do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,0290
		Tamanho médio do diâmetro do poro (nm)	10,7283
Titânio	Suco	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	3,4890
		Volume total do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,0072
		Tamanho médio do diâmetro do poro (nm)	8,2557

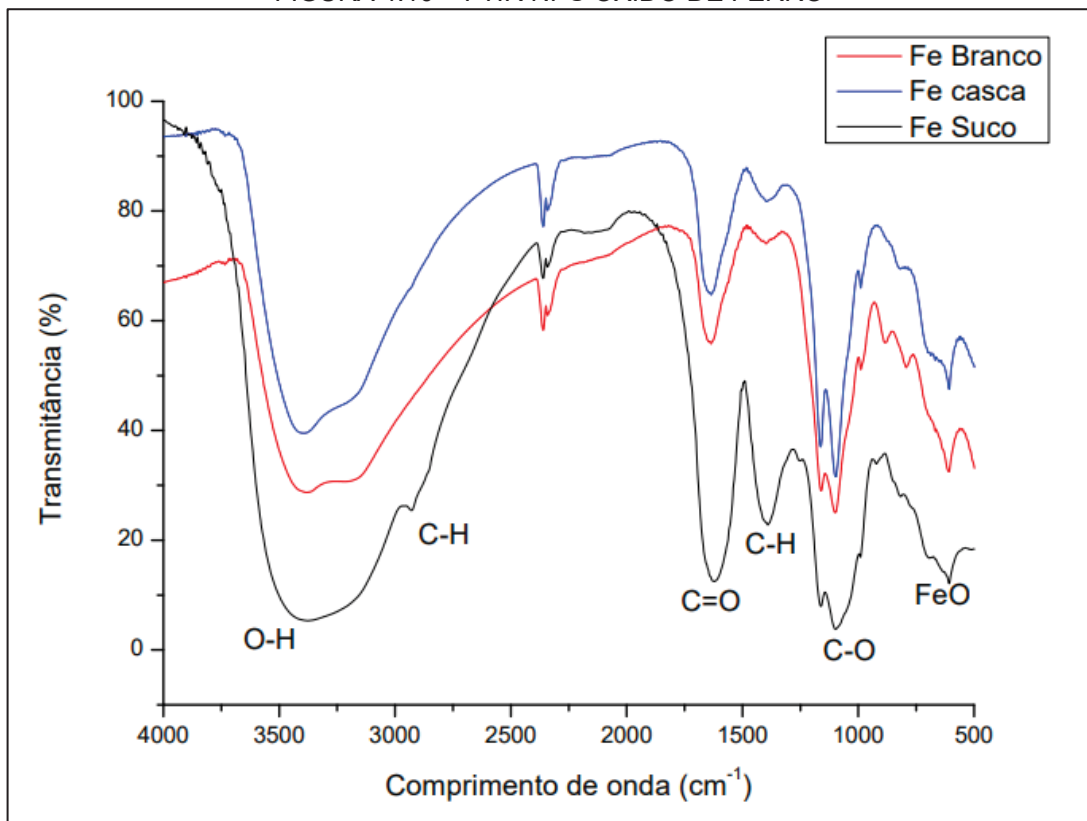
Fonte: O autor, (2023).

#### 4.2.8 FTIR

Nos espectros de FT-IR do óxido de ferro apresentados na FIGURA 4.10 é possível identificar a presença de grupos funcionais responsáveis pelo capeamento e estabilização do Nps que fazem parte do suco e do extrato de casca da laranja Lima. O trecho OH em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> com banda mais larga é característico dos ácidos. Em torno de 3160 cm<sup>-1</sup> e 1394 cm<sup>-1</sup> foi possível verificar o estiramento e a banda C-H. O grupo carbonila (C=O) foi identificado em torno de 1642 cm<sup>-1</sup>, característico da ligação amida e comumente encontrado em proteínas solúveis (JAWHARI; QUINTANILLA; PASTOR, 1994). As vibrações em torno de 1160 e 1100 cm<sup>-1</sup> são características do estiramento da ligação C-O, capaz de promover maior interação entre o material e a água, desejável em POA's que ocorrem em meio aquoso (PYLYPCHUK et al., 2016). Por fim, entre 630 e 611 cm<sup>-1</sup> foi possível

verificar a presença de picos característicos do estiramento da ligação entre ferro e oxigênio (FeO) magnetita e maguemita (KARAAGAC; KOCKAR; TANRISEVER, 2010), confirmando a formação de óxidos e a impregnação do metal na matéria orgânica. Analisando de forma global os três espectros, conseguimos verificar que os espectros da casca da laranja e o produzido somente com água apresentam mais similaridades entre si que o espectro produzido com o suco o qual apresenta bandas e estiramentos mais largos e com menos definição.

FIGURA 4.10 – FTIR NPS ÓXIDO DE FERRO



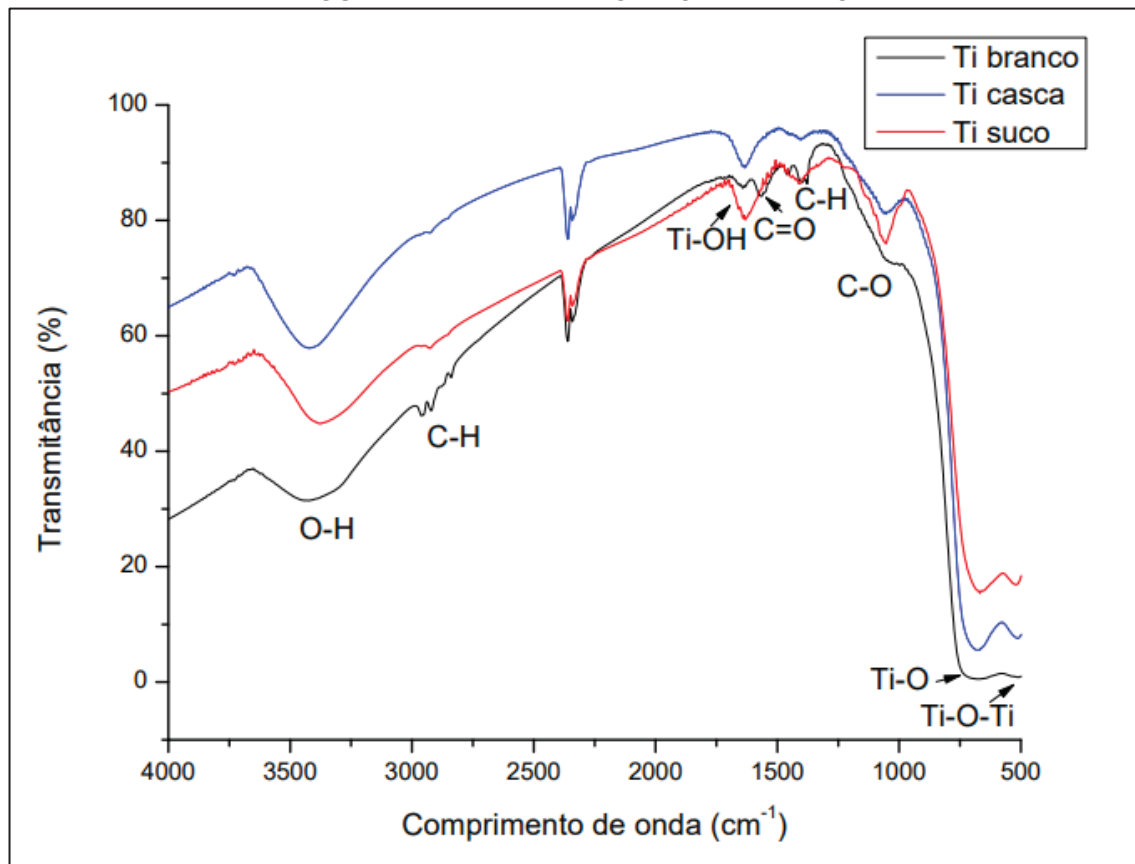
Fonte: O autor, (2023).

Nos espectros de FT-IR do óxido de titânio apresentado na FIGURA 4.11 percebe-se a presença dos principais grupos funcionais presentes nas Nps. O trecho OH em torno de  $3335\text{ cm}^{-1}$  com banda mais larga é característico dos ácidos que fazem parte principalmente do suco e das cascas de laranja Lima. Em torno de  $2966\text{ cm}^{-1}$  e  $2915\text{ cm}^{-1}$  foi possível verificar o estiramento e a banda C-H. Em  $1645\text{ cm}^{-1}$  apresentou pico característico da ligação Ti-OH com maior intensidade para as Nps produzidas com os compostos da laranja. Provavelmente, esses compostos favoreçam uma maior ligação do Ti com o grupo OH. O grupo carbonila (C=O) foi



identificado em torno de  $1640\text{ cm}^{-1}$  (DU *et al.*, 2019). A vibração em torno de  $1047\text{ cm}^{-1}$  é características do estiramento da ligação C-O responsável por promove uma maior interação do material com a água. A presença dessa ligação é desejável em POA's que ocorrem em meio aquoso (FENG *et al.*, 2019). Por fim, em torno de  $680\text{ cm}^{-1}$  (Ti-O) e  $517\text{ cm}^{-1}$  (Ti-O-Ti) foi possível verificar a presença de picos característicos do estiramento da ligação entre titânio e oxigênio (PARDA, PANY, NAIK, 2013), confirmando a impregnação do metal na matéria orgânica. Diferentemente do ocorrido nas Nps de ferro, as amostras que apresentaram maior semelhança foram as produzidas com os biocompostos da laranja Lima. Este acontecimento estar relacionado a melhor adesão desses compostos ao metal.

FIGURA 4.11 – FTIR NPS ÓXIDO DE TITÂNIO



Fonte: O autor, (2023).

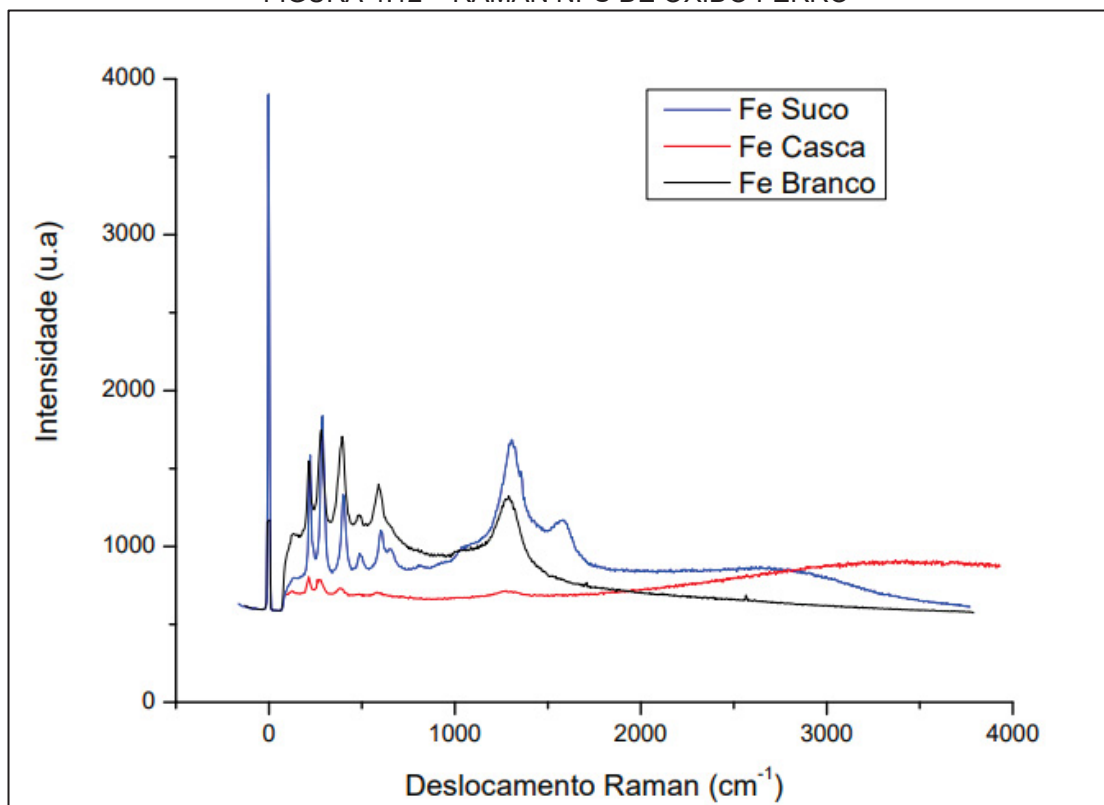
#### 4.2.9 Espectroscopia Raman (ER)

A partir do espectro obtido para as Nps apresentado na Figura 4.12 foi possível identificar principais picos de vibração em comum presentes nas Nps de

óxido de ferro produzidas com água, extrato da casca e com o suco de laranja Lima. Os picos de vibração em  $123,44 \text{ cm}^{-1}$  e  $213,72$ ;  $274,97 \text{ cm}^{-1}$ , refere-se aos deslocamentos Raman em  $386,93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $574,96 \text{ cm}^{-1}$  e  $1271,59$ ;  $1267,41 \text{ cm}^{-1}$ , característico de óxido hematita nos modos vibracionais  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  e maguemita  $T_{2g}$ , (CHAMRITSKI; BURNS, 2005; FARACI *et al.*, 2006) corroborando com as análises de DXR e MEV que identificaram a presença destes óxidos anteriormente.

;

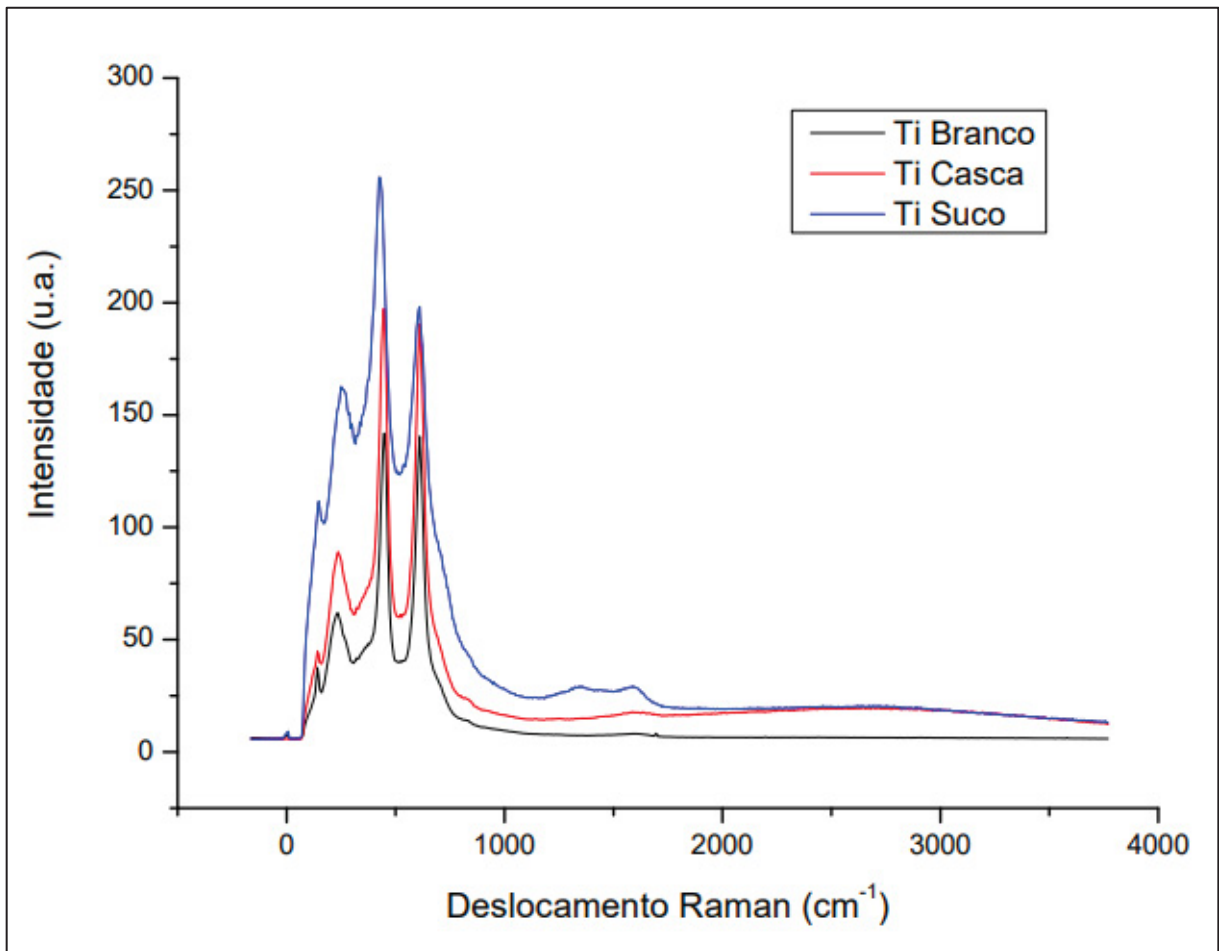
FIGURA 4.12 – RAMAN NPS DE ÓXIDO FERRO



Fonte: O autor, (2023).

O espectro Raman apresentado na Figura 4.13 identificou os principais picos de vibração, em comum, das Nps de óxido de titânio produzidas com água, extrato da casca e com o suco de laranja Lima. Os picos vibracionais se mantiveram em  $123,44 \text{ cm}^{-1}$  e  $213,72$ ;  $274,97 \text{ cm}^{-1}$  no deslocamento Raman apresentando características do óxido de titânio nas fases rutilo e anatase nos modos vibracionais  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  (SILVA, 2012), corroborando as análises de DRX.

FIGURA 4.13 – RAMAN NPS TITÂNIO



Fonte: O autor, (2023).

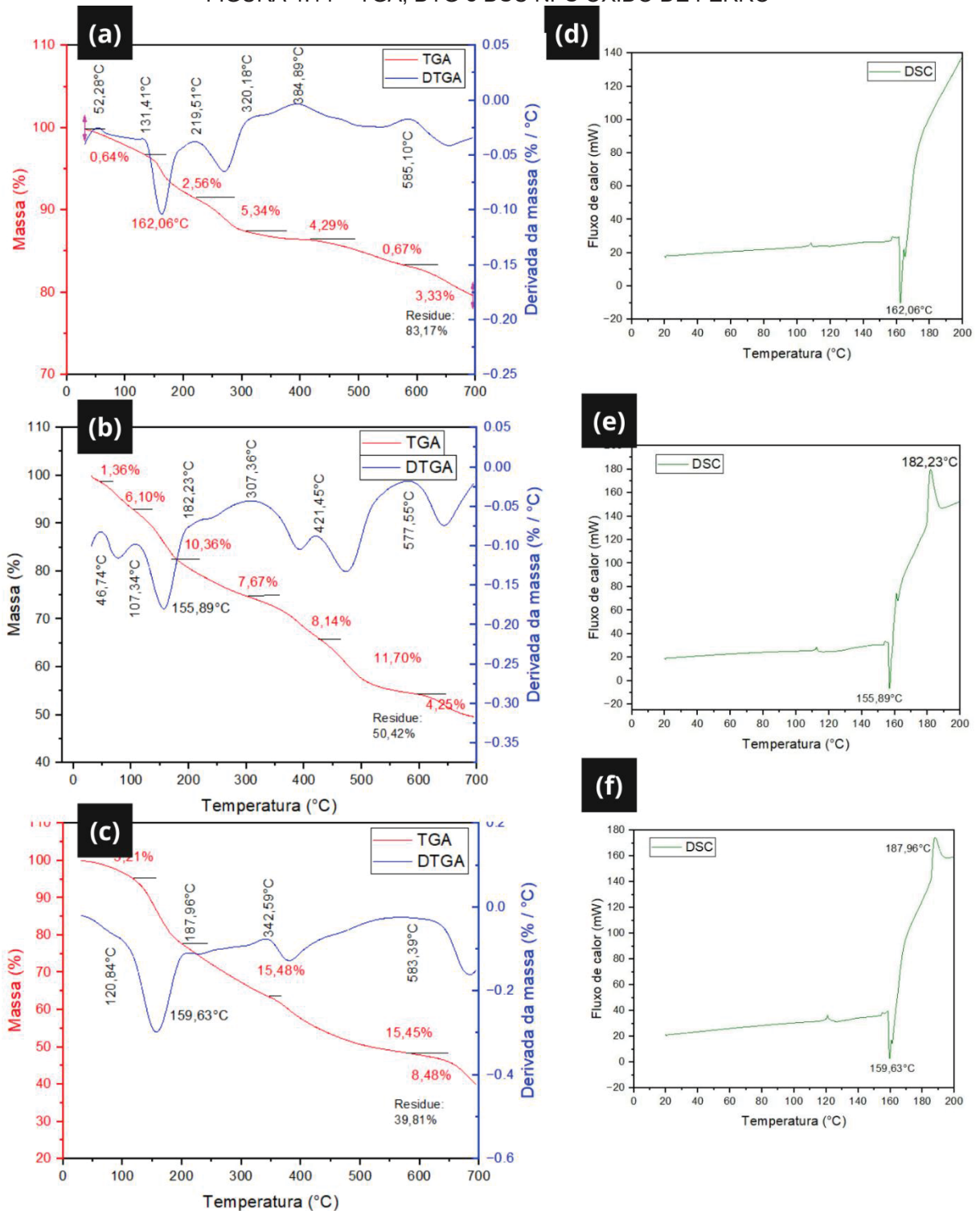
#### 4.2.10 Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A partir dos dados obtidos da análise de TGA é possível traçar a curva da derivada termogravimétrica (DTG) auxiliar matematicamente na interpretação de perda de massa das Nps de óxido de ferro como apresentadas na FIGURA 4.14 foi possível identificar 7 etapas de perda de massa causadas pela degradação térmica do material para as Nps produzidas com a casca (a), 6 etapas para as Nps produzidas com suco (b) e 5 etapas para as produzidas com água (c). O número de etapas que formam o processo termogravimétrico das Nps está associado, principalmente, a presença de compostos orgânicos, confirmada pelo menor número de etapas geradas pelas Nps produzidas somente com água. Podemos dividir os eventos térmicos de forma global de acordo com a temperatura incidida na amostra.

Os eventos térmicos que ocorreram até cerca de 185 °C são ocasionados, em grande parte, pela perda de umidade presente na superfície da amostra, sendo esse correspondente a cerca de 10 – 30% da massa total perdida. Os eventos ocorridos a até cerca de 420 °C referem-se à degradação das biomoléculas (proteínas, vitaminas, ácidos nucleicos e lipídeos) que compõem principalmente a estrutura que envolve o Nps e são responsáveis pela estabilidade do material, bem como alterações no óxido de ferro, que podem mudar de magnetita para maguemita devido ao processo de oxidação e calcinação do ferro (MOREL; MARTINEZ; MOSQUERA, 2013; YOUSEFI; GOLIKAND; MASHHDIZADEH, 2013) nessa faixa de temperatura é quando acontece a maior perda máxima das Nps. Posteriormente, os eventos finais que ocorrem até os 700 °C referem-se à degradação dos compostos orgânicos que se mantiveram presentes na amostra (LIANG *et al.*, 2013) nessa etapa a perda mássica assume um comportamento mais constante com pouca perda mássica das Nps. No final do processo a perda de massa total foi de cerca de 50% para as Nps produzidas com a casca, 60% para as produzidas com o suco e 17% para as produzidas com água.

Com base no comportamento da curva de degradação térmica, podemos afirmar que as Nps demonstram estabilidade na aplicação de AOPs, que utilizam temperaturas abaixo de 100 °C, estando ainda presente os compostos orgânicos da laranja que podem ajudar no processo de remoção de agentes poluentes. Os eventos ocorridos na TGA e DTG que acontecem principalmente em torno de 150 – 185°C são confirmados pelo comportamento das curvas de DSC das Nps (d; e; f), a medida em que o fluxo de calor incide nas amostras com temperaturas mais elevadas, inicia-se o processo de maior perda de massa ocasionando mudanças bruscas no comporta da curva de degradação e de DSC.

FIGURA 4.14 – TGA, DTG e DSC NPS ÓXIDO DE FERRO



Nps produzidas com água (a; d); produzidas com o extrato da casca da laranja (b; e); produzidas com o suco da laranja (c; f). TGA e DTG (a; b; c), DSC (d; e; f).

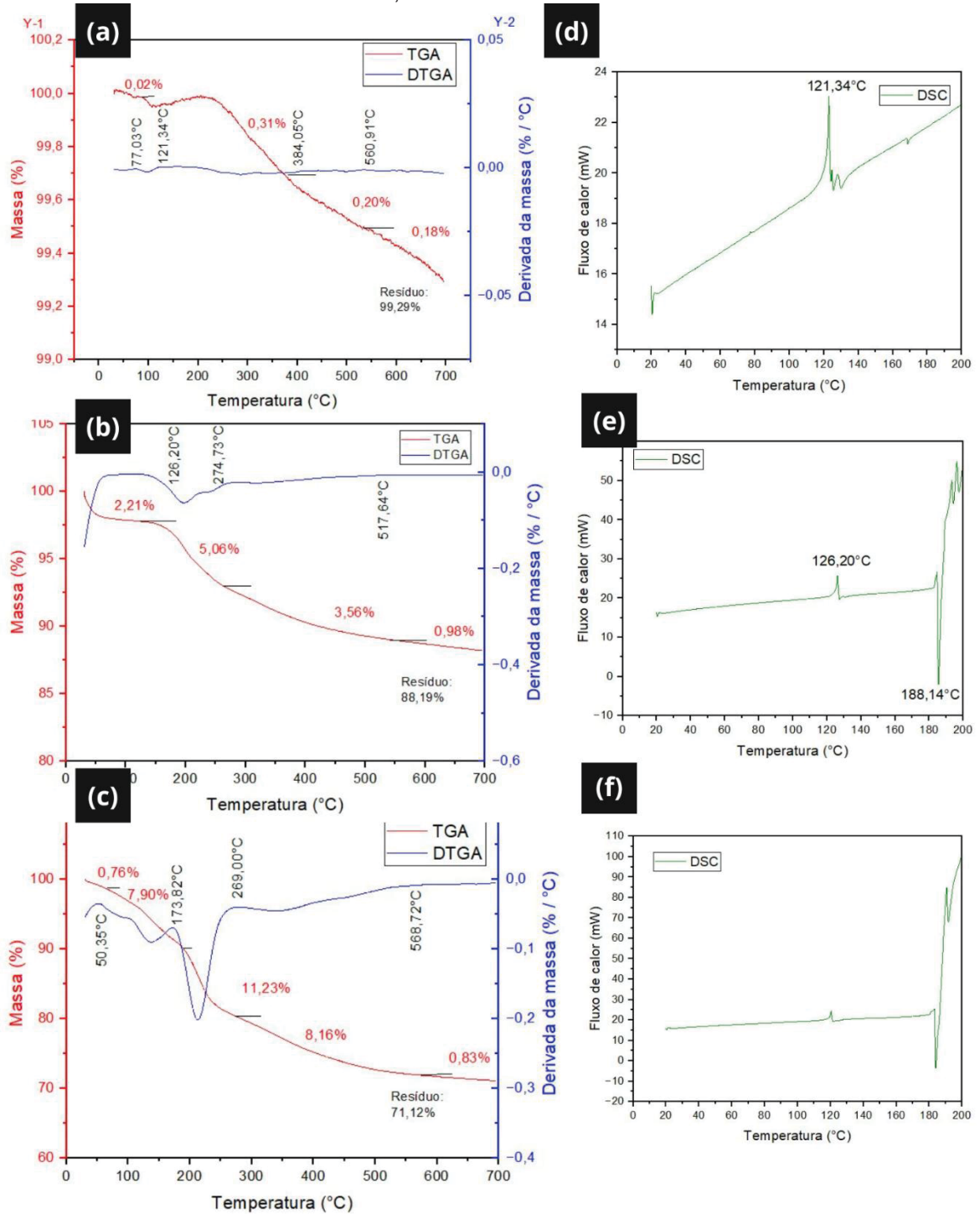
Fonte: O autor, (2023).

Os resultados obtidos nas curvas de TGA, DTG e DSC das Nps de óxido de titânio apresentada na FIGURA 4.15 apresentam similaridade com as curvas das

Nps de óxido de ferro em que o comportamento de perda de mássica também pode ser dividido três faixas de temperaturas: Inicial até 150°C, secundária de 150 a 400 °C e terciária de 400 a 700°C. As Nps produzidas com a casca da laranja (a) apresentaram 4 etapas de perda de mássica, 5 etapas para as Nps produzidas com suco (b) e 4 etapas para as produzidas com água (c). As Nps produzidas somente com água e com o extrato da casca obtiveram o menor número de etapas apresentando melhor estabilidade térmica. No final do processo a perda de massa total foi de 11,81% para as Nps produzidas com a casca, 28,88% para as produzidas com o suco e 0,71% para as produzidas com água. Os baixos valores de perda mássica estão relacionados a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , sendo mais presente nas Nps produzidas com o extrato da casca da laranja e as Nps produzidas com água.

Em comparação com as Nps de óxido de ferro, podemos afirmar que as Nps de óxido de titânio demonstram maior estabilidade térmica, o que confere um melhor capeamento e estruturação dessas Nps.

FIGURA 4.15 – TGA, DTG e DSC NPS ÓXIDO DE TITÂNIO



Nps produzidas com água (a; d); produzidas com o extrato da casca da laranja (b; e); produzidas com o suco da laranja (c; f).

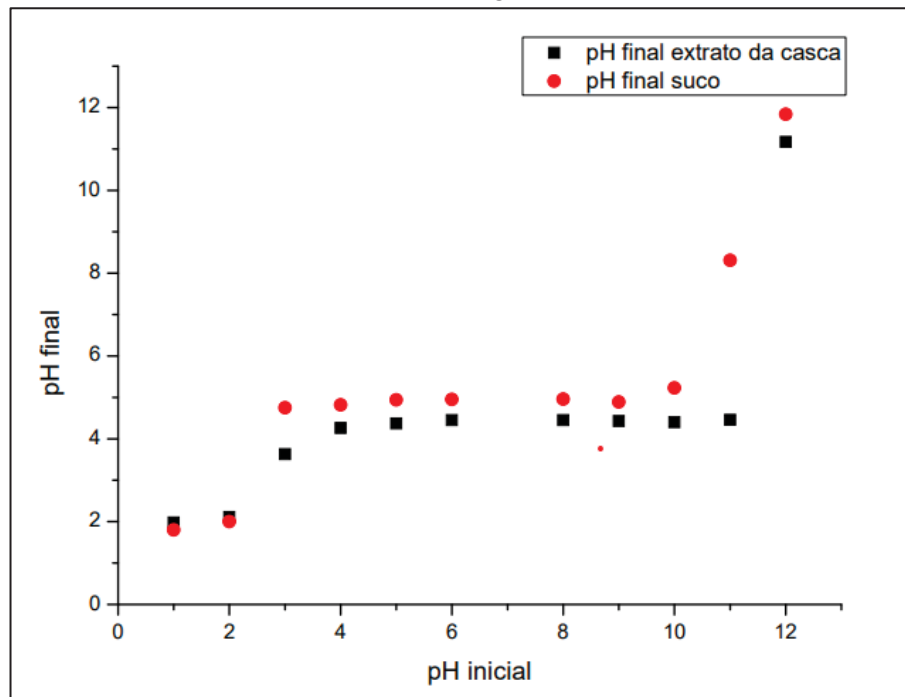
Fonte: O autor, (2023).

#### 4.2.11 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH é um parâmetro muito importante na remoção dos fármacos nos efluentes pois sua influência pode mudar a forma iônica em que estes compostos se apresentam - tornando-os neutros, catiônicos ou aniônicos - desencadeando alterações nas suas propriedades físico-químicas e biológicas (FERNANDES *et al.*, 2021).

A partir da FIGURA 4.16 é possível observar o intervalo em que o pH se manteve constante, após o sistema entrar em equilíbrio.

FIGURA 4.16- RELAÇÃO ENTRE O PH INICIAL E FINAL DAS AMOSTRA DE NPS ÓXIDO DE FERRO



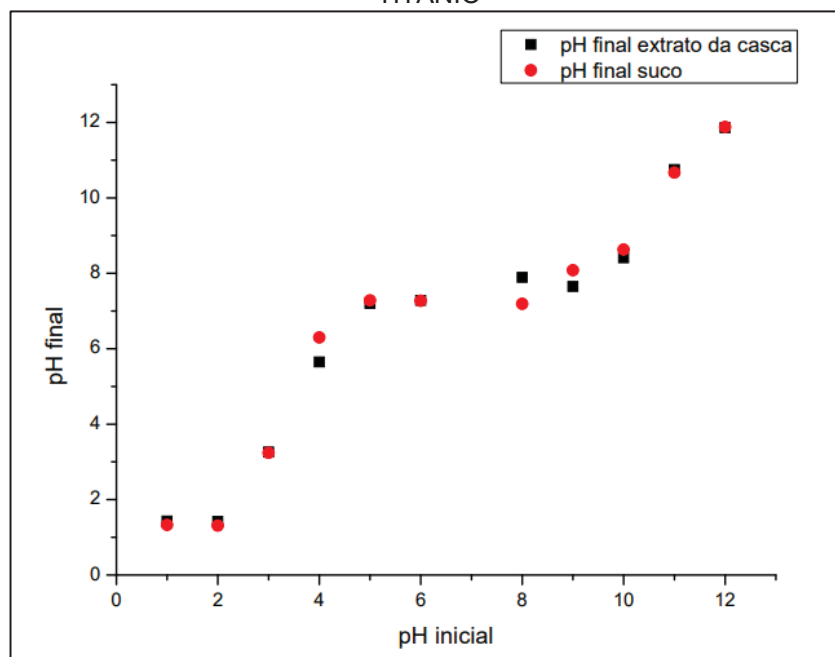
Fonte: O autor, (2023)

A FIGURA 4.16 mostra o intervalo em que o pH final das soluções se mantiveram constantes. A média aritmética dos dados desse intervalo é o ponto de carga zero das nanopartículas como apresentado na TABELA 4.19.

Para a obtenção do PCZ das Nps de óxido de titânio, os dados foram tratados aplicando o mesmo procedimento das Nps de óxido de ferro, obtendo a FIGURA 4.17. Os resultados do valor de PCZ pode ser verificado na TABELA 4.8.



FIGURA 4.17- RELAÇÃO ENTRE O PH INICIAL E FINAL DAS AMOSTRA NPS DE ÓXIDO DE TITÂNIO



Fonte: O autor, (2023)

TABELA 4.6 - PONTO DE CARGA ZERO DAS NANOPARTÍCULAS

AMOSTRAS	PCZ NPS FERRO	PCZ NPS TITÂNIO
Extrato da casca	4,41	7,50
Suco	4,91	7,24

Fonte: O autor, (2023).

Como mostrado nas FIGURAS 4.16 e 4.17, as Nps produzidas com o suco de laranja obtiveram PCZ semelhante, porém mais elevado que as produzidas com o extrato da casca. O comportamento das Nps de óxido de ferro e titânio apresentaram diferença significativa obtendo-se comportamentos diferentes quando aplicadas em soluções com diferentes pH's.

De forma geral as Nps se comportaram da seguinte forma: Quando aplicadas a soluções com pH abaixo do PCZ essas serão capazes de adsorver materiais aniônicos com maior facilidade e o contrário acontecerá quando estiverem presentes em soluções com pH superior ao PCZ em que estarão mais propícias a adsorver materiais catiônicos com mais facilidade.

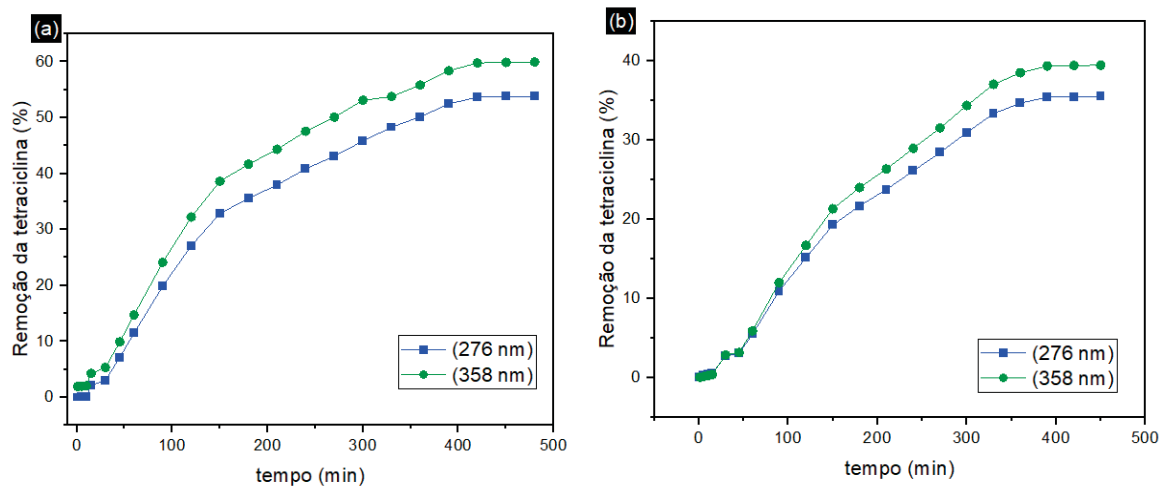
O conhecimento do PCZ das Nps é de fundamental relevância na análise da eficácia do processo de remoção e degradação do antibiótico quando submetido aos processos de adsorção, reação de Fenton e fotodegradação.

### 4.3 ADSORÇÃO

Apesar da existência de diversos outros métodos de remoção de contaminantes de efluentes, a adsorção ainda é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e sua facilidade de aplicação em grande parte dos processos. Esse método é empregado utilizando um material adsorvente poroso capaz de remover substâncias em meio aquoso. Neste estudo utilizamos as Nps como material adsorvente. Para realização dos experimentos com as Nps se utilizou a concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  do antibiótico, pH igual a 5 e  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  das Nps.

A porcentagem de remoção do antibiótico pelas Nps de óxido de ferro pode ser observada na Figura 4.21 e a porcentagem de remoção pelas Nps de óxido de titânio na Figura 4.22.

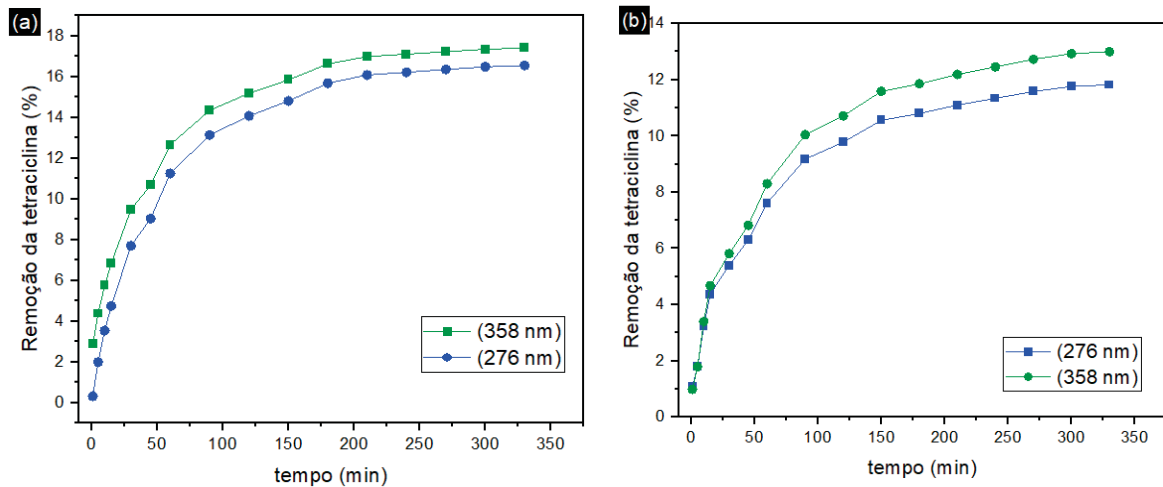
FIGURA 4.18 – REMOÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO PRODUZIDAS COM EXTRATO DA CASCA E SUCO DE LARANJA LIMA



(a) Nps produzidas com o extrato da casca; (b) Nps produzidas com o suco de laranja Lima.

Fonte: O autor, (2023).

FIGURA 4.19 – REMOÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO PRODUZIDAS COM EXTRATO DA CASCA E SUCO DE LARANJA LIMA

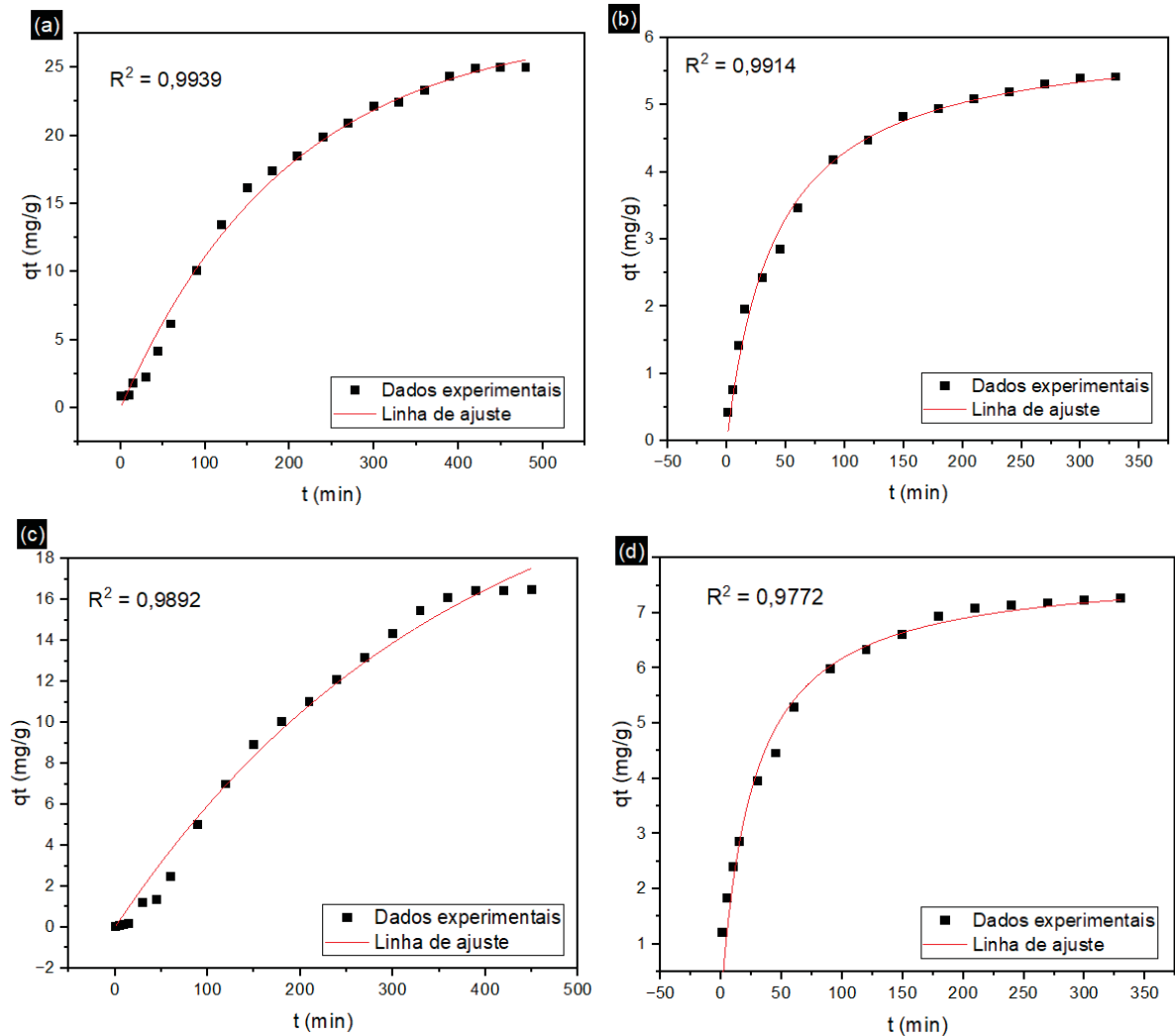


(a) Nps produzidas com o extrato da casca; (b) Nps produzidas com o suco de laranja Lima.  
Fonte: O autor, (2023).

A remoção do fármaco apresentou melhor resultado para as Nps produzidas com o óxido de ferro utilizando o extrato da casca. O experimento atingiu o equilíbrio após 420 min removendo cerca de 60% (358 nm) e 54% (276 nm) do antibiótico em meio aquoso. A leitura espectral utilizando o comprimento de onda de 358 nm apresentou resultados mais coerentes em todos os ensaios. Os próximos resultados apresentados neste trabalho para o processo adsorptivo mantiveram como referência esse comprimento de onda.

O modelo cinético de adsorção foi obtido com base no melhor ajuste gráfico com base no  $R^2$  comparando os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e o modelo de difusão de Weber e Morris. O melhor ajuste obtido quando utilizado as Nps de óxido de ferro foi o de pseudoprimeira ordem e para as Nps de óxido de titânio o de pseudosegunda ordem como mostra a FIGURA 4.20.

FIGURA 4.20 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO (a;c) E TITÂNIO (b, d)



(a e b) Nps produzidas com o extrato da casca; (c e d) Nps produzidas com o suco de laranja Lima.  
Fonte: O autor, (2023).

Os parâmetros de cinética para ambos os modelos encontrados estão apresentados na TABELA 4.7

TABELA 4.7 – PARAMÊTROS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

METAL	MATERIAL	CINÉTICA	K1	$q_e$	R2	K2
Ferro	Casca	Pseudoprimeira ordem	0,0050	28,0587	0,9939	
Ferro	Suco	Pseudoprimeira ordem	0,0028	24,6558	0,9892	
Titânio	Casca	Pseudosegunda ordem		6,0812	0,9914	0,0039
Titânio	Suco	Pseudosegunda ordem		7,8177	0,9772	0,0048

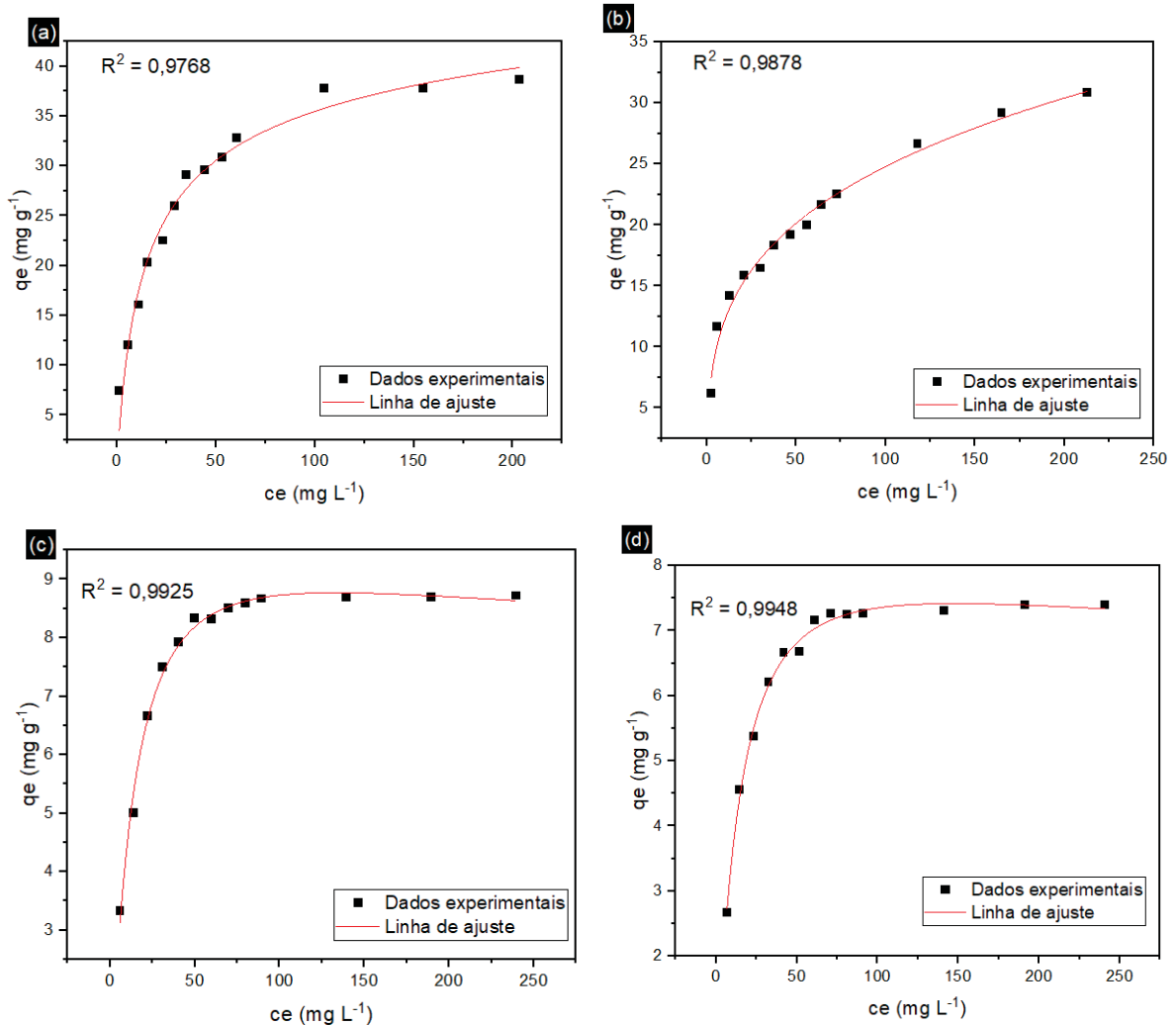
Fonte: O autor, (2023).

As isotermas de adsorção para as Nps de óxido de ferro e titânio foram realizadas nas concentrações do fármaco variando entre 10 e 250 mg L<sup>-1</sup>, concentração de Nps de 1,2 g L<sup>-1</sup> e pH da solução igual a 5.

O melhor modelo ajustado de acordo com o R<sup>2</sup> para as curvas foi o de Toth para todas as Nps produzidas quando comparado com os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson.

As isotermas obtidas a partir do modelo de Toth para os dados experimentais utilizando todos os tipos de Nps estão apresentadas na FIGURA 4.21 e os parâmetros das isotermas estão dispostos na TABELA 4.8.

FIGURA 4.21 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO



(a e b) Nps produzidas com o extrato da casca; (c e d) Nps produzidas com o suco de laranja Lima.  
Fonte: O autor, (2023).

TABELA 4.8 – PARAMÊTROS DAS ISOTÉRMAS DE TOTH DE ADSORÇÃO

METAL	MATERIAL	$q_{\text{máx}}$	$K_t$	$n_t$	$R^2$
Ferro	Casca	28,0369	0,1156	0,9029	0,9768
Ferro	Suco	3,0638	4,5607	0,7119	0,9878
Titânio	Casca	13,3527	0,0573	0,9991	0,9925
Titânio	Suco	11,2162	0,0520	0,9943	0,9937

Fonte: O autor, (2023).

#### 4.4 DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A avaliação de atividade catalítica das Nps de óxido de ferro é fundamental para compreender o processo da reação Fenton, tendo em vista que a  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o agente limitante da reação com as Nps. A quantificação volumétrica de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) formado a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pode ser calculada pela equação (20).

$$\text{Decomposição } \text{H}_2\text{O}_2 = 1 - \frac{\text{mol}(\text{H}_2\text{O}_2)_i - (\text{mol } \text{H}_2\text{O}_2)_f}{\text{mol}(\text{H}_2\text{O}_2)_i} \quad (20)$$

Em que:

$\text{mol}(\text{H}_2\text{O}_2)_i$ : é o valor inicial em mol do  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

$\text{mol}(\text{H}_2\text{O}_2)_f$ : é o valor obtido em mol do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em dado momento da reação (t).

A tabela 4.9 apresenta os resultados de decomposição do peróxido de hidrogênio obtidos quando utilizado Nps de óxido de ferro.

TABELA 4.9 - DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

t (min)	$\Delta V$			$\Delta V$			$\Delta V$		
	média (Nps casca)	mol O <sub>2</sub>	mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%Dec. (casca)	média	mol O <sub>2</sub>	mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%Dec. (suco)	
10	15,67	0,0007	0,0014	7,75%	12,25	0,0005	0,0011	6,06%	
20	33,00	0,0015	0,0029	16,32%	23,50	0,0010	0,0021	11,62%	
30	47,00	0,0021	0,0042	23,24%	33,75	0,0016	0,0030	16,69%	
40	58,33	0,0026	0,0052	28,84%	43,00	0,0019	0,0038	21,26%	
50	69,33	0,0031	0,0062	34,28%	51,25	0,0022	0,0046	25,34%	
60	78,33	0,0035	0,0070	38,73%	61,25	0,0027	0,0055	30,29%	

Fonte: O autor, (2023).

Os resultados obtidos mostraram que a eficiência dos Nps como agentes catalisadores e reativos. Os melhores resultados obtidos foi quando utilizado as Nps produzidas com o extrato da casca laranja, semelhante ao ocorrido na reação de Fenton, confirmando a eficácia do processo experimental realizado na degradação da tetraciclina.

#### 4.5 REAÇÃO DE FENTON

Assim como na adsorção, a degradação do fármaco pelos POA's foi realizada com base em leituras espectrais. Para a obtenção dos resultados se utilizou concentração de Nps de óxido de ferro 1,0 g L<sup>-1</sup>, diferentes concentrações de tetraciclina (0,4–1,2 g L<sup>-1</sup>) e pH variando de 2,5 a 10. Em concentrações de Nps acima de 1,0 g L<sup>-1</sup> não foi possível obter resultados coerentes em ambas as faixas de leitura espectral, provavelmente causado pela alta turbidez da solução. Em concentrações inferiores a 1,0 g L<sup>-1</sup> os resultados foram insignificantes, provavelmente devido à baixa presença de íons férricos necessários para a realização da reação, portanto, optou-se por realizar os experimentos na concentração de 1,0 g L<sup>-1</sup>.

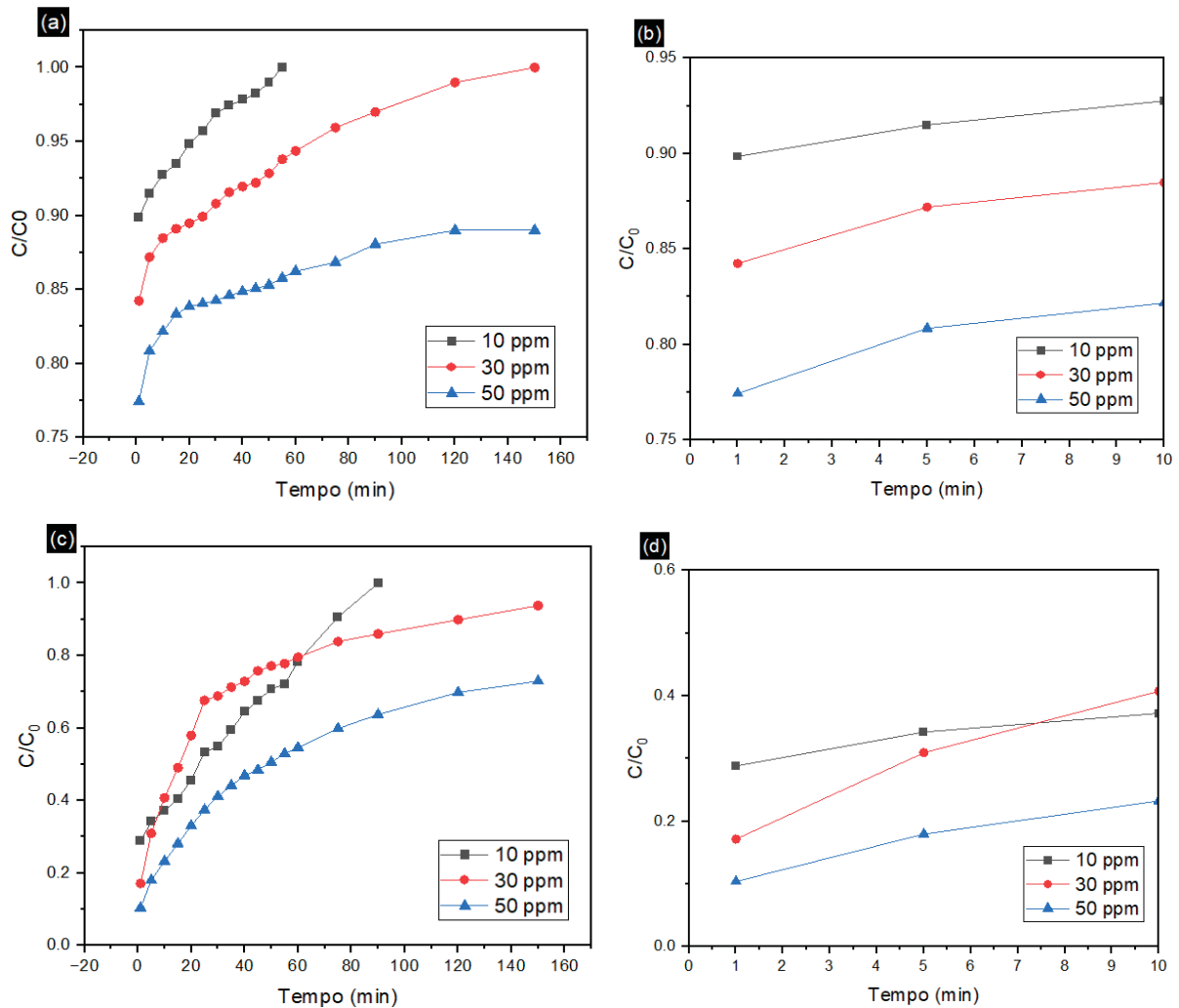
A FIGURA 4.22 mostra os resultados da remoção do antibiótico em relação à variação da concentração do fármaco (10 – 50 mg L<sup>-1</sup>) ao longo de 150 min. O pH igual à 2,5 e a concentração de Nps de 1,0 g L<sup>-1</sup> permaneceram inalterados. A melhor concentração de remoção foi obtida quando se utilizou 10 mg L<sup>-1</sup> de antibiótico e Nps produzidas com o extrato da casca da laranja, com remoção total

do antibiótico em aproximadamente 90 min, resultado inferior ao obtido para Nps produzidas com o suco da laranja, que alcançou degradação total em aproximadamente 45 min. Os diferentes resultados obtidos estão relacionados à estrutura da tetraciclina, considerando que no processo de degradação alguns compostos podem apresentar picos em 276 nm dando um falso resultado do processo (DAI *et al.*, 2021; XIN *et al.*, 2021).

A partir da expansão das figuras a e c obteve-se as figuras b e d que apresentam o comportamento da cinética de degradação da tetraciclina nos primeiros 10 minutos de reação. Nesse período foi possível observar que a reação acontece de forma rápida com alta taxa de remoção do antibiótico a partir do primeiro minuto de reação após a adição do peróxido de hidrogênio. Posteriormente a esse período há uma constância da taxa de degradação. Em relação à concentração da tetraciclina nota-se que há uma redução da eficiência do processo com o aumento da concentração do fármaco.



FIGURA 4.22 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO ANTIBIÓTICO

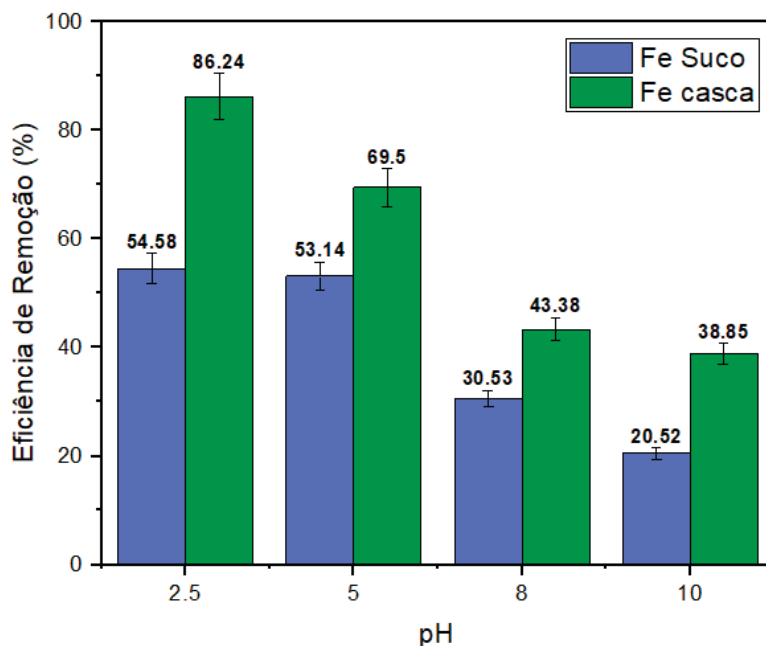


Dados obtidos utilizando o extrato da casca (a) e o suco (c) de laranja Lima no decorrer de 150 min e o zoom dessas áreas (b, d), consecutivamente, no decorrer de 10 min.

Fonte: O autor, (2023).

A FIGURA 4.23 mostra a eficiência de remoção do antibiótico em relação ao pH da solução no tempo de 60 min. A concentração de Nps e tetraciclina permaneceu inalterada. A melhor eficiência de remoção (86,24%) foi obtida na a Nps produzida com o extrato da casca quando o pH da solução foi igual a 2,5 dentro da faixa de pH ideal para a reação ocorrer (1,0 – 5,0) (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009; TAKHUR *et al.*, 2023; SADEGHFAR; GHAD; ZALIPOUR, 2021; YU *et al.*, 2018).

FIGURA 4.23 - EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES PH'S DA SOLUÇÃO



Dados obtidos utilizando o extrato da casca (a) e o suco (b) da laranja Lima.  
Fonte: O autor, (2023).

Os melhores resultados de degradação da tetraciclina foram obtidos utilizando o peróxido de hidrogênio em meio ácido (2,5 – 5,0). De acordo com Cruz *et al.* (2000) o peróxido de hidrogênio apresenta melhor eficiência em pH abaixo de 6. Entretanto, em faixas de pH muito ácidas (pH menor que 2) o peróxido de hidrogênio pode apresentar instabilidade semelhante ao que ocorre em meio básico com pH próximo a 14.

O ferro em meio ácido na presença do peróxido de hidrogênio comporta-se como agente catalisador. Imediatamente, após a adição do peróxido na solução contendo ferro há a formação de radicais não seletivos que degradam compostos orgânicos em um curto período (KERMER; RICHTER 1995; HAO, KIM; CHIANG, 2000; REARICK; FARIAS; GOETTSCH 1997). Esse processo justifica a alta porcentagem de degradação da tetraciclina obtida nos primeiros minutos da reação.

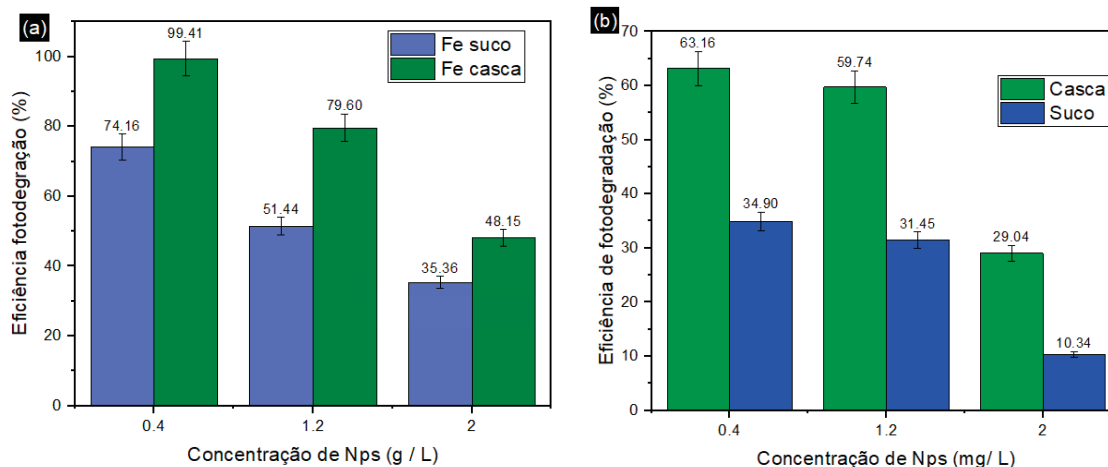
#### 4.6 FOTOCATÁLISE

Para verificar também a melhor eficiência do processo de fotodegradação utilizando Nps, foram utilizadas diferentes concentrações de Nps (0,4–2,0 g L<sup>-1</sup>) e variações no pH da solução (2,5–10). A concentração do fármaco permaneceu

constante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os resultados foram obtidos a partir da leitura no comprimento de máxima absorção do fármaco ( $358 \text{ nm}$ ).

A FIGURA 4.24 mostra os resultados da degradação do antibiótico em termos de variação na concentração de Nps ao longo de 60 min (Nps ferro) e 15 (Nps de titânio) de experimento. As demais variáveis como  $\text{pH} = 5$  e concentração de tetraciclina de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  permaneceram inalteradas. As melhores concentrações de degradação obtidas,  $74,14\%$  (suco) e  $99,41\%$  (casca), foram utilizando  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de Nps. Este comportamento demonstra que o aumento da concentração das Nps nem sempre melhorará a eficiência do processo, pois o aumento de sólidos totais e dissolvidos está relacionado à turbidez da solução (SADEGHFAR; GHAD; ZALIPOUR, 2021). O aumento da turbidez na fotocatalise dificulta o acesso da luz ao material catalítico, impedindo a excitação dos elétrons e sua migração da banda de valência para a banda de condução e conseqüentemente, haverá menos sítios ativos capazes de oxidar o antibiótico (RAMOS *et al.*, 2023; QUTOB *et al.*, 2022).

FIGURA 4.24 - EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA NPS



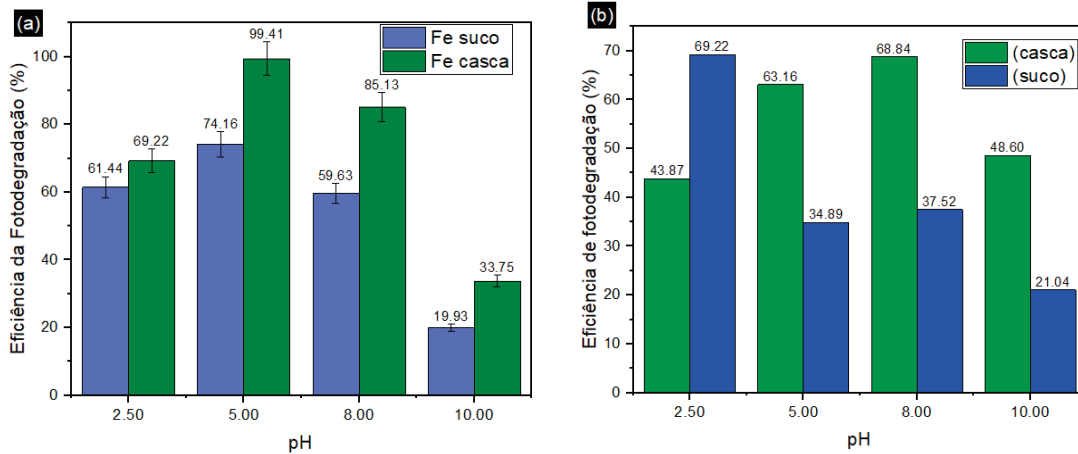
Dados obtidos utilizando Nps de óxido de ferro (a) e óxido de titânio (b).

Fonte: O autor, (2023).

Para verificar também o comportamento de degradação em diferentes meios foram realizadas variações no pH da solução (2,5–10). A concentração do fármaco ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de Nps ( $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ) permaneceram constantes. A melhor eficiência de remoção foi obtida quando o pH da solução foi igual a 5, próximo aos valores de  $\text{pK}_a$  da tetraciclina e acima do valor de PZC de 4,41 e 4,91 (FIGURA 4.16), o que facilita a interação com compostos catiônicos (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005; KOSMULSKI, 2021). A tetraciclina possui 3 valores de  $\text{pK}_a$  atribuídos aos prótons

dissociáveis presentes em sua molécula nos grupos: enol C3 (3,5), ceto-fenólicos C10-C12 (7,7) e dimetilamônio C4 (9,3) (YU *et al.*, 2018).

FIGURA 4.25 - EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM DIFERENTES PH'S DA SOLUÇÃO

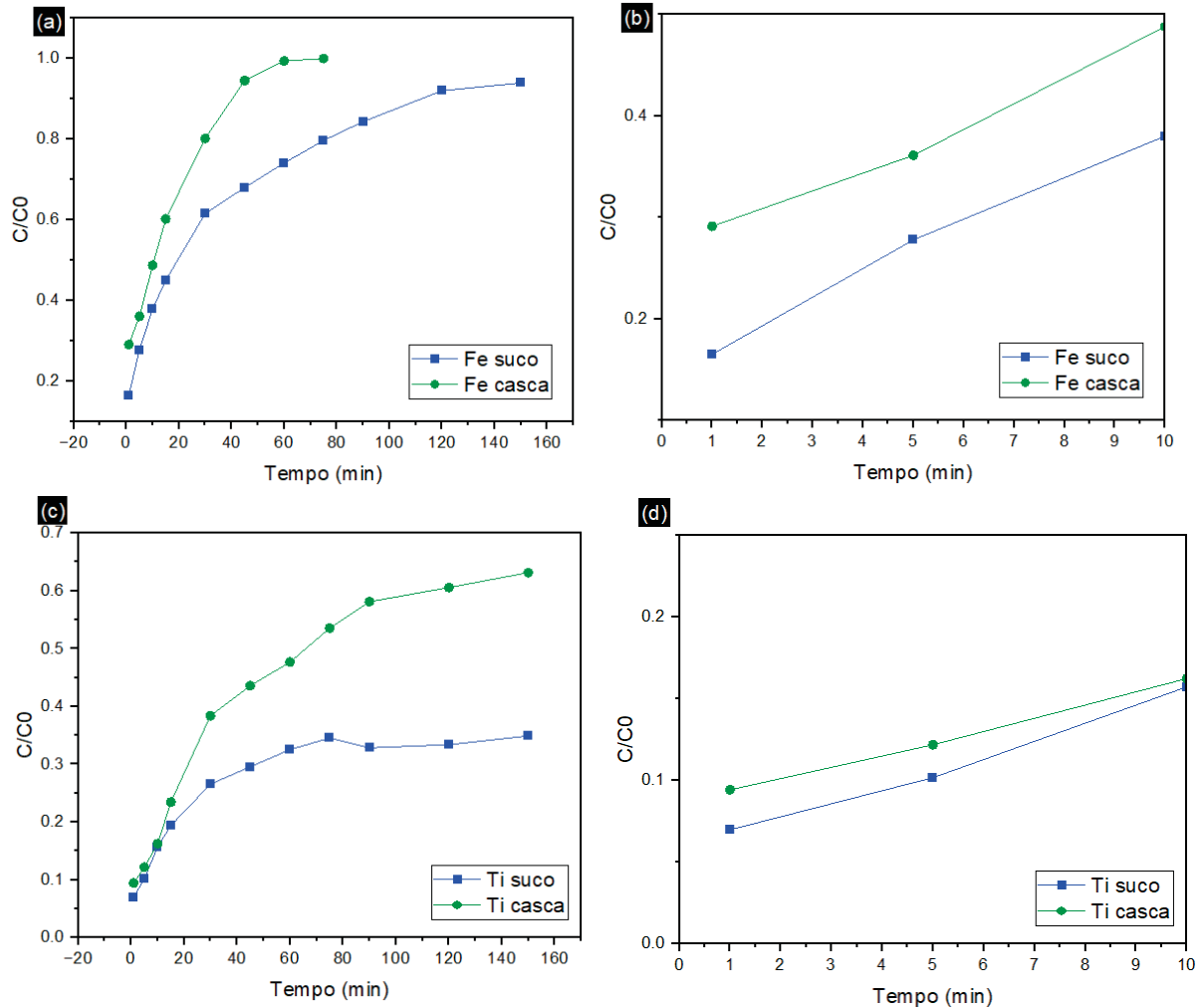


Dados obtidos utilizando o óxido de ferro (a) e o óxido de titânio (b).

Fonte: O autor, (2023).

A FIGURA 4.26 apresenta as curvas de degradação referentes às eficiências de remoção de antibióticos utilizando Nps de óxido de ferro e titânio no tempo de 150 min, com concentração de Nps de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de tetraciclina de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e pH da solução igual a 5. A melhor eficiência de degradação foi obtida quando utilizado Nps produzida com o extrato da casca da laranja, com remoção completa em aproximadamente 60 min, enquanto as Nps produzidas com o suco obteve-se 86% de remoção no tempo de 150 min quando utilizado as Nps produzidas com o extrato da casca. As Nps de titânio produzidas com a casca da laranja conseguiram degradar cerca de 63% em 150 min, superior aos 35% degradados pelas Nps produzidas o suco de laranja Lima.

FIGURA 4.26 - CURVA DE DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO NPS DE ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO



Dados obtidos utilizando o extrato da casca (a) e o suco (c) de laranja Lima no decorrer de 150 min e o zoom dessas áreas (b, d), consecutivamente, no decorrer de 10 min.

Fonte: O autor, (2023).

O processo de degradação do antibiótico tetraciclina para as Nps de óxido de titânio utilizou as mesmas condições aplicadas para as Nps de óxido de ferro.

Os melhores resultados foram obtidos quando realizada a leitura espectral no comprimento de onda de 358 nm e quando utilizadas as Nps produzidas com a casca da laranja, comportamento semelhante ao encontrado nos experimentos realizados com as Nps de óxido de ferro.

As figuras b e d mostram com mais detalhes o comportamento de fotodegradação do antibiótico durante os primeiros minutos de reação em que se pode verificar um processo de degradação constante ao longo do tempo.

#### 4.7 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA ADSORÇÃO, REAÇÃO DE FENTON E FOTODEGRADAÇÃO

A eficiência de remoção da tetraciclina utilizando Nps de óxido de ferro obtiveram melhores resultados se comparadas as Nps de óxido de titânio. Enquanto ao material orgânico utilizado para a produção das Nps, foi verificado que as produzidas com as cascas de laranja Lima obtiveram melhor remoção e degradação do antibiótico se comparadas a utilização das Nps produzidas com o suco da laranja Lima.

Comparando os processos experimentais aplicados, temos a reação de Fenton apresentou melhor resultado quanto ao tempo de degradação das tetraciclinas e a fotocatalise, melhor resultado enquanto a concentração do antibiótico degradada.

Os melhores resultados obtidos na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> do antibiótico, foi quando aplicado as Nps de óxido de ferro produzidas com o extrato da casca da laranja Lima no período 60 min (358 nm). Os melhores resultados obtidos para a reação de Fenton foi utilizando a concentração de Nps de 1,0 g L<sup>-1</sup> e pH da solução igual a 2,5. Para a fotodegradação os melhores resultados foram obtidos quando utilizado a concentração de 0,4 g L<sup>-1</sup> de Nps e pH da solução igual a 5. Os resultados obtidos quando utilizado essas variáveis demonstraram maior eficiência ao final do tempo para o processo de fotodegradação, com cerca de 99% do antibiótico degradado e 86% para a reação de Fenton, porém, nota-se que a reação de Fenton conseguiu obter altos percentuais de degradação em um curto período de tempo, com cerca de 1 min de reação, foi possível obter uma degradação em torno de 77% do antibiótico e após esse período a reação obteve uma degradação constante, até o final dos 60 min. O processo fotocatalítico apresentou uma curva com degradação constante ao longo do tempo. O pico de degradação ocorrido na reação de Fenton está associado à interação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a alta disponibilidade de íons férricos presentes nas superfícies do Nps e o declínio repentino dessa taxa de degradação está associado ao consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é um agente limitante na reação (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009; TAKHUR *et al*, 2022; SEDLAK; ANDREW, 1991; POTTER; ROTH, 1993).

Os resultados obtidos na reação de Fenton e na fotocatalise são superiores ou semelhantes aos encontrados na literatura quando comparados, principalmente,

com os primeiros 20 min da reação, como na degradação da tetraciclina pela reação de Fenton utilizando 3 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 4 mL  $\text{L}^{-1}$  de íons ferrosos que em 15 min de reação removeu 98% da tetraciclina (HAN *et al.*, 2020). Outro estudo utilizou fotodegradação com luz UV ( $30 \text{ mW cm}^{-2}$ ) e  $\text{TiO}_2$ , obtendo remoção total de 35 mg  $\text{L}^{-1}$  do fármaco em 120 min (AHMADI *et al.*, 2017). Fotocatálise utilizando luz visível ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) e MOFs de ferro que conseguiram remoção de aproximadamente 96% de 50 mg  $\text{L}^{-1}$  de tetraciclina em 120 min (Wang *et al.*, 2018). A fotocatálise com luz UVC (10 W)  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  que conseguiu remover cerca de 98% do antibiótico (50 mg  $\text{L}^{-1}$ ) em 60 min (YU *et al.*, 2018).

No processo de adsorção o resultado obtido foi inferior quando comparado a outros materiais, como estudado por Zhai *et al.*, (2022) que conseguiu remover totalmente a tetraciclina em 2h usando uma matriz de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na caracterização e aplicação das Nps produzidas utilizando o extrato e o suco da casca da laranja Lima pode-se afirmar que o método de síntese verde utilizado para a sua obtenção com o ferro e o titânio foi eficaz.

As características das Nps obtidas estão diretamente associadas aos compostos orgânicos presente no suco e no extrato da casca da laranja Lima. De forma global podemos afirmar que as Nps apresentaram monocristais esféricos variando de 10 a 200 nm com superfícies impregnadas do metal utilizado e boa estabilidade térmica e capeamento necessário para aplicá-las em diversos processos.

As Nps se mostraram com porosidade necessária para remover o antibiótico tetraciclina. Quanto aos POA's aplicados neste trabalho, temos que o melhor processo de degradação obtido foi pela reação Fenton, conseguindo degradar o fármaco em um curto período, com resultados significativos a partir do primeiro minuto da reação.

Por fim, temos que as informações obtidas a partir deste trabalho servirão como base para futuras pesquisas na área de síntese verde de nanopartículas, colaborando com o progresso de novos estudos no tratamento de efluentes recalcitrantes por meio de processos oxidativos avançados.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No Brasil os tratamentos de efluentes contendo compostos recalcitrantes são, em grande parte, realizados por processos incapazes de mineralizarem completamente esses compostos, entretanto, o crescimento de novos estudos utilizando diferentes tecnologias geram boas perspectivas para o segmento. A busca por processos que gerem ou reduzam os impactos ambientais com métodos viáveis faz com que o estudo da síntese verde de nanoestruturados contribua significativamente para um futuro mais sustentável, com base nessas informações, segue as sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar outros tipos de metais na produção das Nps com extrato da casca da Laranja Lima e verificar a sua viabilidade;
- Verificar se o tempo de secagem para a produção das Nps influencia diretamente suas características e conseqüentemente sua atividade catalítica;
- Realizar outras análises como a HPCL para identificar melhor a degradação dos compostos, como também se houve geração de novos compostos pela espectroscopia de massa;
- Estudar a aplicação das Nps produzidas neste trabalho para degradar outras substâncias como fármacos e agrotóxicos, uma vez que essas substâncias também fazem parte dos contaminantes de preocupação emergentes;
- Estudar a aplicação das Nps quando inserida em um efluente doméstico, a fim de, identificar possíveis interações com outros compostos e sua eficiência.
- Verificar o custo do processo para implementação das Nps em uma estação de tratamento de efluentes e água e;
- Estudar a aplicação das Nps em outros processos oxidativos avançados, como o processo de Foto-Fenton, eletroquímicos e oxidação supercrítica.

## REFERÊNCIAS

ABDELGHANY, T. M. *et al.* Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: about future directions. a review. **Bionanoscience**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 5-16, 26 abr. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12668-017-0413-3>. Acesso em: 30 abr. 2022.

AHMAD, F.; ZHU, D. & SUN, J. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives. **Environmental Sciences Europe**, [S.L.], v. 33, v.64, p. 1-17, maio, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s12302-021-00505-y>. Acesso em: 20 maio 2022.

AHMADI, Mehdi *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 186, p. 55-63, jan. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088>. Acesso em: 15 mar. 2022.

AHMAD, Naheed; SHARMA, Seema. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Ananas comosus*. **Green and Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 02, n. 04, p. 141-147, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2012.24020>. Acesso em: 15 fev. 2023.

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**: Nanoscience and Nanotechnology, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 015017, 3 mar. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6254/aa5cf7>. Acesso em: 20 jun. 2022.

AKBARI, Alireza *et al.* Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 115, p. 107867, maio, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107867>. Acesso em: 13 jan. 2023.

ALBERNAZ, V.L. Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização físicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico. 122 f. Dissertação (Mestrado) – **Universidade de Brasília, Brasília, DF**, 2014.

ALEGRE, Gabriela Fabiana Soares. **Determinação De Compostos Bioativos E Capacidade Antioxidante Em Sucos Frescos E Pasteurizados De Laranja**. 2015. 70 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Alimentos e Nutrição, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2015

ALMEIDA, Alex-Sandra Farias de *et al.* Síntese de nanopartículas – revisão de literatura. **Revista Agrária Acadêmica**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 53-69, 1 mar. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.32406/v4n2/2021/53-69/agrariacad>. Acesso em: 10 jun. 2022.

ALMOMANI, Fares A. *et al.* Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [S.L.], v. 35, n. 4, p. 982-995, 20 jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/ep.12306>. Acesso em: 08 set. 2022.

ANJALI, R.; SHANTHAKUMAR, S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 246, p. 51-62, set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>. Acesso em: 12 jul. 2022.

ANSES, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Antibiorésistance et environnement Saisine n° 2016-SA-0252. État et causes possibles de la contamination des milieux en France. AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Rapport d'expertise collective. **ANSES**. France, p. 263, 2020.

ANSES-ANMV. Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2019. **Rapport Anses-ANMV**, France, p. 97, 2020.

ARRIOLA, Nathalia Aceval *et al.* Potential of nanofiltration for the concentration of bioactive compounds from watermelon juice. **International Journal of Food Science & Technology**, [S.L.], v. 49, n. 9, p. 2052-2060, 3 mar. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.12513>. Acesso em: 16 jun. 2022.

AUTISTA-TOLEDO, I. *et al.* Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 9 jul. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/es0481169>. Acesso em: 11 abr. 2023.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 557-572, mar. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>. Acesso em: mar. 2023.

BARROS, Helena Rudge de Moraes; FERREIRA, Tânia Aparecida Pinto de Castro; GENOVESE, Maria Inés. Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 134, n. 4, p. 1892-1898, out. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.090>. Acesso em: 13 jun. 2022.

BAUTITZ, Ivonete Rossi. **Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton**. 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BENZIE, Iris F.F.; STRAIN, J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": the frap assay. **Analytical Biochemistry**, [S.L.], v. 239, n. 1, p. 70-76, jul. 1996. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1996.0292>. Acesso em: 24 maio 2022.

BIELEN, Ana *et al.* Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. **Water Research**, [S.L.], v. 126, p. 79-87, dez. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.019>. Acesso em: 23 abr. 2023.

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**. [S.L.], v. 13, p. 100279, maio 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279>. Acesso em: 19 maio 2023.

BOROVAYA, Mariya *et al.* "Green" synthesis of Ag<sub>2</sub>S nanoparticles, study of their properties and bioimaging applications. **Applied Nanoscience**, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 4931-4940, 28 mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-020-01365-3>. Acesso em: 11 jun. 2023.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.e.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lwt - Food Science and Technology**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0023-6438\(95\)80008-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0023-6438(95)80008-5). Acesso em: 07 jun. 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Cartilha informativa: O que devemos saber sobre medicamentos. **ANVISA**. Brasília, p. 101. 2010. Disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/medicamentosf>. Acesso em 25 jul. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **RDC nº 352, de 23 de dezembro de 2002**. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2002/rdc0352\\_23\\_12\\_2002.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2002/rdc0352_23_12_2002.html). Acesso em: 10 jul. 2022.

BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Conceitos e definições**. Brasília, DF, 2020. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/produtos/conceitos-e-definicoes>. Acesso em: 27 jul. 2022.

BRUCE, Ian J. *et al.* Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S.L.], v. 284, p. 145-160, dez. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.032>. Acesso em: 09 dez. 2022.

BUAZAR, F.; BAGHLANI-NEJAZD, M. H.; BADRI, M.; KASHISAZ, M.; KHALEDI-NASAB, A.; KROUSHAWI, F. Facile one-pot photosynthesis of magnetic nanoparticles using potato extract and their catalytic activity, **Starch Journal**, n. 68, p. 796-804, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/star.201500347>. Acesso em: 05 abr. 2022.

CALDERÓN-AYALA, G. *et al.* FLG/silver nanoparticles: nanocomposite by green synthesis. **Diamond and Related Materials**, [S.L.], v. 101, p. 107618, jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107618>. Acesso em: 26 jul. 2022.

CAMPO, Neus *et al.* Inactivation kinetics of antibiotic resistant *Escherichia coli* in secondary wastewater effluents by peracetic and performic acids. **Water Research**, [S.L.], v. 169, p. 115227, fev. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2019.115227>. Acesso em: 28 jul. 2022.

CHAMRITSKI, Irina; BURNS, Gary. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A computer simulation and spectroscopic study. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 109, n. 11, p. 4965-4968, 25 fev. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp048748h>. Acesso em: 03 ago. 2023.

CHEN, Liwei *et al.* 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 of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 371, p. 566-575, jun. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.038>. Acesso em: 22 jun. 2023.

CHOPRA, Ian; ROBERTS, Marilyn. Tetracycline Antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. **Microbiology And Molecular Biology Reviews**, [S.L.], v. 65, n. 2, p. 232-260, jun. 2001. Disponível em: Society for Microbiology. <http://dx.doi.org/10.1128/membr.65.2.232-260.2001>. Acesso em: 09 jul. 2023.

CITRUS BR, Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos. Sucos de Laranja Brasileiro: Na rota da sustentabilidade. **CITRUS BR**. Disponível em <https://citrusbr.com/biblioteca/publicacoes-citrusbr/>. Acesso em 25 jul. 2022.

CORNO, Gianluca *et al.* Effluents of wastewater treatment plants promote the rapid stabilization of the antibiotic resistome in receiving freshwater bodies. **Water Research**, [S.L.], v. 158, p. 72-81, jul. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.031>. Acesso em: 15 jul. 2023.

COUTO, Meylene Aparecida Luzia; CANNIATTI-BRAZACA, Solange Guidolin. Quantificação de vitamina C e capacidade antioxidante de variedades cítricas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.L.], v. 30, p. 15-19, maio 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.031>. Acesso em: 25 jul. 2022.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 209-227, 1 mar. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>. Acesso em: 28 jul. 2022.

DAI, Tiantian *et al.* Performance and mechanism of photocatalytic degradation of tetracycline by Z-scheme heterojunction of CdS@LDHs. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 212, p. 106210, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106210>. Acesso em: 22 ago. 2023.

DANNER, Marie-Claire *et al.* Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 664, p. 793-804, maio

2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.406>. Acesso em: 29 jul. 2023.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

DEVANESAN, Sandhanasamy; ALSALHI, Mohamad s. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Flower Extract of *Abelmoschus esculentus* for Cytotoxicity and Antimicrobial Studies. **International Journal of Nanomedicine**, [S.L.], v. 16, p. 3343-3356, maio 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2147/ijn.s307676>. Acesso em: 17 jul. 2022.

DHASARATHAN, P. *et al.* Utilisation of Green Synthesised Silver Nanoparticles for Water Quality Management. **Advances In Nanoparticles**, [S.L.], v. 07, n. 04, p. 77-84, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2018.74007>. Acesso em: 15 ago. 2023.

DIAS, Flaviana R. F.; FERREIRA, Vitor F.; CUNHA, Anna C. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. *Revista Virtual de Química*, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20120060>. Acesso em: 30 jul. 2022.

DEMORTIÈRE, A. *et al.* Size-dependent properties of magnetic iron oxidenanocrystals. **Nanoscale**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 225-232, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c0nr00521e>. Acesso em: 25 set. 2022.

DU, Jinge *et al.* Corn-silk-templated synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles for efficient oxidation of organic pollutants and pathogenic bacteria under solar light. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.L.], v. 572, p. 237-249, jul. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.018>. Acesso em: 20 out. 2022.

ES'HAGHI, Zarrin; VAFAEINEZHAD, Fatemeh; HOOSHMAND, Sara. 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**, [S.L.], v. 102, p. 403-409, jul. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.04.011>. Acesso em: 12 jul. 2023.

EBRAHIMINEZHAD, Alireza *et al.* Plant-Mediated Synthesis and Applications of Iron Nanoparticles. **Molecular Biotechnology**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 154-168, 18 dez. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12033-017-0053-4>. Acesso em: 06 ago. 2023.

ECDC (European Centre for Disease Prevention and Control); EFSA (European Food Safety Authority); EMA (European Medicines Agency). Third joint inter-agency report on integrated analysis of consumption of antimicrobial agents and occurrence

of antimicrobial resistance in bacteria from humans and food-producing animals in the EU/EEA. **EFSA Journal**, [S.L.], v. 19, n. 6, p. 1-139, jun. 2021.

EHRAMPOUSH, Mohammad Hassan *et al.* Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 13-84, dez. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0237-4>. Acesso em: 27 set. 2023.

ELMOLLA, Emad; CHAUDHURI, Malay. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 170, n. 2-3, p. 666-672, 30 out. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.013>. Acesso em: 16 jul. 2023.

EL-REFAI, Ahmed A. *et al.* Eco-friendly synthesis of metal nanoparticles using ginger and garlic extracts as biocompatible novel antioxidant and antimicrobial agents. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 71-81, 13 fev. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s40097-018-0255-8>. Acesso em: 18 jul. 2022.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivares de Laranja da Embrapa** Disponível em: <https://www.embrapa.br/cultivar/laranja>. Acesso em: 15 jul. 2022.

FAEG, Federação de Agricultura e Pecuária de Góias. Brasil se destaca como maior produtor mundial de laranja e exportador de suco da fruta. **FAEG**. Disponível em: <https://sistemafaeg.com.br/faeg/noticias/citrus/brasil-se-destaca-como-maior-produtor-mundial-de-laranja-e-exportador-de-suco-da-fruta>. Acesso em: 20 jul. 2021.

FARACI, Giuseppe *et al.* Modified Raman confinement model for Si nanocrystals. **Physical Review B**, [S.L.], v. 73, n. 3, p. 1-15, 10 jan. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.73.033307>. Acesso em: 19 jul. 2023.

FARAMARZI, Mohammad Ali; SADIGHI, Armin. Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 189-190, p. 1-20, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2012.12.001>. Acesso em: 06 jun. 2023.

FARTO, Cindy *et al.* Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 6, 19 maio 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21168/reg.v18e6>. Acesso em: 04 jun. 2022.

FENG, Hongwei *et al.* The sol-gel synthesis and photocatalytic activity of Gd-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 733, p. 136676, out. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136676>. Acesso em: 01 ago. 2023.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, [S.L.], v. 65, p. 899-910, 1894. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/ct8946500899>. Acesso em: 13 jun. 2022.

FREITAS, Fernanda Beatriz Aires de; CÂMARA, Myrelle Yasmine de Freitas; FREIRE, Martins Daniel Freitas. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química**, [S.L.], p. 610-618, nov. 2015. Editora Edgard Blücher. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5151/chenpro-5erq-am1>. Acesso em: 07 jun. 2022.

FRIEDMANN, Donia; MENDIVE, Cecilia; BAHNEMANN, Detlef. TiO<sub>2</sub> for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 99, n. 3-4, p. 398-406, 9 set. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>. Acesso em: 03 jul. 2023.

FERNANDES, Joana P. *et al.* Pharmaceutical Compounds in Aquatic Environments—Occurrence, **Fate and Bioremediation Prospective. Toxics**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 257, 9 out. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/toxics9100257>. Acesso em: 03 jun. 2022.

GAO, Feng *et al.* Synthesis of polyhedral iron oxide nanocrystals bound by high-index facets. **Science China Chemistry**, [S.L.], v. 57, n. 1, p. 114-121, 12 out. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-013-4973-y>. Acesso em: 19 jul. 2022.

GAO, Pin *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: mass balance and removal processes. **Chemosphere**, [S.L.], v. 88, n. 1, p. 17-24, jun. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.017>. Acesso em: 19 jul. 2022.

GARG, Seema *et al.* Plant leaf extracts as photocatalytic activity tailoring agents for BiOCl towards environmental remediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 165, p. 357-366, dez. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.024>. Acesso em: 01 ago. 2023.

GERALDES, Adriana Napoleão *et al.* Green Nanotechnology from Plant Extracts: synthesis and characterization of gold nanoparticles. **Advances In Nanoparticles**, [S.L.], v. 05, n. 03, p. 176-185, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2016.53019>. Acesso em: 17 jul. 2022.

GILER-MOLINA, José Miguel *et al.* Degradation of Oxytetracycline in Aqueous Solutions: application of homogeneous and heterogeneous advanced oxidative processes. **Sustainability**, [S.L.], v. 12, n. 21, p. 8807, 23 out. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/su12218807>. Acesso em: 14 maio 2023.

GIRARDI *et al.* Guia de reconhecimento dos citros em campo: um guia prático para o reconhecimento em campo de variedades de laranja-doce e outras espécies de



citros cultivadas no estado de São Paulo e Triângulo Mineiro. **Fundecitrus**, 158p. 2021.

GOHAR, Madiha *et al.* Controlled-shed poultry farming practices in Pakistan select for antibiotic resistant *Escherichia coli*. **Journal of Global Antimicrobial Resistance**, [S.L.], v. 12, p. 24-25, mar. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jgar.2017.11.015>. Acesso em: 15 jul. 2022.

GOYA, G. F. *et al.* Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, [S.L.], v. 94, n. 5, p. 3520-3528, 19 ago. 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1599959>. Acesso em: 12 jan. 2023.

GOMATHI, M. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using *Gymnema sylvestre* leaf extract and evaluation of its antibacterial activity. **South African Journal of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 32, p. 1-4, abr. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2019.11.005>. Acesso em: 25 maio 2022.

GONZÁLEZ-PLAZA, Juan José *et al.* Antibiotic-manufacturing sites are hot-spots for the release and spread of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in receiving aquatic environments. **Environment International**, [S.L.], v. 130, p. 104735, set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.007>. Acesso em: 20 jul. 2022.

GRUEL, Gaëlle *et al.* Antimicrobial use and resistance in *Escherichia coli* from healthy food-producing animals in Guadeloupe. **Bmc Veterinary Research**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 116, 8 mar. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s12917-021-02810-3>. Acesso em: 29 jun. 2022.

GUIMARÃES, IARA DO ROSÁRIO. Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos. Lavras, **UFLA**, 87p. 2007.

HAN, Chee-Hun *et al.* Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: their transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, [S.L.], v. 172, p. 115514, abr. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2020.115514>. Acesso em: 09 jul 2022.

HE, Pinjing *et al.* Fate of antibiotics and antibiotic 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**, [S.L.], v. 85, p. 17-34, nov. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.004>. Acesso em: 20 jun. 2022.

HE, Yujie *et al.* Evaluation of attenuation of pharmaceuticals, toxic potency, and antibiotic resistance genes in constructed wetlands treating wastewater effluents. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 631-632, p. 1572-1581, ago. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.083>. Acesso em: 30 jun. 2022.

HE, Yangqing *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Alpinia katsumadai*, and their antioxidant, cytotoxicity, and antibacterial activities. *Rsc*

Advances, [S.L.], v. 7, n. 63, p. 39842-39851, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra05286c>. Acesso em: 12 out. 2022.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agropecuária**. 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/>. Acesso em: 20 jul. 2020.

IQBAL, M et al. Microwave assisted synthesis of zinc vanadate nanoparticles and photocatalytic application. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 015070, 1 jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab692e>. Acesso em: 23 ago. 2023.

IVANETS, Andrei *et al.* Heterogeneous Fenton Oxidation Using Magnesium Ferrite Nanoparticles for Ibuprofen Removal from Wastewater: optimization and kinetics studies. **Journal of Nanomaterials**, [S.L.], v. 2020, p. 1-9, 16 set. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2020/8159628>. Acesso em: 19 jul. 2022.

JAWHARI, T.; QUINTANILLA, L.; PASTOR, J. M. A comparison of specular reflection and PA-FTIR techniques in the analysis of annealed injection-molded polyamide 6,6. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 51, n. 3, p. 463-471, 18 jan. 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/app.1994.070510309>. Acesso em: 17 jul. 2023.

JIANG, Ting *et al.* Synthesis of Mesoporous Iron Oxides by an Inverse Micelle Method and Their Application in the Degradation of Orange II under Visible Light at Neutral pH. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 119, n. 19, p. 10454-10468, 29 abr. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b020>. Acesso em: 28 maio 2022.

KARAAGAC, Ozgur; KOÇKAR, Hakan; TANRISEVER, Taner. Properties of Iron Oxide Nanoparticles Synthesized at Different Temperatures. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, [S.L.], v. 24, n. 1-2, p. 675-678, 16 out. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-010-0932-4>. Acesso em: 21 jul. 2023.

KAREN *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of Orange II using iron nanoparticles supported on natural and functionalized fique fiber. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 4178-4188, ago. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.001>. Acesso em: 15 jul. 2022.

KARIM, Ansa V.; SHRIWASTAV, Amritanshu. Degradation of ciprofloxacin using photo, sono, and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: degradation kinetics and pathways. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 392, p. 124853, jul. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.124853>. Acesso em: 16 jul. 2023.

KHALAFI, Tariq; BUAZAR, Foad; GHANEMI, Kamal. Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 6866, 3 maio 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-43368-3>. Acesso em: 29 ago. 2023.

KIM, Dong-Shin *et al.* Comparative Metabolomics Analysis of Citrus Varieties. **Foods**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 2826, 16 nov. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/foods10112826>. Acesso em: 12 jun. 2023.

KIM, Yiram; LI, Chao-Jun. Perspectives on green synthesis and catalysis. **Green Synthesis and Catalysis**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-11, jun. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gresc.2020.06.002>. Acesso em: 18 set. 2022.

KING, Tracy L.B.; SCHMIDT, Stefan; ESSACK, Sabiha 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 Total Environment**, [S.L.], v. 712, p. 135550, abr. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135550>. Acesso em: 25 ago. 2023.

KLAUSON, Deniss *et al.* Advanced oxidation processes for sulfonamide antibiotic sulfamethizole degradation: process applicability study at ppm level and scale-down to ppb level. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103287, out. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103287>. Acesso em: 19 dez. 2022.

KOVALAKOVA, Pavla *et al.* Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 251, p. 126351, jul. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>. Acesso em: 29 jan. 2023.

KOSMULSKI, Marek. The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 296, p. 102519, out. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2021.102519>. Acesso em: 16 abr. 2022.

KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, [S.L.], v. 75, n. 4, p. 417-434, abr. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>. Acesso em: 05 jul. 2022.

KÜMMERER, Klaus. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 90, n. 8, p. 2354-2366, jun. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>. Acesso em: 05 jul. 2022.

LARSSON, D. G. Joakim. Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. *Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences*, [S.L.], v. 369, n. 1656, p. 20130571, 19 nov. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0571>. Acesso em: 18 jul. 2022.

LEME, Edson José de Arruda. **Manual prático de tratamento de águas residuárias**. São Carlos: EdUFSCar, 2007. p. 595, 2007.

LI, Yanjing; FU, Yunzhi; ZHU, Mingshan. Green synthesis of 3D tripyramid TiO<sub>2</sub> architectures with assistance of aloe extracts for highly efficient photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.],

v. 260, p. 118149, jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118149>. Acesso em: 18 jul. 2023.

LIANG, Xiaoliang *et al.* The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure  $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$  (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: an xanes and tg-dsc investigation. **Solid State Sciences**, [S.L.], v. 15, p. 115-122, jan. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.10.005>. Acesso em: 22 ago. 2023.

LIN, Haifeng *et al.* NMR-based quantitative component analysis and geographical origin identification of China's sweet orange. **Food Control**, [S.L.], v. 130, p. 108292, dez. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108292>. Acesso em: 25 jun. 2022.

LIU, Shan-Shan *et al.* Chlorine disinfection increases both intracellular and extracellular antibiotic resistance genes in a full-scale wastewater treatment plant. **Water Research**, [S.L.], v. 136, p. 131-136, jun. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.036>. Acesso em: 25 ago, 2023.

LOPES, Luisamara *et al.* Uso De Antibióticos Na Cura E Controle De Mastite Clínica e Subclínica Causada Por Principais Microrganismos Contagiosos Em Bovinos Leiteiros: Revisão De Literatura. **Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária**. Garça: FAEF, 15 p. 2015.

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

MAIA, Patrícia Penido; RATH, Susanne; REYES, Felix Guillermo Reyes. Antimicrobianos em alimentos de origem vegetal - uma revisão. *Segurança Alimentar e Nutricional*, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 49-64, 4 fev. 2015. **Universidade Estadual de Campinas**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20396/san.v16i1.1811>. Acesso em: 13 jul. 2022.

MALAKOOTIAN, Mohammad *et al.* Facile and green synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @CMC as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.L.], v. 129, p. 138-151, set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.022>. Acesso em: 22 jul. 2023.

MANDAL, Sujata *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Cannabis sativa Extracts and Their Anti-Bacterial Activity. **Green and Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 11, n. 01, p. 28-38, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2021.111004>. Acesso em: 28 jul. 2023.

MANSOURI, Fatma *et al.* Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: state of the art and trends. *Applied Sciences*, [S.L.], v. 11, n. 14, p. 6659, 20 jul. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/app11146659>. Acesso em: 19 jul. 2022.

MAPAQ, Le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Audit de performance. Utilisation des antibiotiques chez les animaux destinés à l'alimentation. **Le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation**, 7, p. 7- 49, 2019.

MAZIVILA, Sarmiento J. *et al.* A review on advanced oxidation processes: from classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 24, p. 72, out. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00072>. Acesso em: 09 jun. 2023.

MELO, Enayde de Almeida *et al.* Capacidade antioxidante de frutas. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, [S.L.], v. 44, n. 2, p. 193-201, jun. 2008. **FapUNIFESP (SciELO)**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322008000200005>. Acesso em: 17 jul. 2022.

MARTÍNEZ, José L. Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Natural Environments. **Science**, [S.L.], v. 321, n. 5887, p. 365-367, 18 jul. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1159483>. Acesso em: 22 jul. 2022.

MEZZOMO, Natália; FERREIRA, Sandra R. S. Carotenoids Functionality, Sources, and Processing by Supercritical Technology: a review. **Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 2016, p. 1-16, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/3164312>. Acesso em: 27 ju. 2023..

MILAKOVIĆ, Milena *et al.* 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**, [S.L.], v. 706, p. 136001, mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136001>. Acesso em: 14 jul. 2023.

MIRZAEI, Roya *et al.* Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. **Chemosphere**, [S.L.], v. 221, p. 55-66, abr. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.187>. Acesso em: 09 maio 2023.

MITTAL, Amit Kumar; CHISTI, Yusuf; BANERJEE, Uttam Chand. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, [S.L.], v. 31, n. 2, p. 346-356, mar. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>. Acesso em: 25 abr. 2023.

MOGHADDAS, Seyyed Mohammad Tabrizi Hafez *et al.* Green synthesis of hexagonal-shaped zinc oxide nanosheets using mucilage from flaxseed for removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 296, p. 111834, dez. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111834>. Acesso em: 08 maio 2023.

MOREL, Mauricio; MARTÍNEZ, Francisco; MOSQUERA, Edgar. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite. **Journal of**

**Magnetism and Magnetic Materials**, [S.L.], v. 343, p. 76-81, out. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.075>. Acesso em: 28 jun. 2023.

MUKIMIN, Aris; VISTANTY, Hanny; ZEN, Nur. Hybrid advanced oxidation process (HAOP) as highly efficient and powerful treatment for complete demineralization of antibiotics. **Separation and Purification Technology**, [S.L.], v. 241, p. 116728, jun. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116728>. Acesso em: 19 fev. 2023.

NIE, Mingxing *et al.* Degradation of tetracycline in water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres as Fenton-like catalysts: kinetics, mechanisms and pathways. **New Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 44, n. 7, p. 2847-2857, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d0nj00125b>. Acesso em: 05 fev. 2023.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 69-72, fev. 1998. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000100011>. Acesso em: 28 jun. 2022.

OLIVEIRA, Clayton Rodrigues de. **Análise da sazonalidade e regionalidade em suco de laranja natural por ressonância magnética nuclear (RMN) e quimiometria**. 2017. 89 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Orgânica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

OLIVEIRA et al. Laranjeiras sem acidez. **Embrapa Clima Temperado**, Pelotas, 23 p. 2010.

OLUSEGUN, Sunday Joseph *et al.* Photocatalytic Degradation of Antibiotics by Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. Tetracycline Case. **Catalysts**, [S.L.], v. 11, n. 10, p. 1243, 15 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal11101243>. Acesso em: 17 jul. 2023.

PARIDA, K.M.; PANY, Soumyashree; NAIK, Brundabana. 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**, [S.L.], v. 38, n. 9, p. 3545-3553, mar. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.118>. Acesso em: 17 jul. 2023.

PASSOS, Clara Romanholi. **Comparação do teor de compostos bioativos e capacidade antioxidante em sucos naturais e integrais, néctares, preparados líquidos e sólidos para refresco**. 2019. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Médicas, Departamento de Clínica Médica, Universidade de São Paulo - Usp, Ribeirão Preto, 2019.

PEI, Yong *et al.* Compositional Analysis of Four Kinds of Citrus Fruits with an NMR-Based Method for Understanding Nutritional Value and Rational Utilization: from pericarp to juice. **Molecules**, [S.L.], v. 27, n. 8, p. 2579, 16 abr. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules27082579>. Acesso em: 15 maio 2023.

PEREIRA-MAIA, Elene Cristina et al. Tetraciclinas e gliciliclinas: uma visão geral. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 700-706, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000300038>. Acesso em: 22 mar. 2023.

PHAM, Thi Thu Hang et al. Analysis of antibiotic multi-resistant bacteria and resistance genes in the effluent of an intensive shrimp farm (Long An, Vietnam). **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 214, p. 149-156, maio 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.089>. Acesso em: 15 jun. 2023.

PINHEIRO, Antônio L. B. et al. Princípios fundamentais dos lasers e suas aplicações. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria** - Vol. 4, [S.L.], p. 815-894, 31 jan. 2017. Editora Blucher. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5151/9788521211150-23>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PIRSAHEB, Meghdad; HOSSAINI, Hiwa; JANJANI, Hosna. Reclamation of hospital secondary treatment effluent by sulfate radicals based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for removal of antibiotics. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 153, p. 104430, mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2019.104430>. Acesso em: 28 jul. 2022.

PYLYPCHUK, Ie. V. et al. Gd-DTPA Adsorption on Chitosan/Magnetite Nanocomposites. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 168, 31 mar. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1363-3>. Acesso em: 24 ago. 2023.

POTTER, F. John; ROTH, John A. Oxidation of Chlorinated Phenols Using Fenton's Reagent. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 151-170, jan. 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1089/hwm.1993.10.151>. Acesso em: 18 jul. 2023.

PRASAD, Cheera et al. 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**, [S.L.], v. 221, p. 993-998, set. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.006>. Acesso em: 30 jun. 2022.

PRASAD, Cheera et al. Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using Murraykoenigii leaves extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 5, n. 5, p. 4374-4380, out. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.026>. Acesso em: 29 maio 2022.

PRASAD, Cheera et al. 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**, [S.L.], v. 700, p. 252-258, abr. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.363>. Acesso em: 29 maio 2022.

QIAN, Xiaoxiao et al. Perovskite cesium lead bromide quantum dots: a new efficient photocatalyst for degrading antibiotic residues in organic system. **Journal of Cleaner**

**Production**, [S.L.], v. 249, p. 119335, mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119335>. Acesso em: 03 ago. 2023.

QUINA, Frank H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 1028-1029, dez. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000600031>. Acesso em: 05 jul. 2022.

QUTOB, Mohammad *et al.* A review of radical and non-radical degradation of amoxicillin by using different oxidation process systems. **Environmental Research**, [S.L.], v. 214, p. 113833, nov. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2022.113833>. Acesso em: 11 jun. 2022.

RAHMAYENI *et al.* 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**, [S.L.], v. 22, n. 5, p. 228, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0228>. Acesso em: 05 set. 2023.

RAHNI, Soghra Yaghoobi; KAKHKI, Roya Mohammadzadeh. Facile and green synthesis of Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nanostructures via Moringa peregrina natural extract as a high-performance photo catalyst. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 34, n. 2, p. 5292, 16 dez. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.5392>. Acesso em: 15 set. 2023.

RAI, Mahendra. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. **Ciência e Cultura**, [S.L.], v. 65, n. 3, p. 44-48, jul. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21800/s0009-67252013000300014>. Acesso em: 25 jul. 2023.

RAMIREZ-NUÑEZ, A L *et al.* In vitromagnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles from Cinnamomum verum and Vanilla planifolia: the concert of green synthesis and therapeutic possibilities. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 29, n. 7, p. 074001, 11 jan. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aaa2c1>. Acesso em: 08 jul. 2023.

RASHIDI, Mahnoosh; ISLAMI, Mohammad Reza. 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**, [S.L.], v. 27, n. 17, p. 21455-21467, 10 abr. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08598-3>. Acesso em: 14 ago. 2023.

RASHIDI, Mahnoosh; ISLAMI, Mohammad Reza; TAHMASSEBI, Daryoush. Affordable and environmentally friendly method for the synthesis of a green silver nanophotocatalyst based on Mespilus germanica. **Sn Applied Sciences**, [S.L.], v. 2, n. 4, p. 668, 16 mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-020-2471-3>. Acesso em: 18 ago. 2023.

RE, Roberta *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, [S.L.], v. 26, n. 9-10, p. 1231-



1237, maio 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0891-5849\(98\)00315-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0891-5849(98)00315-3). Acesso em: 05 ago. 2023.

REGITANO, Jussara Borges; LEAL, Rafael Marques Pereira. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 601-616, jun. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832010000300002>. Acesso em: 09 abr. 2022.

REHMAN, Shams Ur *et al.* Comparative analysis of citrus fruits for nutraceutical properties. **Food Science and Technology**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 153-157, jun. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/fst.07519>. Acesso em: 28 ago. 2022.

SADEGHFAR, Fardin; GHAEDI, Mehrorang; ZALIPOUR, Ziba. Advanced oxidation. Photocatalysis: **Fundamental Processes and Applications**, [S.L.], p. 225-324, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-818806-4.00001-2>. Acesso em: 08 jul. 2023.

SAHA, Bedabrata *et al.* Preferential and Enhanced Adsorption of Different Dyes on Iron Oxide Nanoparticles: a comparative study. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 16, p. 8024-8033, 31 mar. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp109258f>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SAINI, Ramesh Kumar; NILE, Shivraj Hariram; PARK, Se Won. Carotenoids from fruits and vegetables: chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. **Food Research International**, [S.L.], v. 76, p. 735-750, out. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.07.047>. Acesso em: 15 set. 2023.

SANTANA NETO, Deocleciano Cassiano de *et al.* Solid-liquid extraction of bioactive compounds from Spondias mombin L. by-products: optimization and identification of phenolic profile. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 39, n. 2, p. 511-525, 3 jan. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s43153-021-00209-z>. Acesso em: 20 ago. 2023.

SANTOS, Lisa Sousa Cerqueira *et al.* Produção e caracterização física e química do bioetanol a partir de resíduos de biomassa da banana Musa acuminata, laranja Citrus sinensis e maracujá Passiflora edulis f. flavicarpa. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, [S.L.], v. 7, n. 16, p. 525-535, 2020. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.21438/rbgas\(2020\)071605](http://dx.doi.org/10.21438/rbgas(2020)071605). Acesso em 04 maio 2022.

SAROJ, Sudhakar; SINGH, Laxman; SINGH, Satya Vir. 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 and Photobiology A: **Chemistry**, [S.L.], v. 396, p. 112532, jun. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112532>. Acesso em: 18 maio 2022.

SEDLAK, David L.; ANDREN, Anders W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 777-782, abr.

1991. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00016a024>. Acesso em 06 ago. 2023.

SEMERARO, Paola *et al.* Photocatalytic Degradation of Tetracycline by ZnO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Paramagnetic Nanocomposite Material. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 10, n. 8, p. 1458, 25 jul. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/nano10081458>. Acesso em: 25 fev. 2021.

SHAO, Binbin *et al.* 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**, [S.L.], v. 368, p. 730-745, jul. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.013>. Acesso em 05 mar. 2023.

SHAO, Sicheng; WU, Xiangwei. Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review. **Critical Reviews in Biotechnology**, [S.L.], v. 40, n. 7, p. 1010-1018, 10 ago. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/07388551.2020.1805585>. Acesso em: 19 fev. 2023.

SHARMA, Virender K.; YNGARD, Ria A.; LIN, Yekaterina. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 145, n. 1-2, p. 83-96, jan. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>. Acesso em 06 maio 2022.

SHI, Wen *et al.* Synthesis of Yolk–Shell Structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@void@CdS Nanoparticles: a general and effective structure design for photo-fenton reaction. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 8, n. 32, p. 20831-20838, 8 ago. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b07644>. Acesso em: 12 jul. 2023.

SIMATOVIĆ, Ana; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, Nikolina. Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Industry Effluents and Effluent-Impacted Environments. **The Handbook of Environmental Chemistry**, [S.L.], p. 101-122, 2019. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1007/698\\_2019\\_389](http://dx.doi.org/10.1007/698_2019_389). Acesso em: 08 mar. 2023.

SINGH, Anirudh *et al.* Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: a review. **Biotechnology Reports**, [S.L.], v. 25, p. 427, mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00427>. Acesso em 03 mar. 2022.

SILVA, Fábio Lacerda Resende e. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SILVA, Luciane Dias da. Síntese verde, caracterização e atividade biológica de nanopartículas de prata obtidas utilizando extratos de *Hancornia speciosa* Gomes - Apocynaceae (mangabeira). 101 f., il. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Nanobiotecnologia) —**Universidade de Brasília**, 2014.

SIQUEIRA, D. L.; SALOMÃO, LCC. **Citros do plantio à colheita**. Viçosa: UFV, 2017.

SOLANO, Ricardo A. *et al.* Fe-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Green Chemistry for Potential Application in Waste Water Photocatalytic Treatment. **Journal of Nanotechnology**, [S.L.], v. 2019, p. 1-11, 20 jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2019/4571848>. Acesso em: 02 fev. 2023.

SOUZA, Luana Miranda de; PORTO, Paulo Sérgio da Silva; MUNIZ, Eduardo Perini. A utilização da síntese verde na produção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro: uma análise bibliométrica. **Research, Society and Development**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1081518, 1 jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v8i1.518>. Acesso em 05 mar. 2022.

SPERLING, Marcos Von. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: UFMG. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuais**, 4ª ed. v.2, 211p., 2014.

SRIKAR, Sista Kameswara *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles: a review. **Green and Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 06, n. 01, p. 34-56, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2016.61004>. Acesso em: 28 jul. 2023.

SYLVIA, Devi Henam; PREMANANDA, Singh Henam; DAVID, Singh Thiyam. Green synthesized urchin like Pt/Cu bimetallic photonanocatalysts: understanding composition effect. **Materials Research Bulletin**, [S.L.], v. 86, p. 277-286, fev. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.030>. Acesso em: 20 ago. 2023.

TAVASOL, Fatemeh *et al.* Design a new photocatalyst of sea sediment/titanate to remove cephalixin antibiotic from aqueous media in the presence of sonication/ultraviolet/hydrogen peroxide: pathway and mechanism for degradation. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 65, p. 105062, jul. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105062>. Acesso em: 20 jul. 2023.

TEIXEIRA, Viviane Gomes *et al.* Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 65, dez. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>. Acesso em: 20 set. 2023.

THAKKAR, Kaushik N.; MHATRE, Snehit S.; PARIKH, Rasesh Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 257-262, abr. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>. Acesso em: 15 ago. 2023.

THAKUR, Amit K. *et al.* Pharmaceutical waste-water treatment via advanced oxidation based integrated processes: an engineering and economic perspective. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 54, p. 103977, ago. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103977>. Acesso em 30 set. 2023.

TRACTZ, G. T.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P. Síntese e aplicação de TiO<sub>2</sub> em células solares: uma análise da proporção de isopropóxido de titânio.

**Cerâmica**, [S.L.], v. 67, n. 381, p. 83-89, mar. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132021673813012>. Acesso em: 22 ago. 2023.

TUROLLA, A. *et al.* Antibiotic resistant bacteria in urban sewage: role of full-scale wastewater treatment plants on environmental spreading. **Chemosphere**, [S.L.], v. 191, p. 761-769, jan. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.099>. Acesso em: 25 ago. 2023.

VANLALVENI, Chhangte *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 2804-2837, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra09941d>. Acesso em: 06 fev 2022.

VIDOVIX, Taynara Basso *et al.* Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue. **Materials Letters**, [S.L.], v. 257, p. 126685, dez. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126685>. Acesso em: 10 jun. 2023.

VIDYA., C *et al.* Hazard free green synthesis of ZnO nano-photo-catalyst using Artocarpus Heterophyllus leaf extract for the degradation of Congo red dye in water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 3172-3180, ago. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.058>. Acesso em: 20 maio 2023.

VLADÁR, András E.; HODOROABA, Vasile-Dan. Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. **Characterization of Nanoparticles**, [S.L.], p. 7-27, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-814182-3.00002-x>. Acesso em 05 ago. 2023.

UNEP, United Nations Environment Programme. Frontiers 2017: Emerging Issues of Environmental Concern. **United Nations Environment Programme**, Nairob. p. 1-32, 2017.

WANG, Dongbo *et al.* Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 519, p. 273-284, jun. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.067>. Acesso em: 20 mar. 2023.

WANG, Zhongjun *et al.* One-pot green synthesis of biocompatible arginine-stabilized magnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 20, n. 46, p. 465606, 22 out. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/46/465606>. Acesso em 26 jul. 2022.

WATERHOUSE, Andrew L. Determination of Total Phenolics. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, [S.L.], p. 96, fev. 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/0471142913.faa0101s06>. Acesso em: 03 jul. 2022.

WIDDATALLAH, Marvit Osman *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Nigella sativa* Seeds and Evaluation of Their Antibacterial Activity. **Advances**

in **Nanoparticles**, [S.L.], v. 09, n. 02, p. 41-48, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2020.92003>. Acesso em 18 dez. 2022.

WILHELM, Renan Ziemann. **RMN Aliada A Métodos Estatísticos Para Controle De Qualidade De Sucos Integrais E Néctares De Laranja**. 2021. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2021.

WU, Wei et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 023501, 28 abr. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>. Acesso em: 08 fev. 2023.

XIN, Shuaishuai *et al.* Enhanced heterogeneous photo-Fenton-like degradation of tetracycline over CuFeO<sub>2</sub>/biochar catalyst through accelerating electron transfer under visible light. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 285, p. 112093, maio 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112093>. Acesso em: 19 jan. 2023.

XU, Qianyu *et al.* Mechanism and impact of synthesis conditions on the one-step green synthesis of hybrid RGO@Fe/Pd nanoparticles. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 710, p. 136308, mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136308>. Acesso em: 08 ago. 2023.

YANG, Haiyan *et al.* Comparison of ciprofloxacin degradation in reclaimed water by UV/chlorine and UV/persulfate advanced oxidation processes. **Water Environment Research**, [S.L.], v. 91, n. 12, p. 1576-1588, 23 jul. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/wer.1144>. Acesso em: 06 nov 2022.

YANG, Xiuru *et al.* Freestanding 3D MoS<sub>2</sub> nanosheets/graphene aerogel heterostructure as a recyclable photocatalyst for efficiently degrading antibiotic residues. **Materials Letters**, [S.L.], v. 252, p. 5-7, out. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.084>. Acesso em: 12 out. 2022.

YOUSEFI, Taher; GOLIKAND, Ahmad Nozad; MASHHADIZADEH, Mohammad Hossein. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 16, n. 6, p. 1837-1841, dez. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.018>. Acesso em 14 out. 2022.

YU, Xiaodan *et al.* Effective Removal of Tetracycline by Using Bio-Templated Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Heterojunctions as a UV-Fenton Catalyst. **Catalysis Letters**, [S.L.], v. 149, n. 2, p. 552-560, 11 set. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-018-2544-8>. Acesso em 14 nov. 2022.

YUAN, Min *et al.* Green synthesized iron nanoparticles as highly efficient fenton-like catalyst for degradation of dyes. **Chemosphere**, [S.L.], v. 261, p. 127618, dez. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127618>. Acesso em: 08 dez. 2022.

ZAMRI, Muhammad Syahin Firdaus Aziz; SAPAWE, Norzahir. Effect of pH on Phenol Degradation Using Green Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 19, p. 1321-1326, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.144>. Acesso em 20 jan. 2023.

ZARGOOSH, Kiomars; ALIABADI, Hossein Moradi. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: eu<sup>2+</sup>. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 12, p. 100273, dez. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100273>. Acesso em: 09 jan. 2023.

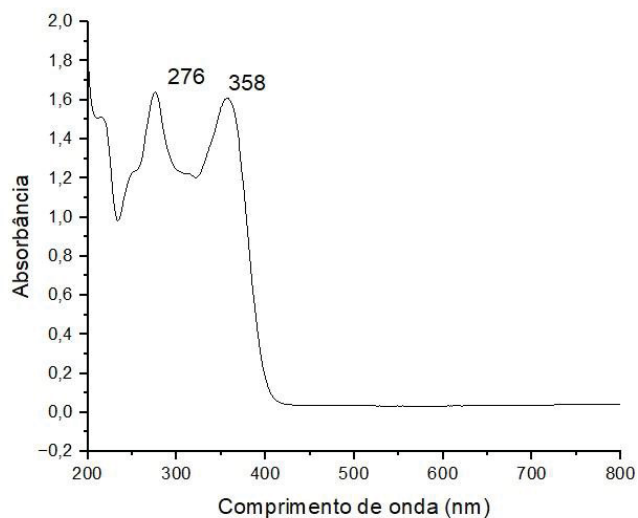
ZHAI, Wangjian *et al.* Adsorption mechanism for tetracycline onto magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: adsorption isotherm and dynamic behavior, location of adsorption sites and interaction bonds. **Vacuum**, [S.L.], v. 195, p. 110634, jan. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110634>. Acesso em: 06 dez. 2022.

ZHANG, Qian-Qian *et al.* Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 49, n. 11, p. 6772-6782, 21 maio 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b00729>. Acesso em: 02 ago. 2023.

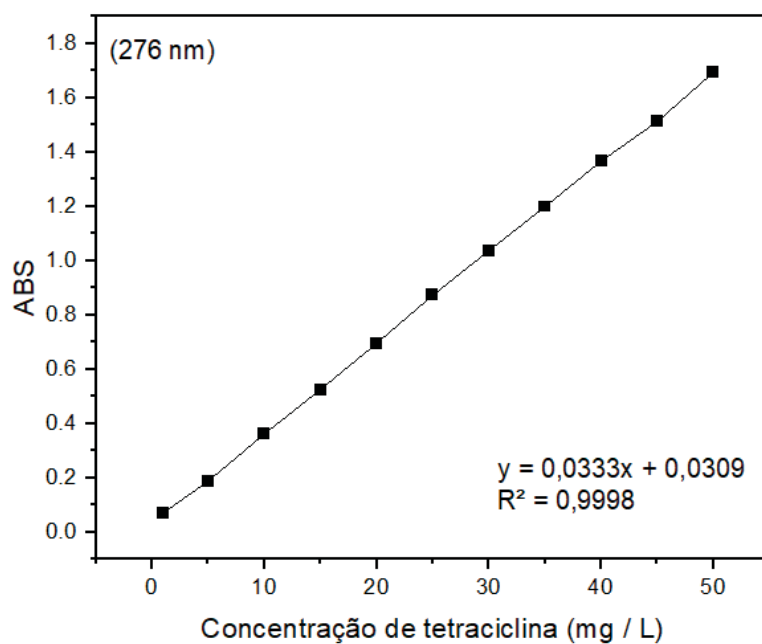
ZHANG, Zhenzong *et al.* In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and high efficient degradation of antibiotic under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 261, p. 118212, fev. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118212>. Acesso em: 12 fev. 2023.

ZHAO, Renxin *et al.* Deciphering of microbial community and antibiotic resistance genes in activated sludge reactors under high selective pressure of different antibiotics. **Water Research**, [S.L.], v. 151, p. 388-402, mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.034>. Acesso em 25 mar. 2022.

ZHU, Xiang-Dong *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>. **Chemosphere**, [S.L.], v. 92, n. 8, p. 925-932, ago. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.066>. Acesso em: 20 mar. 2022.

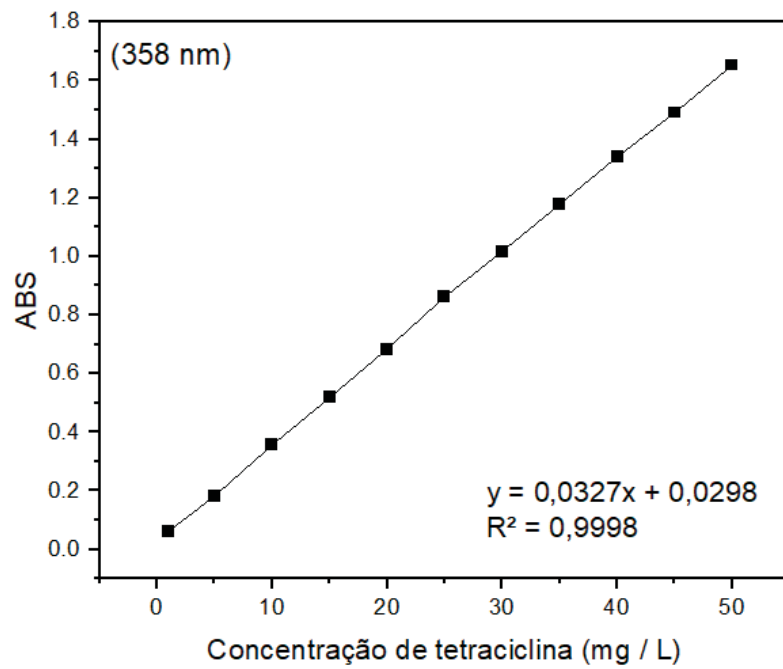
**ANEXO 1 - VARREDURA ESPECTRAL DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA**

Fonte: O autor, (2023).

**ANEXO 2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA EM 276 NM**

Fonte: O autor, (2023).

### ANEXO 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ANTIBIÓTICO TETRACICLINA EM 358 NM



Fonte: O autor, (2023).