



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



PALOMA LIMA DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO PARA
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO POR
FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

Orientação: Prof^a. Dr^a. Líbia de Sousa Conrado Oliveira
(UAEQ/CCT/UFCG)

Campina Grande, Outubro de 2022

PALOMA LIMA DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO PARA
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO POR
FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

Tese de Doutorado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, da Universidade
Federal de Campina Grande, como
requisito final para obtenção do título de
Doutora em Engenharia Química.

Autor (a): Paloma Lima de Oliveira

Orientador (a) : Prof^a. Dr^a. Líbia de Sousa Conra Oliveira

Campina Grande, Outubro de 2022

O48d

Oliveira, Paloma Lima de.

Desenvolvimento de fotocatalisador magnético para degradação do antibiótico ciprofloxacino por fotocatalise heterogênea / Paloma Lima de Oliveira. – Campina Grande, 2022.

210 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Profa. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".

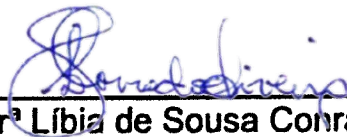
Referências.

1. Engenharia Química. 2. Ag. 3. Ciprofloxacino. 4. Fotocatálise Heterogênea. 5. Fotocatalisador Magnético. 6. Reações de Superfície. 7. Meio Ambiente. I. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. II. Título.

CDU 66.0(043)

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO PARA
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO POR
FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

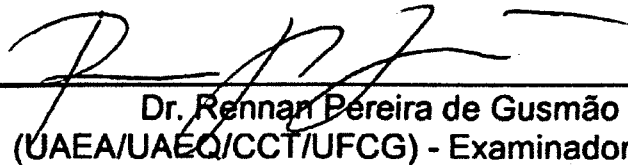
Tese aprovada em: 24 \ 10 \ 2022



Prof.ª Dr.ª Líbia de Sousa Conrado Oliveira
(UAEQ/CCT/UFCG) – Orientadora



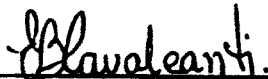
Dr. Wagner Brandão Ramos
(UAEQ/CCT/UFCG) - Examinador Interno



Dr. Rennan Pereira de Gusmão
(UAEA/UAEQ/CCT/UFCG) - Examinador Interno



Prof.ª Dr.ª Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(UAEMa/CCT/UFCG) - Examinadora Externa



Prof.ª Dr.ª Eliane Bezerra Cavalcanti
(PEP/Unit) - Examinadora Externa

Campina Grande, outubro de 2022

Dedico este trabalho a todas as pessoas que se fizeram presentes nessa jornada e que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse momento.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe **Maria Correia Lima e irmã Watrusy Lima de Oliveira** por apoiarem e me reconfortarem com o seu amor e terem tornado tudo isso possível.

À Deus pelo amor incondicional, por nunca desistir de mim e por me amparar em todos os momentos.

A minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Líbia de Sousa Conrado Oliveira, que não somente me orientou nesta empreitada, como também a realizou juntamente comigo. Obrigada pela oportunidade e confiança.

As professoras Dr^ª. Eliane Bezerra Cavalcanti e Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa pelo apoio e ensinamentos, que me permitiram enriquecer meus conhecimentos e crescer profissionalmente.

Aos meus colegas e amigos do LEB e do LABSMAC por toda a ajuda, troca de experiências, companheirismo e amizade, em especial a pesquisadora Dr^ª Ana Flávia, pela paciência e pelas contribuições no desenvolvimento do meu trabalho.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta etapa, em especial aos meus grandes amigos Hortência Luma, Priscila Santos e Dennis Dantas que me apoiaram durante essa árdua caminhada, com gestos e palavras de incentivo, me dando força para não desistir.

Aos digníssimos membros da Banca examinadora, Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos, Prof^ª. Dr^ª. Figueiredo de Melo Costa e Prof^ª. Dr^ª. Eliane Bezerra Cavalcanti, pela preciosa contribuição no aperfeiçoamento do meu trabalho.

À Capes pelo financiamento da bolsa concedida.

*“Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.”*

Charles Chaplin

Resumo

O presente trabalho teve por finalidade sintetizar um fotocatalisador magnético, com atividade sob luz visível, capaz de degradar o antibiótico ciprofloxacino (cip), por fotocatalise heterogênea (FH), e estudar os parâmetros operacionais do sistema. Para isso, os fotocatalisadores TiO_2 , Ag-TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram sintetizados pelo método Pechini e o CoFe_2O_4 pelo método de combustão em escala piloto. Depois foram submetidos a caracterizações estrutural, morfológica, química, física, óptica e magnética. O comportamento adsorptivo foi avaliado por meio da construção de curvas cinéticas e isotérmicas. A atividade fotocatalítica foi avaliada em condições operacionais distintas, sendo analisado a influência da fonte de irradiação, pH, concentração do fotocatalisador e do CIP e características da água. As caracterizações mostraram que os métodos de síntese foram eficientes para produção dos fotocatalisadores com propriedades desejadas. Na adsorção todos os fotocatalisadores, com exceção do CF (CoFe_2O_4), exibiram capacidade adsorptiva significativa, indicando que a interação entre o fotocatalisador e o CIP na FH será favorecido. Na FH, as lâmpadas do tipo Led foram as mais adequadas para a ativação dos fotocatalisadores estudados e o Ag-Ti:CF ($\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$) apresentou praticabilidade superior. O pH do meio e a concentração do fotocatalisador influenciaram na degradação do CIP, sendo o pH natural (5,8-6,85) da solução e a concentração do Ag-Ti:CF igual a 4 mg.mL^{-1} as condições que promoveram a maior eficiência. O Ag-Ti:CF foi eficiente na fotodegradação do CIP em água da torneira, contudo foi necessário o ajuste do pH para promover um melhor desempenho. Os sais comumente encontrados na água potável afetaram a fotodegradação do CIP, sendo observadas reduções entre 6 a 48%, a depender do sal e do pH do meio. A solução de CIP pós-fotodegradação apresentou parâmetros físico-químicos dentro do limite recomendável pela Legislação Brasileira e os valores de significativa redução de DQO, revelando que o Ag-Ti:CF possui excelente desempenho no tratamento fotocatalítico de águas contaminadas com CIP.

Palavras-chave: Ag, ciprofloxacino, fotocatalise heterogênea, fotocatalisador magnético, meio ambiente.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize a magnetic photocatalyst, with activity under visible light, capable of degrading the antibiotic ciprofloxacin (cip), by heterogeneous photocatalysis (FH), and to study the operating parameters of the system. For this, the photocatalysts TiO₂, Ag-TiO₂, TiO₂:CoFe₂O₄ and Ag-TiO₂:CoFe₂O₄ were synthesized by the Pechini method and CoFe₂O₄ by the pilot scale combustion method. Then the structural, morphological, chemical, physical, optical and magnetic characterizations were manifested. The adsorptive behavior was evaluated through the construction of kinetic and isothermal curves. The photocatalytic activity was evaluated under different operational conditions, analyzing the influence of the irradiation source, pH, photocatalyst and CIP concentration and water characteristics. The characteristics appreciated that the synthesis methods were efficient for the production of photocatalysts with desired properties. In adsorption, all photocatalysts, with the exception of CF (CoFe₂O₄), exhibit significant adsorptive capacity, indicating that the interaction between photocatalyst and CIP in FH will be favored. In FH, LED lamps were the most suitable for activating the studied photocatalysts and Ag-Ti:CF (Ag-TiO₂:CoFe₂O₄) showed superior practicability. The pH of the medium and the concentration of the photocatalyst influenced the degradation of the CIP, with the natural pH (5.8-6.85) of the solution and the concentration of Ag-Ti:CF equal to 4 mg.mL⁻¹ the conditions that promoted greater efficiency. Ag-Ti:CF was efficient in the photodegradation of CIP in tap water, but pH adjustment was necessary to promote better performance. Salts commonly found in drinking water affected the photodegradation of CIP, with reductions between 6 and 48% being observed, depending on the salt and pH of the medium. The post-photodegradation CIP solution presented physical-chemical parameters within the limit recommended by the Brazilian Legislation and the values of significant COD reduction, revealing that Ag-Ti:CF has excellent performance in the photocatalytic treatment of water contaminated with CIP.

Keywords: Ag, heterogeneous photocatalysis, magnetic photocatalyst, ciprofloxacin, environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química em 2D e 3D do ciprofloxacino ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$)	35
Figura 2 - Mecanismo básico da ativação do fotocatalisador	40
Figura 3 - Reator utilizado na reação de combustão para a obtenção da CoFe ₂ O ₄	52
Figura 4 – Metodologia de síntese do pelo método Pechini.....	53
Figura 5 - Sistema fotocatalítico com refletor led acoplado e sistemas de luz .	59
Figura 6 - DRX dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF	68
Figura 7 - Difractogramas de raios X dos fotocatalisadores (a) CF, (b) Ti, (c) Ag- Ti, (d) Ti:CF e (e) Ag-Ti:CF e, obtidas por refinamento Rietveld	71
Figura 8 - FTIR dos fotocatalisadores (—) CF, (—)Ti, (—)Ag-Ti, (—)Ti:CF e (—)Ag-Ti:CF	74
Figura 9 - Histograma e curva de distribuição granulométrica dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF	78
Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF	81
Figura 11– MEV dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF, com ampliações de 1000x.	85
Figura 12 - Potencial zeta dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF.....	90
Figura 13 – (a) Espectros de absorção UV-Vis e (b) a energia do band gap dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF	92
Figura 14 – Curvas de histereses M x H dos fotocatalisadores (a) Ti, (b)Ag-Ti, (c)Ti:CF, (d)Ag-Ti:CF e (e) CF	96
Figura 15 – Gráficos de Pareto para análise das variáveis pH, concentração do adsorbato e concentração do fotocatalisador (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF.....	101
Figura 16 - Perfil cinético de adsorção do CIP nos fotocatalisadores Ti (a), Ag- Ti (b), Ti:CF (c) e Ag-Ti:CF ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	105
Figura 17 – Dados experimentais ajustados aos modelos das isotermas de adsorção de Aranovich-Donohue (AHD) para o (a) Ti, GAB para o (b) Ag- Ti, BET para o (c) Ti:CF e GAB para o (d) Ag-Ti:CF	109

Figura 18 - Espectros de absorbância UV (200-400 nm) do CIP obtidos após 120 min de (a) fotólise e fotocátalise com (b) Ti, (c) Ag-Ti, (d) Ti:CF, (e) Ag-Ti:CF e (f) CF.	113
Figura 19 - Impacto da concentração do Ag-Ti:CF na degradação de 10 mg/L CIP em pH 5, expresso em (a) espectros UV do CIP, após 240 min de reação, e em (b) percentual de redução da área abaixo das curvas espectrais UV do CIP (%D _{Área}).	117
Figura 20 - Impacto do pH da solução na degradação de 10 mg/L CIP com 4 mg.mL ⁻¹ , expresso em curvas espectrais UV após 240 min de reação..	120
Figura 21 - Impacto do pH da solução na degradação de 10 mg/L CIP com 4 mg.mL ⁻¹ , expresso em decaimento da área abaixo das curvas espectrais UV-Vis.	120
Figura 22 - Efeito da concentração inicial de CIP na atividade fotocatalítica do Ag-Ti:CF, expresso em (a) curvas espectrais UV após 240 min de reação e em (b) decaimento da área abaixo das curvas espectrais UV-Vis. Condições: 4 mg.L ⁻¹ de Ag-Ti:CF, sem correção de pH e concentrações de CIP iguais a 1 mg.L ⁻¹ , 3 mg.L ⁻¹ , 5 mg.L ⁻¹ , 7 mg.L ⁻¹ e 10 mg.L ⁻¹	124
Figura 23 - Decaimento da área abaixo das curvas espectrais UV (a) e variação do pH com o tempo da solução de CIP com água da torneira sem tampão (b). Condições: 4 mg.L ⁻¹ de Ag-Ti:CF, sem correção de pH e concentrações de CIP iguais a 1 mg.L ⁻¹ , 3 mg.L ⁻¹ , 5 mg.L ⁻¹ , 7 mg.L ⁻¹ e 10 mg.L ⁻¹	126
Figura 24 - Curvas espectrais UV, na faixa de tempo de 0 a 180 min, da degradação da solução de CIP com água da torneira (a) sem tampão e (b) com tampão pH5. Condições: 4 mg.L ⁻¹ de Ag-Ti:CF, e concentração de CIP igual a 10 mg.L ⁻¹	126
Figura 25 - Curvas espectrais UV de 6 ciclos de fotodegradação do CIP. Condições: 4 mg.L ⁻¹ de Ag-Ti:CF, concentração da solução de CIP sem tampão igual a 10 mg.L ⁻¹	130
Figura 26 – Impacto dos sequestrantes AgNO ₃ (e ⁻), EDTA (h ⁺) e álcool isopropílico (IPA) (HO●) adicionados ao sistema de fotodegradação do CIP com o Ag-Ti:CF, em pH 5, sob luz UV-Vis	132
Figura 27– Redução percentual de DQO nas soluções de CIP após o tratamento fotocatalítico com o Ag-Ti:CF sob luz UV-Vis.....	136

Figura I 1 – Especiação das moléculas de CIP de acordo com o pH	195
Figura I 2 – Ponto isoelétrico (PI) do CIP	196
Figura III 1– Espectro de luz (a) solar, (b) Led Grow, (c) Led Cool e (d) Halógena.....	199
Figura A 1 – Cinéticas dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag- Ti:CF e (e)b CF, no período de 90 min e concentrações distintas.	201
Figura A 2- Dados experimentais ajustados as isothermas de adsorção de GAB (G) BET (B) e AD/Sips (ADS) para o (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF e (d) Ag- Ti:CF	202
Figura A 3 – Dados experimentais do sistema com Ti:CF, ajustados as isothermas de adsorção de (a) Langmuir e (b) SIPS	203
Figura B 1- Mudanças dos espectros UV, ao longo do tempo, para os sistemas com carga de Ag-Ti:CF distintas.....	205
Figura B 2- Mudanças dos espectros UV, ao longo do tempo, para os sistemas com pH da solução igual a 3, 4, 5, 6, e 7. Assim como para o sistema sem tampão (St)	206
Figura B 3 – (a) Cinética do pH do sistema St e (b) espectros de absorbância dos tampões utilizados para ajuste do pH.....	207
Figura B 4 – Mudanças nos espectros de absorbância, em função do tempo de irradiação, para concentrações iniciais de CIP 1, 3, 5, 7 e 10 mg.L ⁻¹	207
Figura B 5 – Variações do pH durante a fotodegradação do CIP nas concentrações de 1 mg.L ⁻¹ , 3 mg.L ⁻¹ , 5 mg.L ⁻¹ , 7 mg.L ⁻¹ e 10 mg.L ⁻¹	208

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas de irradiação utilizado na fotocatalise heterogênea.....	59
Tabela 2 - Matriz do planejamento Box-Behnken.....	60
Tabela 3 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e quantificação das fases presentes nas amostras dos fotocatalisadores estudados.....	72
Tabela 4 - Percentuais de óxidos e elementos presentes nos fotocatalisadores.	76
Tabela 5 - Medidas de tendência central de tamanho de partícula dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.....	80
Tabela 6 - Dados do BET para os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, CF.	83
Tabela 7 - Ponto isoelétrico e densidade dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.....	88
Tabela 8 - Band gap dos fotocatalisadores estudados.....	94
Tabela 9 – Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercivo (H_c) e razão de esquadria (M_r/M_s) dos fotocatalisadores estudados.....	98
Tabela 10 - Planejamento Box-Behnken para os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.	100
Tabela 11 – Condições operacionais do sistema adsorptivo determinada a partir do gráfico de Pareto.....	102
Tabela 12 – Parâmetros estimados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	106
Tabela 13 - Desvio padrão entre os dados experimentais e os calculados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	108
Tabela 14 - Parâmetros das isotermas, coeficiente de determinação e desvios padrão dos modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais no equilíbrio.....	110
Tabela 15 – Dados da literatura acerca da fotólise do CIP.	113
Tabela 16 – Percentual de redução de área da fotodegradação do CIP na presença de sais.	128
Tabela 17 – Percentual de redução de área para cada ciclo de fotodegradação do CIP.	129

Tabela 18 - A caracterização de EDX antes do 1° ciclo e após o 6° ciclo.....	131
Tabela 19 – Redução de área.....	132
Tabela 20 - Parâmetros físico-químicos das soluções de CIP antes e após (CIP*) 90 min de irradiação do Ag-Ti:CF sob luz Led.	134
Tabela I 1- propriedades da molécula do ciprofloxacino	195
Tabela A 1 - Análise de variância do planejamento experimental	200
Tabela A 2 - Parâmetros isotermicos, coeficiente de determinação e desvios padrão dos modelos monocamadas, aplicados ao sistema CIP-Ti:CF ..	203
Tabela B 1– Áreas abaixo das curvas espectrais dos sistemas com diferentes fontes de irradiação.....	205
Tabela C 1- Caracterização Físico-química da água da torneira coletada na UFCG, campus de Campina Grande	209

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ – comprimento de onda

ρ - densidade teórica

A - anatase

abs - absorvância

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AD – água destilada

ADSS – água destilada sem sais

Ag – prata metálica

Ag-Ti - fotocatalisador Ag-TiO₂

Ag-Ti:CF – fotocatalisador Ag-TiO₂:CoFe₂O₄

AHD - Aranovich-Donohue

AK - Amicacina

AM - Ampicilina

AMG - medidas magnéticas

ARs - receptores de andrógenos

ARGs - marcadores de resistência a antimicrobianos

AT – água da torneira

AT5 – água da torneira tamponada em pH 5

BC - banda de condução

BET - análise textural ou modelo adsorptivo de Brunauer, Emmett e Teller

Bg - *bad gap*

BV - banda de valência

CB - Carbenicilina

CEs - contaminantes emergentes

CEF - Cefalotina

CF - fotocatalisador CoFe₂O₄

CFX - Cefotaxima

CIP - antibiótico ciprofloxacino

CIP+ - espécies de CIP catiônicas

CIP0 - espécies de CIP zwitterionicas (neutras)

CIP- espécies de CIP aniônicas CL - Cloranfenicol

CE - condutividade elétrica

CFC – concentração do fotocatalisador

Co – cobalto

COVs - Compostos orgânicos voláteis

D₁₀ - índices de distribuição de tamanho de partícula correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10%

D₅₀ - índices de distribuição de tamanho de partícula correlacionado à mediana da distribuição

D₉₀ - índices de distribuição de tamanho de partícula correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 90%

D_{BET} - diâmetro médio equivalente determinado pelo método BET

D_m - diâmetro médio de partícula

DDD - doses diárias definidas por 1000 habitantes por dia

DG - distribuição granulométrica

Dhkl – diâmetro médio das partículas

DQO - demanda química de oxigênio

DRX - difração de raios X

e⁻ - elétrons

E_g – energia da band gap

ECEP - E. coli enteropatogênica

EDTA - ácido etilendiamino tetra-acético

ETA - estação de tratamento de água

ETAR – efluentes de estações de tratamento de águas residuais

EDX - composição química por fluorescência de raios X

ERO – espécies reativas de oxigênio

FA - fármacos antimicrobianos

FH - fotocatalise heterogênea

FTIR - espectrometria de infravermelho

GAB – modelo adsorptivo de Guggenheim-Anderson-de Boer

GE - Gentamicina

GOF - parâmetro *goodness-of-fit*

H - campo magnético aplicado

h⁺ - lacunas

hν - energia dos fótons incidentes

HO₂• - radical hidroperóxil

Hc - campo coercitivo

ILS – índice de saturação de Langelier
Infra - infravermelho
IPA – álcool isopropílico
IRC - índices de risco de câncer
K - constantes de velocidade de adsorção
L - linear
Lxe - Lâmpada de xenônio
lux - quantidade de lúmen por metro quadrado
M - magnetização
M_r - magnetização remanescente
M_s - magnetização de saturação
M_r/M_s - razão de esquadria
MCRE - mild-cold responsive element
MEV - microscopia eletrônica de varredura
MGA - Magnetômetro de Gradiente Alternado
NF - Nitrofurantoína
ni – não informado
NOF - Norfloxacin
ns - não significativo
nse – não significativo estatisticamente
O₂^{•-} - radicais superóxido
PI - ponto isoelétrico
PML - pólarons magnéticos ligados
POC - pesticidas organoclorados
PPCPs - produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais
PZ - potencial zeta
Q - quadrática
q - capacidade adsortiva
q_e - capacidade adsortiva do equilíbrio
q_m - capacidade de adsorção da monocamada
R⁺ - cátions radicais
R⁻ - ânions radicais
R² - coeficientes de correlação
R_{exp} - índice esperado

R_{wp} - índice ponderado

R_x – ciclos de uso do fotocatalisador (x variando de 0 a 6)

Redshit - deslocamento da borda da banda de absorção para a região vermelha do espectro eletromagnético

RPSP - ressonância plasmônica de superfície

RPSL - ressonância plasmônica de superfície localizada

ROS - oxygen-reactive species

S_{BET} - área superficial determinada pelo método BET

Sb - antimônio

SO - substrato orgânico

SSL - luz solar simulada

St - sistema sem controle de pH ou sem adição de tampão

STD – sólidos totais dissolvidos a 180°C

SXT - Sulfametoxazol Trimetoprima

T_c - tamanho de cristalito

Ti - fotocatalisador TiO_2 (80% anatase e 20% rutilo)

Ti:CF - fotocatalisador $TiO_2:CoFe_2O_4$

UV – Ultravioleta

Vis – visível

VMP - valor máximo permissível

WB - medição da área

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivo.....	25
1.1.1 Objetivos Específicos	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 Corpos Hídricos.....	26
2.2 Contaminantes Emergentes (CEs)	27
2.3 Antibióticos	30
2.4 Ciprofloxacino	34
2.5 Fotocatálise Heterogênea (FH).....	38
2.6 Princípio da fotocatalise heterogênea	39
2.6.1 Fotoativação.....	40
2.6.2 Transferência de massa e adsorção	41
2.6.3 Reações de oxi-redução	42
2.6.4 Dessorção e transferência de massa	43
2.7 Sistema Fotocatalítico	44
2.8 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	46
2.8.1 Dopagem com metais	48
2.8.2 Heteroestruturas magnéticas	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Materiais	51
3.2 Métodos	51
3.2.1 Síntese da CoFe ₂ O ₄ pelo Método de Combustão	51
3.2.2 Síntese do TiO ₂ , Ag-TiO ₂ , TiO ₂ :CoFe ₂ O ₄ e Ag-TiO ₂ :CoFe ₂ O ₄ pelo Método Pechini	52
3.3 Caracterização dos fotocatalisadores.....	54
3.3.1 Difração de Raios X (DRX) com Refinamento	54

3.3.1.1 Refinamento por Rietveld – TOPAS	55
3.3.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)	55
3.3.3 Densidade Experimental por Picnometria de Hélio (DE).....	55
3.3.4 Espectrometria de Infravermelho (FTIR).....	56
3.3.5 Distribuição Granulométrica (DG)	56
3.3.6 Potencial Zeta (PZ)	56
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.3.8 Análise Textural (BET).....	57
3.3.9 Espectroscopia UV-Vis.....	58
3.3.10 Medidas Magnéticas (AMG).....	58
3.4 Sistema de adsorção e de fotocatalise heterogênea	58
3.5 Processo de Adsorção	60
3.5.1 Planejamento Box-Behnken.....	60
3.5.2 Cinética de adsorção	61
3.5.3 Isoterma de Adsorção	63
3.6 Fotocatálise Heterogênea (FH).....	63
3.6.1 Influência das propriedades da água	64
3.6.1.1 Influência dos Sais	64
3.7 Fotoestabilidade e reutilização	65
3.8 Mecanismos de reação	65
3.9 Análises qualitativas e quantitativas	65
3.9.1 Espectroscopia UV-Vis.....	66
3.9.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	66
3.9.3 Caracterização físico-química	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 Caracterização dos fotocatalisadores.....	68
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)	68

4.1.1.1 Refinamento de Rietveld	70
4.1.2 Espectrometria de Infravermelho (FTIR).....	74
4.1.3 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)	76
4.1.4 Distribuição Granulométrica (DG)	77
4.1.5 Análise Textural (BET).....	81
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
4.1.7 Potencial Zeta	87
4.1.8 Espectroscopia UV-Vis.....	91
4.1.9 Medidas Magnéticas (AMG).....	95
4.2 Processo de Adsorção	99
4.2.1 Planejamento Box-Behnken.....	99
4.2.2 Cinética de adsorção	103
4.2.3 Isotermas de adsorção.....	108
4.3 Fotocatálise Heterogênea (FH).....	112
4.3.1 Fotocatalisador e Fonte de Luz.....	112
4.3.2 Carga do fotocatalisador	117
4.3.3 pH	119
4.3.4 Concentração inicial de CIP	123
4.3.5 Influência das propriedades da água	125
4.3.5.1 Influência dos sais presentes na água	127
4.4 Fotoestabilidade e reutilização	129
4.5 Determinação de espécies reativas de oxigênio (ROS) e mecanismos de reação.....	131
4.6 Caracterização físico-química.....	133
4.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	135
5. CONCLUSÕES	137
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139

ANEXO I.....	195
ANEXO II.....	197
ANEXO III.....	199
APÊNDICE A	200
APÊNDICE B	204
APÊNDICE C	209

1. INTRODUÇÃO

A grande produção de antibióticos no mundo e o seu uso imprudente e contínuo, é uma das principais razões para o aumento gradual de contaminantes farmacêuticos no ecossistema de água doce (Stavbar et al., 2017), sendo considerados a segunda categoria de compostos farmacêuticos mais encontrada nos planos hídricos (Rodriguez et al., 2020a).

Esses antibióticos podem chegar aos ecossistemas aquáticos por meio de várias fontes pontuais e não pontuais, como efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), sistemas sépticos, escoamento de águas pluviais e excreção humana direta (Chonova et al., 2018; Nasri et al., 2020; Yang et al., 2017).

A presença desses fármacos nos ecossistemas aquáticos representam uma ameaça potencial à biota (Nasri et al., 2020), pois causam efeitos biocida nas populações microbianas naturais envolvidas nas principais funções do ecossistema, provocando alterações genéticas nas bactérias ambientais e patogênicas, modulando a expressão de genes relacionados ao estresse bacteriano, levando à resistência aos medicamentos (Gallagher et al., 2020, Ribeiro et al., 2020), assim como também causando problemas de saúde nos seres vivos, devido ao acúmulo no organismo por causa da ingestão de água e alimentos contaminados (Chávez-bravo et al., 2020).

Devido a esses problemas ambientais gerados pela presença dos antibióticos nos corpos d'água, faz-se necessário a remoção efetiva dos mesmos. O emprego das operações (métodos físicos, químicos e biológicos) convencionais de tratamento de águas residuais segundo a literatura (Stavbar et al., 2017; Yan et al., 2020), são ineficientes para degradação desses compostos, portanto, o emprego de tecnologias avançadas se faz necessário.

A fotocatalise heterogênea com o dióxido de titânio (TiO_2) nanométrico é um método avançado que vem sendo bastante estudado e tem demonstrado ser altamente promissor na eliminação de uma ampla gama de resíduos orgânicos e biológicos da água (Gan et al., 2018; Huang et al., 2019; Oliveira et al., 2020; Tran et al., 2019; Zangeneh et al., 2018). Entretanto, o TiO_2 quando usado como componente único possui aplicação ambiental sob irradiação de

luz visível restrita, assim como limitações no processo de separação do sistema de reação fotocatalítica (Gaikwad et al., 2016), devido a sua larga banda de gap (3,2 eV para anatase; 3,0 eV para rutilo) e seu tamanho nanométrico (Ali et al., 2018; Zangeneh et al., 2018).

Devido a isso diversas técnicas vêm sendo desenvolvidas para contornar esses problemas, tais como: dopagem por íons metálicos e não metálicos, acoplamento de semicondutores, deposição de metais nobres e sensibilização a corantes, funcionalização da superfície, impregnação, entre outras (Ali et al., 2018; Dorraj et al., 2018; Shafei and Sheibani, 2019; Zangeneh et al., 2018a).

Dentre todas essas abordagens a dopagem com metais associada a funcionalização com ferritas magnéticas demonstra excelente potencial, por serem técnicas simples, que conferem propriedade ferromagnética ao TiO_2 , além de melhorar resposta óptica na região do visível, permitindo portanto uma fácil separação do meio reacional por meio da aplicação de um campo magnético externo e a utilização sob luz visível com baixa recombinação dos pares de elétrons-lacuna (Huang et al., 2019; Mahmoudian-Boroujerd et al., 2018; Oliveira et al., 2020; Sohail et al., 2018).

Dos metais utilizados nos processos de dopagem do TiO_2 , a prata (Ag) tem se destacado, pois além de melhorar o desempenho de fotodegradação possui propriedades bactericidas, que podem auxiliar também na desinfecção dos corpos d'água (Freire et al., 2020; Grabowska et al., 2016; Scarisoreanu et al., 2019). Em relação as ferritas magnéticas, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) vêm sendo amplamente utilizada no desenvolvimento de fotocatalisadores, por possuírem excelente magnetização, estabilidade química e baixo custo, além de bons resultados em processos fotocatalíticos (Gong and Chu, 2016; Haw et al., 2016; Huang et al., 2019; Zangeneh et al., 2019).

Nesse contexto a síntese do $\text{Ag-TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$ e sua aplicação em processos fotocatalíticos demonstra ser um excelente campo de estudo, pois resolvem os problemas associados ao TiO_2 , reduzindo o gasto energético com a fonte de irradiação e possibilitando a fácil reciclagem do fotocatalisador.

1.1 Objetivo

Sintetizar o fotocatalisador magnético a base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e dióxido de titânio (TiO_2) dopado com prata (Ag) para a degradação do antibiótico cloridrato de ciprofloxacino (CIP), por fotocatalise heterogênea (FH), sob luz visível. Assim como determinar as melhores condições para o sistema fotocatalítico.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar o fotocatalisador CoFe_2O_4 pelo método de combustão em escala piloto;
- Sintetizar o fotocatalisador TiO_2 puro e dopado com Ag pelo método Pechini;
- Sintetizar os fotocatalisadores magnéticos $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelo método Pechini;
- Estudar o processo de adsorção do CIP nos fotocatalisadores sintetizados;
- Determinar a fonte de luz mais adequada para o sistema fotocatalítico;
- Determinar os parâmetros operacionais ótimos do processo reacional: concentração do fotocatalisador, pH do meio e concentração CIP;
- Avaliar a influência das características físico-químicas da água e dos cátions e ânions na degradação do CIP;
- Determinar a capacidade de reuso do $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$;
- Determinar as espécies reativas principais que atuam no sistema de fotodegradação do CIP;
- Análise físico-química pós fotodegradação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corpos Hídricos

A qualidade da água é um fator determinante para atender as necessidades básicas de todos os organismos, uma vez que em condições inadequadas afeta a saúde das populações e o seu bem-estar, proporciona o aparecimento e desenvolvimento de organismos nocivos e contribui para a extinção e destruição de espécies ao longo do habitat (Silva e Silva 2021; Machado et al., 2022).

Exemplos de problemas ocasionados pela baixa qualidade das águas são reportados por foi relatado por Chavez-Bravo et al., (2020), Gonçalves et al., (2022) e Silva et al., (2022).

No trabalho de Chavez-Bravo et al., 2020, o aumento do número de casos de doenças gastrointestinais no México, principalmente em crianças menores de cinco anos, foi atribuído a baixa qualidade da água e considerado uma das causas de mortes no país.

No trabalho de Gonçalves et al., (2022), o elevado nível de fluoreto nas águas subterrâneas, do município de Serra do Ramalho, Bahia, Brasil, foi associado a ocorrência de fluorose dentária e perda na estrutura dentária em crianças.

No trabalho de Silva et al., (2022), é relatado que a ingestão de água contaminada é umas da principais vias de transmissão do norovírus (NoV), que é um vírus que tem causadado diversos casos de gastroenterite.

O elevado declínio na qualidade da água, no atual cenário mundial, tem como causa principal as atividades urbanas, agrícolas e industriais, que lançam diariamente nos corpos hídricos um extenso número de contaminantes convencionais (sólidos suspensos e coloidais, matéria orgânico carbonáceo, nutrientes), não convencionais (orgânico refratário e voláteis, surfactantes, metais, sólidos dissolvidos) e emergentes (medicamentos, detergentes, hormônios, etc.) (Torres et al., 2012; Elwakeel et al., 2020).

Os riachos Yukyry e Pirayú, no Paraguai (Bonet et al., 2020), o rio Atoyac, em Puebla no México (Chavez-Bravo et al., 2020), o Lago Paranoá, em

Brasília-Br (Costa et al., 2021^a), as lagoas de Feira de Santana, no estado da Bahia-Br (Riley et al., 2022), as águas subterrâneas de Bacchus Marsh, na Austrália (Samandra et al., 2022) e o lago Taihu, na China (Cheng et al., 2023), são exemplos de corpos hídricos contaminados pelas descargas destas fontes.

Dentre esses contaminantes, os emergentes (CEs) são os que possuem maior potencial nocivo e têm gerado grande preocupação da comunidade científica, pois além dos tratamentos de água e efluentes utilizados atualmente, não conseguem eliminar por completo os contaminantes dessa classe, novas substâncias emergentes, vêm sendo sintetizadas constantemente nas indústrias, sem controle quanto ao uso, manuseio e descarte, assim como, com pouco conhecimento dos seus impactos no meio ambiente e na saúde humana. (Andretta, 2020; Torresi et al., 2020; Bijlsma et al., 2021).

De acordo com (García e Medina, 2021), os registros da *American Chemical Society*, reportam que existem mais de 60 milhões de substâncias orgânicas e inorgânicas, das quais, mais de 49 milhões estão disponíveis comercialmente e menos de 1% são inventariados ou regulamentados. Além disso, cerca de 12.000 novas substâncias são produzidas todos os dias.

Bonet et al., (2020) relata que essas novas substâncias emergentes vão para o curso de água de forma direta ou indireta, espalhando-se por diversas partes do ecossistema.

Cartaxo et al., (2020) apontam que os CEs são oriundos principalmente das águas residuárias lançadas sem tratamento nas águas superficiais e que uma vez contaminadas, tornam-se fonte de contaminação a curto e longo prazo, ocasionando danos a biota aquática e aos seres humanos.

Miranda et al., (2022), reportam o aumento na ocorrência de CE organohalogenados em ambientes de água doce.

Samavi et al., (2023), alerta sobre a crescente dispersão de microplásticos e nanoplásticos em ambientes terrestres e aquáticos, devido a alta produção e uso de plásticos globalmente.

2.2 Contaminantes Emergentes (CEs)

Os contaminantes emergentes (CEs), são micropoluentes complexos, resilientes, voláteis e/ou lipofílicos que, em geral, consistem em um vasto e

crescente conjunto de compostos orgânicos de origem química e natureza distinta como: pesticidas, surfactantes, plastificantes, aditivos industriais, aditivos para combustíveis, drogas farmacêuticas, produtos de cuidados pessoais, hormônios e esteroides, entre outros, incluindo seus produtos de decomposição (Villabona-Ortíz et al., 2021).

A inserção desses CEs no meio ambiente ocorre principalmente através de efluentes e atividades agrícolas e pecuária, o que torna o ambiente aquático seu principal meio receptor (Cartaxo et al., 2020). A presença desses CEs em diferentes matrizes aquáticas é comumente encontrada em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L (Bonet et al., 2020).

Vários trabalhos relatam a ocorrência de baixas concentrações (ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L) de CEs nos corpos d'água, como por exemplo: Li et al., (2023), detectaram a presença de ácido perfluorobutanossulfônico (PFBS) e ácido perfluoropentanoico (PFPeA) em rios naturais, rios artificiais e lagos de paisagem, em Shijiazhuang, China. As concentrações encontradas foram de $14,3\text{ng/L}$ e $16,6\text{ ng/L}$, para o PFBS e PFPeA, respectivamente, e as fontes potenciais de contaminações foram as estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e efluentes e descargas industriais.

Carvalho et al., (2022) reportaram a presença de cafeína, na concentração de $406,2\text{ ng.L}^{-1}$ em amostras de água coletadas Córrego Rico, em Jaboticabal – SP, no período de julho de 2019.

Koerich et al., (2021) identificaram no Rio Lontra, localizado no município de Salto do Lontra-PR, a presença benzofenona, triclosan, mebendazol, cafeína, metilparabeno e o propilparabeno, avobenzona, carbamazepina, triclocarban. O estudo foi realizado em agosto e outubro de 2015, nos pontos a jusante e a montante da estação de tratamento de água (ETA) e na água da torneira. As concentrações encontradas desses compostos variaram de $5,6$ a $373,34\text{ ng.L}^{-1}$.

Cheng et al., (2018) investigaram amostras do rio Yong e encontraram a presença do 4-nonilfenol (4-NP), do 4-terc-octilfenol (4-t-OP) e do bisfenol A (BPA) com intervalos de concentrações de $140\text{--}3948$, $6\text{--}828$ e $15\text{--}1415\text{ ng.L}^{-1}$, respectivamente.

Essas baixas concentrações juntamente com a grande diversidade desses micropoluentes dificultam os processos de tratamento de água e esgoto

(Cartaxo et al., 2020) e os procedimentos de detecção e análise associados (Oliveira et al., 2022), os quais são bastante importantes, segundo Montagner et al., (2017), para um melhor entendimento e modelagem de seu impacto e destino no meio aquático.

Além disso, os CEs podem ser prejudiciais e afetar negativamente os organismos por um período relativamente longo, mesmo em quantidades mínimas (Cai et al., 2021).

Khan et al., (2022), relata que os CEs foram associados a um impacto nocivo à saúde e ao meio ambiente, contudo elucidar e reconhecer os problemas ambientais e de saúde causados por eles é um desafio devido à escassez de dados sobre seus efeitos.

Portanto, devido a falta de dados acerca dos efeitos nocivos de diversos CEs, pesquisas vêm sendo extensivamente realizadas para se ter uma maior compreensão dos problemas causados por esses compostos ao meio ambiente e aos organismos vivos, como pode ser visto abaixo.

Mali et al., (2023) relata que um terço do total de casos de envenenamento, em todo o mundo, ocorre na Índia, devido à poluição do solo e da água (superfície e subterrânea) por pesticidas.

Xie et al., (2023), em sua pesquisa, sobre o efeito dos ésteres de ftalato (EF) e de seus metabólitos (mEF), em 74 golfinhos jubarte, do norte do Mar da China Meridional, durante 2005-2020, observaram efeitos agonísticos nos reguladores mestres da homeostase lipídica de golfinho alfa/gama. Além de acúmulo de 9,6–810,7 ng.g⁻¹, em peso úmido, de mEF no fígado dos golfinhos.

Gonçalves et al., (2022a), avaliaram os efeitos de 10 ng.L⁻¹ do medicamento 5-Fluorouracil (5Fu) e de uma mistura de CEs (MIX) (5FU, partículas de prata de 20 nm e partículas de poliestireno de 50 nm), com concentração de 10 ng.L⁻¹, em uma exposição *in vivo* (21 dias) do mexilhão *Mytilus galloprovincialis*. Os resultados mostraram que tanto o 5Fu como o MIX causam genotoxicidade na hemolinfa do mexilhão, confirmando o modo de ação do 5FU (MoA) por danos no DNA.

Tapia-Salazar et al., (2022), investigaram os efeitos de benzofenona (BZ), sulfato de 2,5-diaminotolueno (PTD), p-fenilenodiamina (PPD) e tetrabromobisfenol A (TBPA) na artêmia salina. Os resultados revelaram que a

exposição e o tempo de exposição a esses compostos afeta drasticamente a sobrevivência e a atividade enzimática envolvida em processos antioxidantes, neurotóxicos e energéticos em artémia.

Hazarika et al., (2021), em sua revisão da literatura sobre os efeitos dos desreguladores de andrógenos, relataram que vários estudos epidemiológicos indicam uma ligação entre a exposição a produtos químicos desreguladores com contagens de espermatozoides reduzidas e aumento da infertilidade, sendo as ações dos andrógenos dentro das células-alvo transduzidas pelos receptores de andrógenos (ARs).

Taiwo, (2019) discutiu em seu trabalho de revisão os efeitos ambientais e de saúde ocasionados por pesticidas organoclorados (POC) em amostras de água, peixes e sedimentos. A avaliação de risco indicou efeitos adversos graves à saúde e os índices de risco de câncer (IRC) sugeriu sério risco para os consumidores de peixes de muitas águas superficiais.

Dos diversos CEs existentes, a subclasse das drogas farmacêuticas, em especial os fármacos antimicrobianos, são um dos principais grupos de ECs que podem causar efeitos hostis em organismos vivos, mesmo em concentrações muito baixas, pois possuem a propriedade de interagir e ser absorvidos pelos organismos vivos, podendo provocar uma resposta biológica em organismos não específicos quando expostos a quantidades ambientais (Samal et al., 2022; Liao et al., 2021).

2.3 Antibióticos

Os fármacos antimicrobianos (FA), também conhecidos como antibióticos, são um grupo de substâncias químicas moderadamente solúveis em água, lipofílicas e biologicamente ativas, utilizadas para melhorar a saúde humana, animal e vegetal, bem como para prevenir e tratar infecções, inibindo o crescimento ou causando a morte de bactérias patogênicas presentes no organismo (Machado et al., 2020).

Embora seus efeitos sejam benéficos no controle, tratamento e cura das doenças infecciosas, assim como na redução da mortalidade dos pacientes, o aumento na variedade e disponibilidade desses medicamentos têm gerado um

aumento crescente no uso generalizado, desnecessário e excessivo dessas drogas (Báez et al., 2020; Batista et al., 2021; Younis et al., 2021).

A Organização Mundial da Saúde em seu relatório sobre o Consumo de Antibióticos (2016-2018), elaborado com dados de 65 países e áreas, mostra as altas taxas de consumo dos FA. A utilização desses compostos, nos países e regiões avaliados, variaram de 4,4 a 64,4 Doses Diárias Definidas (DDD) por 1000 habitantes por dia, o que corresponde a um consumo geral de 1 a 2.225 ton/ ano (OMS, 2018).

Trabalhos presentes na literatura também relatam o alto consumo de antibióticos, assim como seu aumento com o passar dos anos (Klein et al. 2018; Machado et al., 2020; Rodriguez et al., 2020^a; Alagha et al., 2021; Samal et al., 2022).

Essa utilização indiscriminada e inadequada dos antimicrobianos tem provocado a poluição do solo e dos ecossistemas aquáticos, pois após a fabricação, consumo e descarte, eles são eliminados junto com seus metabolitos no meio ambiente, em especial na biota aquática (Jandi et al., 2020; Zhao et al., 2021).

Zhang et al., (2023), investigaram a ocorrência de antibióticos em diferentes estágios de aquicultura, em duas áreas típicas de aquicultura marinha (Rio Mahegang e Dingzi) em torno do Mar Amarelo. Eles detectaram com alta frequência (17% a 83%) antibióticos fluoroquinolonas e tetraciclina, que são comumente usados nessas áreas. A maior concentração de antibióticos foi 9032,08 ng.L⁻¹, detectada no estágio tardio da aquicultura.

Fu et al., (2022), investigaram a contaminação de 39 antibióticos em Xiong'an New Area (XANA), China. A soma das concentrações de antibióticos encontradas em circulação do sistema de água, incluindo águas superficiais, águas subterrâneas e sedimentos foi de 12,71–260,56 ng.L⁻¹, ND–196,12 ng.L⁻¹ e 38,03–406,31 ng.g⁻¹, respectivamente. Dos antibióticos investigados as cefalosporinas e quinolonas cefalosporinas e quinolonas, responderam por 45% e 16% das concentrações totais de antibióticos em águas superficiais e por 62% e 32% das concentrações totais de antibióticos em sedimentos.

Zuo et al., (2021), estudaram, a contaminação das águas subterrâneas do recurso de água potável Limin, no nordeste da China, pelos antibióticos sulfonamidas (sulfametoxazol, sulfametazina e sulfametoxipiridazina). Seus

resultados mostraram que a maior contaminação ocorre pela sulfametoxipiridazina nas águas subterrâneas (7 e 30 ng.L⁻¹). As concentrações de sulfametoxazole e sulfametazina encontradas foram relativamente menores (< 1 ng.L⁻¹). Além disso, os experimento também indicaram que as três sulfonamidas têm fortes habilidades de migração e representam um risco considerável para as águas subterrâneas.

Lu et al., (2020), verificaram a ocorrência de 15 antibióticos alvo dentro das cinco classes de β -lactâmicos, anfenícolos, macrolídeos, fluoroquinolonas e sulfonamidas, na água da Baía de Jiaozhou, na China. De todos os antibióticos, 14 foram detectados com concentração total variando de 71,8 ng.L⁻¹ a 840 ng.L⁻¹, para a água do estuário, e de 38,7 ng.L⁻¹ a 181ng.L⁻¹ para a água da baía. Na água da baía as classes de antibióticos, fluoroquinolonas e β -lactâmicos, representaram quase 90% da concentração total.

Du et al., (2019a), investigaram a presença de 25 antibióticos em águas costeiras de Dalian, do Mar de Bohai. Eles detectaram antibióticos com concentrações total variando de 22,6 a 2402,4 ng/L. Dos antibióticos analisados, os enrofloxacin e trimetoprima foram detectados em 100% das amostra, e o sulfametoxazol em 90,9%.

Le et al., (2018) apresentaram dados da ocorrência de 17 antibióticos em afluentes bruto e efluente secundário, com concentrações de até 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de até 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Dos antibiotidos encontrados destacam-se a amoxicilina, azitromicina, ciprofloxacina, cloranfenicol, meropenem, minociclina, oxitetraciclina, sulfametazina e vancomicina, trimetoprima e lincomicina.

Szekeres et al., (2017) encontraram concentrações na faixa de 3,67 a 53,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de β -lactâmicos, glicopeptídeos e trimetoprima, quando investigaram a presença de antibióticos em efluentes de águas residuais de diferentes hospitais localizados no condado de Cluj, Romênia.

Dodgen et al. (2017) detectaram a presença de produtos farmacêuticos em 89% das amostras de água subterrânea dos aquíferos de 13 locais, no planalto de Salem, sudoeste de Illinois – EUA. Dos fármacos encontrados, o antimicrobiano triclocarban apresentou destaque, devido sua ocorrência em 81% das amostras, com concentração de até 3,70 ng L⁻¹.

A presença dessas substâncias no meio ambiente, principalmente nos corpos d'água afetam a biodiversidade e equilíbrio dos ecossistemas, causam problemas de saúde e promovem bioacumulação ao longo do tempo, nos organismos de humanos e animais, devido a sua ingestão por meio da biota aquática e água potável (Lenart-Borón et al., 2020; Koiki et al., 2021; Lourido et al., 2022; Gamon et al., 2023).

Além disso, a contaminação das águas por antibióticos contribui com à aceleração do processo de resistências á antimicrobianos, que é considerada uma das ameaças mais sérias à saúde e ao bem-estar de humanos e animais no Século 21, com implicações globais (OMS, 2018; Samal et al., 2022; Li et al., 2023a).

Liu et al., (2023), analisaram um conjunto de dados, em larga escala, de metagenomas de sedimentos, coletados de lagos, distribuídos globalmente. Suas análises mostraram marcadores de resistência a antimicrobianos (*ARGs*) abundantes e diversos, incluindo um conjunto de 326 *ARGs* emergentes associados aos antibióticos comumente usados (sulfonamidas, tetraciclina e quinolonas).

Moretto et al., (2022) avaliaram a presença de bactérias Gram-negativas resistentes à ciprofloxacina, cefotaxima e meropenem nos rios Jiquiriçá e Brejões da Bahia, Brasil, no abastecimento de água encanada e em amostras randomizadas de fezes de moradores, vacas, porcos e cavalos que vivem próximos aos rios. Todas as amostras apresentaram bactérias resistentes a ciprofloxacina e/ou cefotaxima, sendo que, nessa região, o ciprofloxacina não é comumente usada na medicina veterinária dos animais.

González et al., (2021) analisaram 16 amostras de água mineral-medical de um spa da província de Pichincha do Equador e 32 amostras de água mineral-medical do lago Quilotoa da cratera vulcânica no Equador. Os resultados obtidos indicaram a presença de 16 cepas de *Bacillus* no spa e 3 cepas no lago da cratera Quilotoa, com características resistente e multirresistente a uma variedade de antibióticos, como ampicilina, clindamicina e gentamicina.

Chavez-Bravo et al., (2020) identificaram a presença de *E. coli* enteropatogênica (ECEP) no efluente do rio Atoyac e determinaram sua resistência a antibióticos. Cento e treze cepas de *E. coli* foram isoladas. Todas

as cepas apresentaram resistência a pelo menos 1 tipo de antibiótico e cerca de 24% apresentaram multirresistência. Os antibióticos testados foram: Ampicilina (AM), Carbenicilina (CB), Cefalotina (CEF), Cefotaxima (CFX), Ciprofloxacina (CIP), Cloranfenicol (CL), Nitrofurantoína (NF), Amicacina (AK), Gentamicina (GE), Norfloxacinina (NOF), Sulfametoxazol Trimetoprima (SXT).

Apesar desses efeitos nocivos já identificados, é importante ter ciência que as consequências associadas a esses contaminantes ao longo do tempo ainda não são bem conhecidas, principalmente por que o efeito específico e o modo de atuação dos antibióticos nos organismos vivos são bem diversificados e, muitas vezes, ocorrem não só um, mas muitos modos diferentes de ações, como é o caso do antibiótico de amplo espectro, ciprofloxacino (CIP) (Gallego-Rios e Peñuela, 2021).

2.4 Ciprofloxacino

O ciprofloxacino (CIP) é um antimicrobiano sintético da classe dos quinolonas de segunda geração, também denominado de fluoroquinolona, devido a sua ligação característica com o flúor, que o torna cerca de 100 vezes mais potente do que o ácido nalidíxico (quinolona de primeira geração). (Demeiry et al., 2020; Rigoberto et al., 2020; Yan et al., 2020).

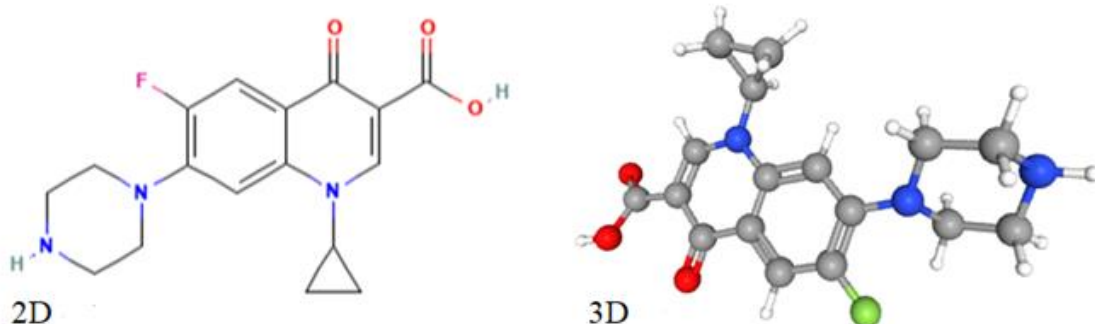
Sua estrutura química, ácido 1-ciclopropil-6-fluor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazinil) 3-quinolinacarboxílico (Figura 1A), desenvolvida em 1980, exibe alta potência, boa penetração no tecido, biodisponibilidade, meia-vida plasmática longa e amplo espectro, com atuação contra bactérias gram-negativas, gram-positivas e alguns patógenos atípicos, além de inocuidade em humanos (Rigoberto et al., 2020; Wang et al., 2017).

Em virtude de suas excelentes propriedades antibacterianas e farmacocinéticas, o CIP passou a ser amplamente utilizado tanto na medicina humana e veterinária, como na agricultura e aquicultura, para inúmeros tratamentos profiláticos e infecciosos (Demeiry et al., 2020; Yan et al., 2020; Xiong et al., 2017).

Essa possibilidade de ampla utilização gerou um aumento exponencial no seu consumo ao longo dos anos, tornando-o um dos medicamentos mais prescritos atualmente, com ampla disponibilidade no mercado mundial e

centenas de formulações genéricas (Gallagher et al., 2020; Sharma et al., 2017), o que conseqüentemente vêm provocando uma grave poluição ao meio ambiente, pois após sua produção ou consumo, concentrações residuais são distribuídas nas matrizes ambientais (solo e água), por meio de efluentes e excreções humanas e animais (Rodriguez et al., 2020a; Yan et al., 2020).

Figura 1 - Estrutura química do ciprofloxacino ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$) em 2D e 3D.



Nos recursos hídricos as descargas de CIP ocorrem principalmente por meio de águas residuais municipais, indústrias farmacêuticas e hospitais, sendo estas últimas as fontes que carregam as maiores concentrações desse fármaco (Gallagher et al., 2020; Nawaz et al., 2020).

Shi et al., (2022), avaliaram amostras de água da área de conservação de água (principal fonte de abastecimento), na parte norte da Planície Norte da China, coletadas em setembro de 2020. Os resultados mostram a presença de 8 antibióticos, incluindo o CIP com concentração de $10,71 \text{ ng.L}^{-1}$. Além disso, revelaram que os locais onde foram encontradas maiores concentrações dos antibióticos, estavam próximos ao tratamento de esgoto de fábricas, hospitais e fazendas.

Batista et al., (2021) analisaram amostras de esgotos coletados na cidade de foz do Iguaçu, e Matelândia, PR para alertar sobre o uso descontrolado e o descarte incorreto de medicamentos em redes de esgotos domésticos. Os resultados mostraram a presença de CIP em todas as amostras coletadas, com maior concentração na amostra do esgoto na Avenida Javier Koelbl.

Arsand et al., (2020), validaram uma metodologia para quantificação de 40 antibióticos, na água do rio Dilúvio, na cidade de Porto Alegre (RS – Brasil). Esse rio recebe efluentes domésticos brutos e efluentes de oito hospitais. As amostras foram coletadas durante dois anos (2016-2018). Os testes, revelaram a presença de 8 antibióticos, em todos os pontos amostrais. O CIP foi um dos quinolonas detectados com maior concentração (bLQ a 329ng.L⁻¹).

Wang et al., (2019), estudaram a ocorrência de quinze antibióticos, em águas superficiais do rio Xi'na, na estação seca, em maio de 2016. Eles detectaram a presença de 15 antibióticos, entre eles o CIP, com concentração máxima de 7,2ng.L⁻¹ e alto nível de detecção no ponto amostral próximo a estação de tratamento de esgoto doméstico de Xi'na.

Mirzaei et al., (2018) estudaram a presença de antibióticos em duas ETAR de Teerã. Eles observaram que sete em cada nove antibióticos alvo, estavam presentes nas amostras analisadas, sendo o CIP predominante nas amostras da ETAR A (127–796,2ng.L⁻¹) e as cefalosporinas na ETAR B (278,65 - 977,7ng.L⁻¹).

Dinh et al., 2017 investigaram a transferência de antibióticos, de origem doméstica e hospitalar, para bacias fluviais que recebem descargas de ETARs. Eles identificaram que as concentrações na ETAR de tratamento de águas residuais hospitalares e domésticas (18 - 12850ng.L⁻¹) foram muito maiores do que as de fontes exclusivamente domésticas (3 - 550ng.L⁻¹). Além disso as concentrações nos rios, a jusante da descarga da ETAR, aumentou fortemente e cinco antibióticos (vancomicina, ciprofloxacina, norfloxacina, ofloxacina e enoxacina) foram parcialmente distribuídos (11% e 36%) na fase particulada.

A presença do CIP nas águas é preocupante, pois de acordo com a OMS, ele é um medicamento de importância crítica para a medicina humana e apresentam risco relativamente alto de seleção de resistência bacteriana, podendo provocar o surgimento de superbactérias (Nawaz et al., 2020; OMS, 2018). Além disso provoca alteração da estrutura e função de biofilmes aquáticos naturais e bioacumulação através da cadeia alimentar (Gallagher et al., 2020; Gallego-Rios e Peñuela, 2021).

Hou et al., (2022), investigaram a toxicidade das concentrações de CIP, entre 1,95 a 31,2µg.mL⁻¹, em peixes-zebra machos. Os ensaios revelaram que em concentrações acima de 15,6µg.mL⁻¹ afeta o crescimento e

desenvolvimento das espermatogônias, e promove alterações genéticas que afetam um variedade de vias metabólicas envolvendo a comunidade celular-eucariotos, transdução de sinal, transporte de membrana, doenças bacterianas infecciosas, o sistema digestivo e o sistema endócrino.

Nadella et al., 2021 encontraram em isolados bacterianos de 192 amostras compostas por sedimento, água, camarão e fonte de água de tanques de aquicultura de camarão, de Andhra Pradesh, na Índia, resistência aos antibióticos oxitetraciclina, eritromicina, cotrimoxazol, ciprofloxacina e cloranfenicol, sendo 11,9% dos isolados multirresistentes.

Sib et al., (2020) determinaram perfis de resistência contra antibióticos clinicamente relevantes em bactérias presentes nas águas residuais de um hospital de tratamento máximo, de municípios, de pequenas vilas rurais e de matadouros de suínos e de aves. As bactérias resistentes a todos os β -lactâmicos, incluindo carbapenêmicos e ciprofloxacina, foram disseminadas principalmente por hospitais, sendo ainda visível os perfis de resistência dessas bactérias na entrada da ETAR.

Azevedo et al., (2019), avaliaram os efeitos do CIP ciprofloxacina no crescimento e produção de clorofila de duas linhagens de cianobactérias, *Microcystis aeruginosa* e *Microcystis panniformis*, isoladas de um lago localizado no Parque Estadual do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. Os resultados sugeriram que as cepas de *M. aeruginosa* e *M. panniformis* podem ser afetadas pela exposição a resíduos de CIP ($>1,5\mu\text{g/L}$), podendo assim, representar um risco para a sobrevivência de espécies aquáticas.

Kraupner et al., (2018) verificaram os perfis fenotípico e genotípico das comunidades aquáticas expostas à ciprofloxacina. Eles observaram uma significativa alteração na composição taxonômica, para exposição ao CIP em concentrações abaixo de $1\mu\text{g.L}^{-1}$, aumento na resistência de isolados da *Escherichia coli*, como consequência direta da exposição ao CIP, em concentração igual ou superior a $1\mu\text{g.L}^{-1}$ e mutações cromossômicas triplas não transferíveis (*gyrA* S83 L, D87N e *parCS80I*), que conferem resistência de alto nível, na faixa entre 5-10 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Portanto, para conter os efeitos nocivos causados pela sua emissão no meio ambiente é importante a implementação de técnicas capazes de eliminá-lo das matrizes ambientais, o que é um grande desafio para a tecnologia de

plantas de ETAR, uma vez que suas propriedades físico-químicas (Anexo I) o tornam bastante resilientes (Argota-Perez et al., 2020; Koiki et al., 2021).

A fotocatalise heterogênea (FH) é uma técnica com alto potencial para remediação de água e efluentes contendo CIP, uma vez que possui ampla aplicabilidade, alta eficiência de degradação no ar, solo e água e baixa formação de poluentes secundários (Bahramian e Dionysiou, 2020; Costa et al., 2021).

2.5 Fotocatálise Heterogênea (FH)

A fotocatalise heterogênea (FH) é um processo de oxidação avançado, de natureza multidisciplinar, que tem se expandido rapidamente nos últimos anos, por ser uma tecnologia ecologicamente correta, sustentável, barata e potencialmente “autônoma”, que pode facilmente ser implantada em qualquer lugar do mundo (Machut et al., 2020; Bae et al., 2021; Wang et al., 2022).

Desde os primeiros relatos deste processo entre as décadas de 60 e 70, extensas pesquisas foram desenvolvidas (Fujishima e Honda, 1972; Kato e Mashio, 1964; Padmanabhan et al., 2021; Schrauzer e Guth, 1977; Steinbach, 1967; Wolkenstein, 1973; Yoneyama et al., 1972), proporcionando avanços significativos e inúmeras aplicações práticas em diversas áreas (Ziulli e Jardim, 1998; Ibhaddon e Fitzpatrick, 2013; Silva e Alves, 2021; Guo et al., 2023).

Algumas dessas aplicações incluem: divisão fotocatalítica da água (Hao et al., 2022), remediação ambiental (Molinari et al., 2023), sistemas de purificação de ar e água (Zadi et al., 2020), inativação de microrganismos patogênicos (Yang et al., 2023), superfícies autoesterilizantes (Komaraiah et al., 2020); redução fotocatalítica de CO₂ (Kumar et al., 2019), síntese de compostos orgânicos (Parrino et al., 2018), e quebra da lignina (Chu et al., 2021).

De todas essas aplicações, a fotocatalise aplicada na remediação de águas residuais tem exibido bom desempenho, especialmente na degradação de antibióticos e seus metabólitos, como pode ser observado nos trabalhos citados abaixo.

Wang et al., (2023), degradaram quase 100% da solução do antibiótico sulfadiazina ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$), em 90 min, com a utilização de luz visível e de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ da heteroestrutura pn BiU-9.

Roy et al., (2022) alcançaram uma degradação de 94,77% e 93,31% dos antibióticos CIP (10 mg.L^{-1}) e sulfametoxazol (10 mg.L^{-1}), respectivamente, em 180 min. A reação ocorreu sob irradiação UV-C, em pH 4, e com 10 g e 15 g do fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ -quitosana/alginato, para CIP e SMX, respectivamente.

Guo et al., (2021) removeram por fotodegradação 98,45% de tetraciclina, 54,71% oxitetraciclina, 63,52% clortetraciclina e 87,57% CIP, utilizando o fotocatalisador de heterojunção $\text{Cu}_3\text{P-ZSO-CNr}$, sob luz visível.

Shi et al., (2020) atingiram taxas de degradação de 72,8%, 74,0%, 74,4% e 36,7% para os antibióticos tetraciclina, oxitetraciclina, clortetraciclina e CIP, respectivamente. O sistema utilizado continha 10% em peso do fotocatalisador $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, volume de 100 mL, concentração de contaminantes de 20 mg e fonte de irradiação visível com $\lambda > 420 \text{ nm}$.

Liu et al., (2019) alcançaram respectivamente, 84%, 79% e 78% de degradação do CIP (10 mg/L), tetraciclina (20 mg/L) e cloridrato de oxitetraciclina (20 mg/L), em um sistema aquoso de 50 mL, equipado com irradiação visível e 30 mg do fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

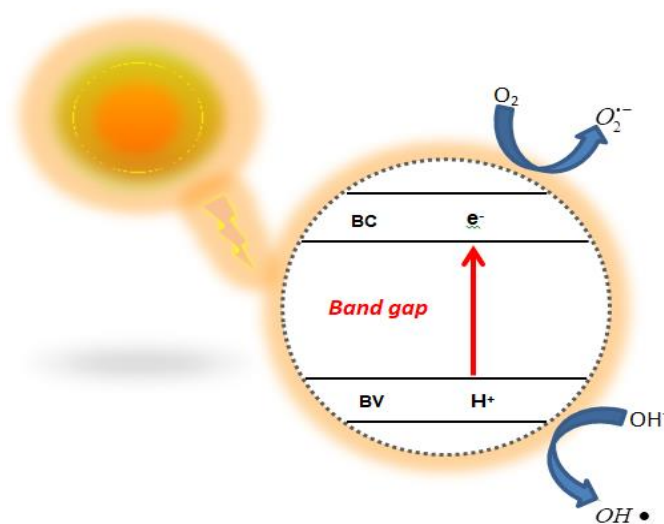
O sucesso do processo de FH depende, principalmente, do fotocatalisador e sua interação com o sistema. Portanto, é importante conhecer os mecanismos reacionais, as propriedades do fotocatalisador e os melhores parâmetros operacionais, para poder desenvolver um sistema eficiente e econômico (Varghese, 2020; Noel e Zysman-Colman et al., 2022; Asif et al., 2023).

2.6 Princípio da fotocatalise heterogênea

O princípio da FH tem como base a combinação das técnicas de fotoquímica e catálise por meio do emprego de um ativador de luz ('foto') e um fotocatalisador para intensificar reações de oxi-redução em soluções (Jacinto et al., 2020; Ng, 2021).

Os mecanismos desse processo, segundo a literatura, envolvem uma sequência complexa de técnicas que incluem: fotoativação, transferência de massa, adsorção/dessorção e reações de oxi-redução (Morales-Garcia et al., 2020; Renukadevi e Jeyakumari, 2020; Sun et al., 2020).

Figura 2 - Mecanismo básico da ativação do fotocatalisador



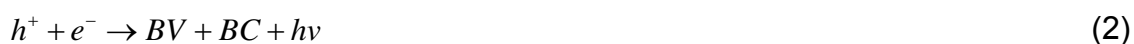
2.6.1 Fotoativação

O processo fotocatalítico é iniciado com a incidência de radiação eletromagnética no fotocatalisador, que por sua vez absorve a energia ($h\nu$) dos fótons incidentes, promovendo uma transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), quando a $h\nu$ absorvida pelo fotocatalisador é maior ou igual a energia do seu *band gap* (Bg) (Fujishima e Honda, 1972; Ramesh e Nezamzadeh-Ejehieh, 2023).

A transição eletrônica da BV para a BC resulta na formação de um par de éxcitons (elétron/lacuna), que migram para a superfície do fotocatalisador para atuar como sítios ativos em reações de oxi-redução, representada pela Equação (1) (Fujishima e Honda, 1972; Anucha et al., 2022).

Durante a etapa de migração dos pares de éxcitons fotogerados para a superfície do fotocatalisador, os elétrons (e^-) e lacunas (h^+) podem se encontrar provocando a recombinação de cargas e a desativação por meio da liberação da energia absorvida na forma de energia térmica ou luminosa, Equação (2)

(Lian et al., 2021; Li et al., 2022), reduzindo, portanto, a eficiência do processo fotocatalítico (Mendes et al., 2020).



2.6.2 Transferência de massa e adsorção

A transferência de massa e a adsorção de moléculas são etapas que antecedem todas as reações de oxi-redução que ocorrem na superfície do fotocatalisador e em sua interface (Judth e Vasudevan, 2022; Langhammer et al., 2020). Além de muitas vezes desempenhar um papel decisivo nas reações subsequentes (Mahmood et al., 2021). Na etapa de transferência de massa ocorre o transporte de moléculas presentes no sistema (solvente, compostos inorgânicos/orgânicos, O₂, OH⁻, entre outras) para a superfície do fotocatalisador (Tolosana-Moranchel et al., 2021; Wang et al., 2021a).

De acordo com trabalhos na literatura esta etapa auxilia na melhora da taxa de utilização de energia (Sun et al., 2020; Ozin, 2022), na capacidade de processamento fotocatalítico (Ribeiro et al., 2021; Rincon e Motta, 2019) e no seu desempenho (Lian et al., 2021; Sukidpaneenid et al., 2023).

A etapa de adsorção ocorre após a difusão das moléculas para a superfície do fotocatalisador. Quando adsorvidas, essas moléculas interagem com os e⁻ e h⁺ fotogerados, atuando como aceptoras ou doadoras de e⁻ e evitando a recombinação dos pares de éxcitons, o que é crucial para a eficiência fotocatalítica geral, uma vez que a recombinação desses pares ocorre em uma escala de tempo mais rápida do que as reações de superfície (Langhammer et al., 2020; Nisar et al., 2021; Li et al., 2022).

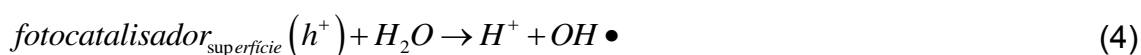
De acordo com Henych et al., (2021), a adsorção promove uma ligação mais rápida entre as moléculas presentes no sistema de FH e a superfície do fotocatalisador, assim como, uma degradação parcial dos reagentes. Além disso, segundo Aljouboury e Shaik, (2021) a adsorção influencia a geração de radicais R⁺ e ROS. Feng et al., (2023), reportaram que a sinergia entre a adsorção e a fotocatalise pode efetivamente melhorar a eficiência da remoção

dos poluentes. Ji et al., (2023), relataram que o comportamento de adsorção da membrana de fibra de nylon-6@UiO-66-NH₂ aprimorou o desempenho da redução fotocatalítica do Cr(VI).

2.6.3 Reações de Oxi-Redução

Após a transferência dos éxcitons para a superfície, os elétrons (e⁻) e lacunas (h⁺) reagem com as espécies aceptoras e doadoras adsorvidas, gerando radicais livres com alto potencial padrão oxidativo/redutor (Tang et al., 2021; Rafieenia et al., 2022).

A formação dos radicais livres, por reações de oxidação, podem ocorrer por meio da transferência eletrônica direta do substrato orgânico (SO) para a h⁺, promovendo a formação de cátions radicais orgânicos, R⁺ (Equação 3), ou por meio da transferência eletrônica entre a h⁺ e moléculas de água adsorvida (H₂O) ou íons hidroxila (OH⁻), para formar radicais hidroxila (OH•) (Equações 4 e 5), que reagem com o SO, iniciando reações subsequentes de degradação oxidativa (Equação 6) (Belekbir et al., 2020; Bono et al., 2021).



Os radicais derivados das reações de redução, promovidas pelos e⁻ fotogerados, são formados por transferência eletrônica para o substrato ou para moléculas de oxigênio, produzindo ânions radicais (R⁻) (Equação 7), ou radicais superóxido (O₂^{-•}) (Equação 8), respectivamente (Cervantes et al., 2009; Shah e Patel, 2021).

Os radicais O₂^{-•}, atuam promovendo uma série de reações em cadeia (Equações 9,10 e 11) (Ong et al., 2018; Sun et al., 2020), dentre as quais, têm-se a formação do radical hidroperoxil (HO₂[•]) e subsequentemente a produção do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e do OH• (Kumaravel et al., 2021).



Além das reações de oxi-redução para formação de radicais livre, também pode ocorrer reações de recombinação de cargas na superfície (Sun et al., 2020), resultando na liberação da energia absorvida e na redução da disponibilidade e geração de oxidantes, o que conseqüentemente reduz a eficiência do processo fotocatalítico (Montenegro-Ayo et al., 2021; Song et al., 2022).

2.6.4 Dessorção e Transferência de Massa

A medida que ocorrem reações de oxi-redução na superfície do fotocatalisador, os produtos intermediários e produtos finais gerados, podem permanecer nos sítios ativos, ou serem desorvidos e transferidos para o meio fotocatalítico (Lyu et al., 2021).

Quando esses intermediários e produtos permanecem adsorvidos, ocorre um acúmulo dos mesmos, ocasionando alteração nas propriedades da superfície do fotocatalisador, incluindo a diminuição dos sítios de adsorção, a redução dos sítios reativos, a obstrução da migração de portadores fotogerados e a diminuição da produção de radicais livres, etc (Rao et al., 2021; Gao et al., 2022).

Essas alterações, por sua vez, acabam provocando a desativação dos fotocatalisadores por envenenamento (acúmulo dos subprodutos gerados) dos sítios reativos (Bhatti et al., 2020), causando conseqüentemente, a redução da capacidade e reutilização do adsorvente e da eficiência fotocatalítica. Portanto é importante que o fotocatalisador utilizado possua superfície com propriedades que favoreçam a desorção dos intermediários e finais (Henych et al., 2021).

Diversos trabalhos na literatura discutem sobre o envenenamento dos fotocatalisadores e suas consequências.

Yu et al., (2023), observaram que durante a oxidação fotocatalítica de tolueno, com o catalisador K-OMS(nanobastões)-2, o intermediário de álcool benzílico, formado, se depositou e envenenou o K-OMS-2.

Li et al., (2022a), reportaram que o fotocatalisador BiOCl, sintetizado pelo método hidrotérmico (H-BiOCl), durante a mineralização do tolueno gera intermediários fenólicos. Esses intermediários por sua vez se depositam preferencialmente nos sítios ativos do H-BiOCl, reduzindo o desempenho e a estabilidade do catalisador.

Yang et al., (2021) relatam a desativação do TiO₂, em 1h de reação, devido a vários componentes complexos presentes na água subterrânea bruta de um sistema de reações fotocatalíticas utilizando água e TiO₂.

Liu et al., (2020) relatam que o acúmulo dos subprodutos, derivados da fotodegradação de COVs, na superfície das camadas do dióxido de titânio (TiO₂) inibe a adsorção e a reação do benzeno, levando a uma rápida diminuição da taxa de oxidação fotocatalítica.

Langhammer et al., (2020) discutiram sobre a desativação por envenenamento do TiO₂ em reações de redução de CO₂ e de oxidação fotocatalítica de SO₂. O envenenamento ocorre quando CO₃ e espécies de sulfato fortemente ligadas são formados durante a redução e oxidação fotocatalítica, respectivamente.

2.7 Sistema Fotocatalítico

O projeto reacional para o sistema de FH é o fator chave para conseguir um tratamento de água e efluentes adequado (Wang et al., 2021b).

Em geral, o processo clássico da fotocatalise ocorre em um sistema heterogêneo constituído de uma fonte de luz e um reator, onde as partículas do fotocatalisador são suspensas na água contaminada, ou do tipo imobilizado, com as partículas do fotocatalisador impregnadas na superfície de vários substratos inertes com distintas configurações (Ibhadon e Fitzpatrick, 2013; Sun et al., 2020; Guo et al., 2022).

O reator normalmente é operado em condições de reação suaves (temperatura ambiente e pressão atmosférica) e mantido sob constante irradiação e homogeneização, para ampliar a interface de interação entre o fotocatalisador, o substrato e a fonte de luz (Fukui et al., 2020; Ng et al., 2021; Silva e Alves, 2021).

Os parâmetros operacionais são fatores importantes para o sistema de FH (Isac-Gutul e Tutovan, 2020). Variações desses parâmetros, como: intensidade da luz, temperatura, tipo e concentração inicial do substrato, pH, solvente, entre outros, interferem na dinâmica de interação entre o fotocatalisador e o substrato, o que conseqüentemente afeta o desempenho fotocatalítico (Tolosana-moranchel et al., 2021; Ozin, 2022; Yahia et al., 2022).

Dessa forma, os parâmetros ótimos para o sistema em operação devem ser conhecido, a fim de garantir uma boa relação termodinâmica e dinâmica e assim garantir uma alta eficiência do processo (Cervantes et al., 2009; So e Chu, 2023).

Os fotocatalisadores também possuem um papel significativo no processo, pois são diretamente responsáveis pelo desenvolvimento dos mecanismos reacionais da FH (Mendoza-Diaz et al., 2020). Portanto, para se obter um bom desempenho, o material fotocatalítico deve exibir boa absorção de luz, obter fotogeração adequada de portadores de carga, com baixa recombinação, e possuir posições apropriadas das bandas de valência, além de ter alta estabilidade química, biológica e física, ser atóxico e barato, para ser promissor nas aplicações industriais (Ibhadon e Fitzpatrick, 2013; Li et al., 2022b; Chamanepour et al., 2023).

A composição desses materiais fotocatalisadores variam de óxidos de metal (semicondutores) a polímeros orgânicos e materiais híbridos (orgânico-inorgânicos) (Wu et al., 2021; Yang et al., 2022; Abubshait et al., 2023).

De acordo com a literatura, os semicondutores (TiO_2 ; SiO_2 , CdS, ZnO, WO_3) principalmente em escala nanométrica, são os mais empregados nas aplicações de FH (Renukadevi e Jeyakumari, 2020; Silva et al., 2021; Zahraei et al., 2023).

Essa preferéncia ocorre em virtude do excelente desempenho em processos fotoquímicos e fotofísicos que eles apresentam, devido suas propriedades em escala nano exibirem melhor relação área-superfície-volume,

maior velocidade de transferência de massa e boa estabilidade térmica e mecânica, assim como, menor distância entre seu volume e sua superfície, facilitando a difusão dos portadores de carga fotoinduzidos (Tamoradi et al., 2020; Varghese et al., 2021; Kajitvichyanukul et al., 2022).

Dos diversos semicondutores empregados nos processos fotocatalíticos, para a degradação de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, o dióxido de titânio (TiO_2) é considerado um dos mais promissores, devido apresentar superioridade no que se refere à atividade fotocatalítica, além de ser estável, barato e não tóxico (Li et al., 2022b; Wang et al., 2023a).

2.8 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido de metal semicondutor (tipo n) versátil, empregado em inúmeros processos industriais relevantes (Djokić et al., 2020; Padmanabhan et al., 2021; Welter et al., 2022; Tuncer et al., 2023).

Nos processos catalíticos, por exemplo, o TiO_2 é bastante utilizado para remediação ambiental, por ser um catalisador verde com bom custo-benefício, estruturas programáveis e alta atividade para um amplo espectro de compostos orgânicos (Tran et al., 2019; Hu et al., 2020; Reddy et al., 2021; Lal et al., 2022; Zouzelka et al., 2023).

Sua eficiência no tratamento ambiental depende principalmente da forma polimórfica, assim como de seu tamanho, área de superfície específica e energia de superfície (Du et al., 2020; Salazar-Villanueva et al., 2023).

Em relação à forma polimórfica, a anatase é a mais fotocataliticamente ativa quando comparada as formas rutilo e brookita, por possuir mobilidade melhorada do portador de carga e locais de hidroxila de superfície aprimorados (Hou et al., 2023). Deste modo, em aplicações de remediação ambiental por via fotocatalítica, o TiO_2 anatase é a forma polimórfica mais amplamente estudada (Wagstaffe et al., 2020; Aboualigaedari e Mohammad, 2021; Cha et al., 2022; Jang et al., 2022; Salazar-Villanueva et al., 2023).

Contudo, trabalhos da literatura relatam que a combinação das fases rutilo/anatase, como uma homojunção, apresenta melhor desempenho fotocatalítico, frente ao anatase puro, devido ao melhor aprisionamento de elétrons e/ou lacunas por uma das fases, reduzindo a taxa de recombinação

dos portadores de carga na outra fase (Belekbir et al., 2020; Bono et al., 2021; Kreft et al., 2020; Zhou et al., 2021a; Kim et al., 2022; Zhang et al., 2022).

Em relação ao tamanho, área de superfície específica e energia de superfície, o ideal é que o TiO₂ possua partículas de pequeno tamanho, com estrutura cristalina e alta área superficial, além de energia de superfície capaz de proporcionar elevada troca iônica e rápida transferência eletrônica (Niu et al., 2020; Reddy et al., 2021; Melo et al., 2022; Kalita et al., 2023).

Um exemplar desse tipo de estrutura é o Evonik TiO₂-P25, que constitui um material de referência para estudos fotocatalíticos, sendo a forma mais fotoativa comercialmente disponível de TiO₂, o que é atribuído a mistura das fases anatase/rutilo, assim como da sua alta área superficial (50 m².g⁻¹) e microestrutura cristalina complexa, que promove melhor separação de cargas inibindo sua recombinação (Cervantes et al., 2009; Melo et al., 2022).

Embora o TiO₂ anatase ou anatase/rutilo, possua propriedades multifuncionais, áreas superficiais ativas e alta atividade para um amplo espectro de compostos orgânicos, sua aplicação prática no tratamento fotocatalítico de efluentes, em grande escala, ainda é limitada, devido ao seu largo intervalo de banda *gap* (3,0–3,2 eV) e ao seu pequeno tamanho de partícula (escala nanométrica), necessário para obter uma alta área superficial e alta absorção de fótons (Zhang et al., 2021; Ningsih et al., 2022).

A elevada energia de banda do TiO₂, leva a uma alta taxa de recombinação de elétron-lacunas e impossibilita o uso de fontes de luz visível e solar, gerando conseqüentemente, redução da atividade fotocatalítica e alto consumo energético (Zhuang et al., 2021; Phromma et al., 2022).

O seu pequeno tamanho de partícula torna a recuperação do TiO₂ difícil e onerosa e produz poluição secundária, devido a permanência de pequenas partículas no efluente (Mmelesi et al., 2021; Valadez-Renteria et al., 2023).

Portanto, devido a essas limitações nas aplicações práticas em larga escala, inovações na estratégia sintética e no projeto estrutural do TiO₂, vêm sendo estudadas nos últimos anos, a fim de aprimorar as suas propriedades fotocatalíticas, bem como ampliar seu espectro óptico para região do visível e melhorar sua separação do meio reacional (Yu et al., 2020; Lin e Tseng, 2022; Zhang et al., 2022; Peñas-Garzón et al., 2023; Zhang et al., 2023a).

Das diversas estratégia desenvolvidas para contornar as limitações inatas do TiO₂, a dopagem com metais e a formação de heteroestruturas magnéticas, demonstraram ser bastante eficientes e viáveis economicamente (Anandan et al., 2017; Cao et al., 2018; Yin et al., 2020; Nasiri et al., 2022; Yerli-Soylu et al., 2022).

2.8.1 Dopagem com Metais

O processo de dopagem com metais, cria estados defeituosos em várias posições na estrutura de bandas do TiO₂ (vacâncias de oxigênio). Esses defeitos, podem formar níveis de energia de defeito, dentro do banda *gap*, que permite projetar ou ajustar a estrutura da banda para absorver luz na região do visível (Raghav et al., 2022; Kalita et al., 2023).

Além disso, esses defeitos criados na estrutura cristalina do TiO₂, podem atrair os elétrons da banda de condução, retardando a recombinação dos pares elétrons/lacunas e, conseqüentemente, aumentando sua eficiência do processo de degradação fotocatalítica (Zhou et al., 2021; Ibrahim et al., 2022; Cai et al., 2023).

Dentre os metais utilizados para dopagem, a prata (Ag), é uma boa estratégia para melhorar a estrutura e atividade fotocatalítica do TiO₂, pois além de ter notável potencial catalítico, não toxicidade, biocompatibilidade e bom custo-benefício em relação a outros metais nobres, ela possui propriedade de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) e pode formar uma barreira Schottky (Zhu et al., 2022; Kanakaraju et al., 2022; Perumal et al., 2023).

A RPSL pode gerar intensos campos elétricos locais próximos a superfície do TiO₂. Esses campos elétricos promovem a criação de pares elétron/lacuna (e/h⁺) próximos a superfície do TiO₂, aumento na quantidade de cargas fotogeradas localmente e estreitamento do banda *gap*, o que conseqüentemente, facilita as transformações fotocatalíticas e possibilita a ativação fotocatalítica sob luz visível (Ibrahim et al., 2022; Phromma et al., 2022).

A barreira Schottky, facilita a transferência de portadores de carga e suprime a recombinação dos pares elétron/lacuna gerados, resultando na

redução das taxas de recombinação e em uma alta eficiência fotocatalítica (Tamilselvan et al., 2022).

Os trabalhos da literatura, citados abaixo, reportam as melhoras obtidas pelo dopagem do TiO₂ com Ag.

Freire et al., (2020), Scarisoreanu et al., (2019) e Grabowska et al., (2016) relataram que a dopagem do TiO₂ com Ag possui melhor desempenho de fotodegradação, em relação ao TiO₂ puro ou dopado com os metais Au, Pt, Pd, Cu, Ni e Fe, e geram fotocatalisadores altamente ativos no espectro UV-Vis, com propriedades fotoativas aprimoradas e banda de gap reduzida.

Cruz et al., (2022) e Behera et al., (2022), mostraram que o Ag-TiO₂, o Ag-TiO₂ sensibilizado com corante, respectivamente, exibem alta atividade fotocatalítica. O Ag-TiO₂ degradou 98,9% de azul de metileno (<15 mg.L⁻¹) e o Ag-TiO₂/(corante) degradou 98% de fenol (20 mg.L⁻¹).

Ren et al., (2022), revelaram que a dopagem do TiO₂ com Ag inibiu a transformação da anatase para rutilo, aumentou a quantidade de oxigênio hidroxila adsorvido quimicamente, bem como as vacâncias de oxigênio. Além disso, exibiu e alta atividade fotocatalítica e bactericida, sob irradiação UV fraco e luz visível.

Zhu et al., (2022) mostraram que a dopagem do núcleo-casca enrugado TiO₂-SiO₂ com Ag, ampliou o espectro óptico para faixa visível, melhorou a adsorção de fótons de luz e diminuiu a banda de energia.

Khan e Malik, (2022) relataram que o TiO₂ anatase, dopado com Ag, gerou uma estrutura com pequeno tamanho de cristalito (10,5–19,2 nm), band gap reduzida (2,56–2,60 eV), área de superfície elevada (0,802–1,470×10⁵ cm².g⁻¹), absorção de luz ampliada e desempenho de desinfecção fotocatalítica elevado em comparação com o TiO₂ anatase puro.

2.8.2 Heteroestruturas magnéticas

A formação de heteroestruturas magnéticas permite uma fácil separação usando campo magnético externo, o que em comparação com os sistemas de separação convencionais, a saber, centrifugação, filtração ou sedimentação, é mais vantajoso, devido a eficiência energética, maior seletividade e fácil

operação (Sohail et al., 2018; Zamani et al., 2020; Oliveira et al., 2021; Coromelci et al., 2022).

A utilização de nanoferritas para formação de heteroestruturas magnéticas oferece vários benefícios, além da facilidade de separação por campo magnético externo, como: baixo custo de fabricação, estratégias de síntese fáceis, capacidade de regeneração e estabilidade redox superior (Nasiri et al., 2022; Nadeem et al., 2022)

Das diversas nanoferritas existentes, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) possuem notável interesse de pesquisa, devido a fácil disponibilidade de elementos, estabilidade química, resistência a envenenamento, não toxicidade, propriedades ferromagnéticas, boa absorção de luz visível e biocompatibilidade (Rao et al., 2020; Sorkhabi et al., 2020; Sun et al., 2020; Vijayalakshmi et al., 2020; Mmelesi et al., 2021; Aspe et al., 2022; Nguyen et al., 2022; Wu et al., 2022).

Dessa forma, a integração da CoFe_2O_4 (tipo p) com o TiO_2 , gera uma heteroestrutura do tipo p-n magnética, que permite ser separado facilmente do sistema fotocatalítico, pela aplicação de um campo magnético externo (imã) (Hameed et al., 2022; Nadeem et al., 2022; Dursun et al., 2023).

Diante dos fatos relatados acima, vê-se que as técnicas de dopagem e formação de heteroestrutura magnética, são estratégias práticas, que permitem contornar as limitações inatas do TiO_2 . Portanto a associação dessas técnicas, é a abordagem mais prática e apropriada para se obter um fotocatalisador de base ternária $\text{Ag-TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$, magnético, ecologicamente correto e econômico, com propriedades fotocatalíticas, magnéticas e ópticas aprimoradas, para tratamento de efluentes (contaminados com antibióticos) em larga escala.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram: isopropóxido de titânio IV $[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 97% da Sigma-Aldrich, ácido cítrico monohidratado $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 99% da Neon, etileno glicol $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ 99,8% da Synth, nitrato de prata $[\text{AgNO}_3]$ 99,8% da Neon, nitrato de ferro nonohidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ PA-ACS da Synth, nitrato de cobalto II hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ PA-ACS da Synth, ureia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 99% da Synth, acetato de sódio $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ 99% da Synth, ácido acético $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ 97% da Cinética, tris $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3]$ 99,8%, ácido clorídrico $[\text{HCl}]$ 1N, EDTA $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 99% da Synth, álcool isopropílico $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}]$ 99,9% da Impex e cloridrato de ciprofloxacino adquirido no comércio local.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese da CoFe_2O_4 pelo Método de Combustão

Para a síntese da ferrita, foram utilizados nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, como reagente oxidante e uréia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, como combustível e agente redutor.

A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos agentes oxidantes e redutores, por meio da utilização dos conceitos da química dos propelentes e explosivos, de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$ (Jain et al., 1981), para se estabelecer a estequiometria da fase de interesse.

A mistura redox entre o nitrato de cobalto a ureia (combustível) foi submetida ao aquecimento direto em um recipiente de aço inox acoplado a um reator cônico (Figura 3) projetado para síntese de combustão em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012; Dantas et al., 2012). O material resultante da reação foi obtido na forma de flocos porosos, os quais foram desaglomerados por moagem em almofariz de ágata e peneirado em malha ABNT 325 (abertura 45

μm). Após a moagem a CoFe_2O_4 foi calcinada a 1000°C . O material pós calcinação foi então caracterizado quanto a estrutura, morfologia, propriedades térmicas, químicas, magnéticas e físicas.

Figura 3 - Reator utilizado na reação de combustão para a obtenção da CoFe_2O_4



3.2.2 Síntese do TiO_2 , Ag-TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelo Método Pechini

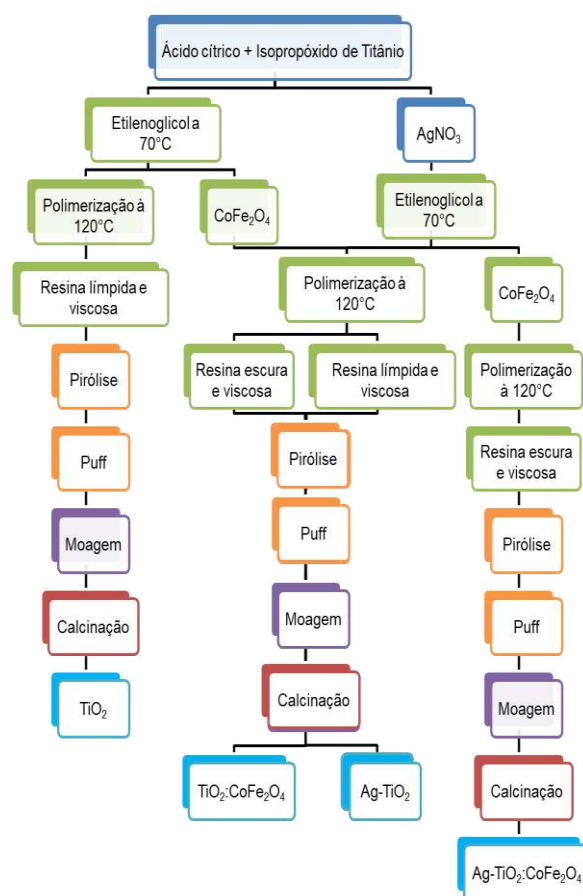
A síntese do TiO_2 , pelo método Pechini, foi realizada de acordo com o descrito por Costa et al., 2006. Inicialmente ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) foram adicionados ao sistema, na proporção molar 3:1, para formar o citrato de titânio ($\text{Ti}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$). Em seguida o sistema foi aquecido a 70°C , e depois foi adicionado etileno glicol na proporção mássica de 60:40%, a fim de promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol. Após a polimerização, conduzida à temperatura de 120°C , foi obtida uma resina límpida e bastante viscosa que foi pirolisada em forno mufla FDG 3P-S, à temperatura de $400^\circ\text{C}/1\text{h}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, resultando na formação do “puff” (polímero pirolisado) e na liberação de parte da matéria orgânica.

O “puff” foi então desaglomerado por moagem em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT 325 (abertura $45\ \mu\text{m}$) e calcinado em forno mufla

FDG 3P-S, a 500 °C/h com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico.

A dopagem com Ag e incorporação da CoFe_2O_4 , para obtenção dos fotocatalisadores Ag-TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$, foram realizadas seguindo a mesma metodologia descrita para o fotocatalisador TiO_2 , com alteração nas etapas inicial e de poliesterificação, conforme esquematizado no fluxograma da Figura 4.

Figura 4 – Metodologia de síntese dos fotocatalisadores pelo método Pechini.



Nos fotocatalisadores dopados com Ag, a adição do precursor nitrato de prata (AgNO_3) foi junto com o citrato de titânio ($\text{Ti}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$). O percentual de prata (Ag) utilizado foi 4% molar, determinado com base no trabalho de Ali et al., (2018), que estudaram a influência da proporção de Ag no TiO_2 no processo fotocatalítico.

Para os fotocatalisadores com a incorporação da CoFe_2O_4 a adição da ferrita foi realizada após a adição do etilenoglicol. A proporção de CoFe_2O_4 ,

utilizada na síntese dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$, foi de 30% em massa, definida com base no trabalho de Oliveira, (2017), que estudou a influência da massa de CoFe_2O_4 no TiO_2 no processo de FH.

3.3 Caracterização dos fotocatalisadores

As amostras dos fotocatalisadores TiO_2 , Ag-TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Ag-TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2O_4 foram denominadas de Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF, respectivamente, e foram caracterizadas por meio das técnicas: difração de raios X (DRX) com refinamento por Rietveld, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), composição química por fluorescência de raios X (EDX), análise textural (BET), distribuição granulométrica (DG), potencial zeta (PZ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia UV-Vis e magnetômetro da amostra vibrante (VSM).

3.3.1 Difração de Raios X (DRX) com Refinamento

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito, foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 KV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160.

Para a determinação das fases existentes foi utilizado o programa (Pcpdwin) da SHIMADZU com o banco de dados PDF2. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o “software” DIFRAC.EVA.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (hkl) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a Equação 12 de Scherrer (Klung and Alexander, 1962) e o “software” DIFRAC.EVA.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

onde: D_{hkl} – diâmetro médio das partículas; k – constante que depende da forma das partículas; λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética; θ – ângulo de difração; β (2θ) – largura na metade da altura do pico de difração (FWHM).

3.3.1.1 Refinamento por Rietveld – TOPAS

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967), usando o programa DIFRAC.TOPAS, sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente nos fotocatalisadores estudados.

3.3.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinada através da aplicação de raios X na superfície da amostra e posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da SHIMADZU.

3.3.3 Densidade Experimental por Picnometria de Hélio (DE)

As densidades dos fotocatalisadores estudados foram determinadas em um equipamento Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, da marca Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He). Para a realização das análises, amostras com aproximadamente 2,0 g foram colocadas em estufa a 100 °C/12h, a fim de retirar a umidade (este procedimento é pré-requisito para não ocorrer o risco de danificar o equipamento). Posteriormente a secagem, as amostras foram pesadas, colocadas numa célula metálica (porta amostra) e analisadas.

O resultado das análises de densidade (*average density*), foi dado pela média das leituras símeis obtidas em 10 corridas ou varreduras realizadas pelo picnômetro.

3.3.4 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Os dados foram utilizados para observar as bandas características dos materiais avaliados na região de 4000 a 200 cm^{-1} .

3.3.5 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas foram realizadas na faixa de $0,3\text{ nm}$ a $8\text{ }\mu\text{m}$ em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ-100 series, operando na faixa de 10 a 10.000 nm . O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Para realização da análise utilizou-se $0,10\text{ g}$ das amostras diluídas, com 50% de sílica em solução como defloculante.

3.3.6 Potencial Zeta (PZ)

As medições de potencial zeta foram realizadas em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ-100 series, com o intuito de encontrar a região em que as partículas são totalmente estáveis (evitando agregação ou sedimentação das partículas na emulsão) e determinar o comportamento ácido ou básico das mesmas.

Para realização da análise preparou-se sistemas com $0,005\text{ g}$ do respectivo fotocatalisador e 40 mL de tampão acetato de sódio para os pH ácidos e tampão tris-HCL para pH neutro e alcalinos. Os sistemas foram colocados sob agitação por 5 min , depois $0,5\text{ mL}$ foi coletada e colocada em uma célula eletrodo para a leitura do potencial zeta em função da variação do

pH.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos fotocatalisadores foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Tescan, modelo Vega 3.

Para realização da análise, o pó foi colocado diretamente sobre uma gota de tinta de prata em porta amostra de alumínio, disperso com ultrassom em acetona e depositado sobre um porta amostra previamente polido com alumina, o qual foi posteriormente recoberto com uma película de ouro, que atua como meio condutor.

3.3.8 Análise Textural (BET)

A medida de área superficial dos fotocatalisadores foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando um Equipamento modelo NOVA 3200, marca Micromeritics. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 13 (Reed, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (13)$$

onde: D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm); S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET ($m^2 \cdot g^{-1}$); ρ é densidade teórica ($g \cdot cm^{-3}$); 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os adsorventes e catalisadores sólidos. O volume e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951).

3.3.9 Espectroscopia UV-Vis

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm/CEAR), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em João Pessoa, PB. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da Shimadzu UV-2600, UV-Vis, programado para o modo de reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 220 a 1400 nm.

3.3.10 Magnetômetro da Amostra Vibrante (VMS)

Os ciclos de histerese magnética ($M \times H$) dos fotocatalisadores foram obtidos por um Magnetômetro da Amostra Vibrante (VMS). A partir das curvas $M \times H$, foi determinado os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e as perdas magnéticas estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese $M \times H$. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha/H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado. Assim, as características magnéticas tais como: coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente, foram obtidos a partir dos perfis das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram determinadas pela área da curva $M_s \times H$.

3.4 Sistema de Adsorção e de Fotocatálise Heterogênea (FH)

O sistema reacional foi constituído de reatores cilíndricos do tipo batelada de 100 mL, dispostos em uma incubadora Shaker SOLAB, com controle de temperatura e rotação, a fim de manter o sistema homogêneo e com temperatura constante.

Em todos os experimentos, o sistema foi configurado com rotação de 200 rpm, temperatura de 30°C e volume de 40mL.

Para os ensaios de fotocatalise heterogênea, sistemas de luz foram acopladas, com distância de aproximadamente 1cm dos reatores (Figura 5). Os sistemas de luz utilizados estão descritos na Tabela 1:

Figura 5 - Sistema fotocatalítico com refletor led acoplado e sistemas de luz.

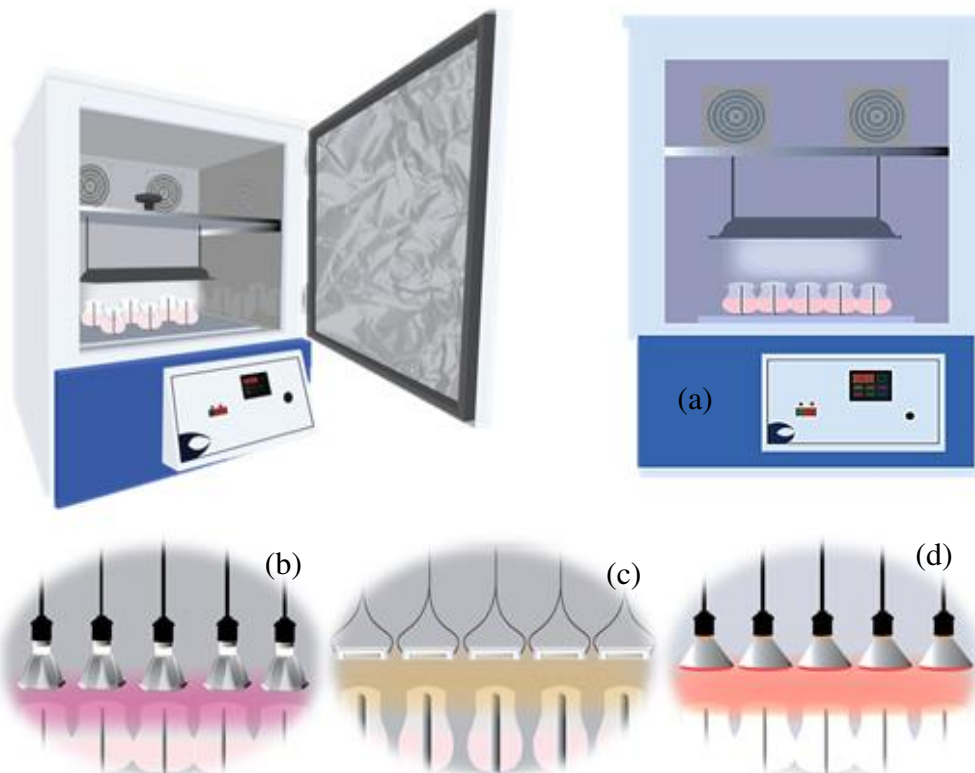


Tabela 1 – Sistemas de irradiação utilizado na fotocatalise heterogênea.

Sistema	Tipo	Quantidade	n° de reatores	Potência.un ⁻¹	Lúmens.un ⁻¹
a	Refletor Led	1	6	150W	12000
b	Lâmpada Led Grow	9	9	28W	2000
c	Lâmpada Halógena	2	2	200W	18000
d	Lâmpada Infravermelho	1	1	150w	

*un. - unidade

3.5 Processo de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados com o intuito de avaliar a influência e contribuição do processo de adsorção, na degradação do CIP por FH.

3.5.1 Planejamento Box-Behnken

O planejamento Box-Behnken de três níveis (Tabela 2) foi utilizado como teste preliminar, a fim de determinar as condições dos parâmetros operacionais, para os ensaios da cinética de adsorção.

Os valores dos níveis foram escolhidos com base em trabalhos da literatura que também estudaram a adsorção do CIP (Anirudhan and Deepa, 2017; Gan et al., 2018 e Gan et al., 2019).

Os ensaios foram realizados em ordem aleatória com ponto central em triplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais. A resposta utilizada para avaliar o processo foi a capacidade adsortiva (q). Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles, com os seus respectivos erros padrão, foram realizados com auxílio do programa Statistica 8.0.

Tabela 2 - Matriz do planejamento Box-Behnken.

Ensaio	CFC (mg/mL)	C _{CIP} (mg/L)	pH
1	1	10	5
2	3	10	5
3	1	80	5
4	3	80	5
5	1	45	3
6	3	45	3
7	1	45	7
8	3	45	7
9	2	10	3
10	2	80	3
11	2	10	7
12	2	80	7
13	2	45	5
14	2	45	5
15	2	45	5

*CFC – concentração do fotocatalisador.

O sistema utilizado foi o descrito no item 3.4. As soluções de CIP nos pH 3 e 5 foram preparadas com tampão acetato de sódio 200mM e com pH 7 foi preparada com tampão Tris-HCl 200mM. O tempo de adsorção foi de 60min. Após a realização de cada ensaio, a solução de adsorbato (sobrenadante) foi imediatamente separada do adsorvente por um filtro de seringa (ϕ 13 mm/0,45 μ m), os sobrenadantes foram analisados em um espectrofotômetro BEL Photonics M51 UV–viss com comprimento de onda de 275 nm e a capacidade adsortiva de cada ensaio foi determinada de acordo com um balaço de massa para o adsorbato entre o líquido, sobrenadante, e a partícula sólida, adsorvente, em que resulta na Equação (14). Os resultados estão dispostos no Anexo A.

$$q = \frac{(C_i - C_f)v}{m} \quad (14)$$

onde: q (mg/g) é a quantidade de CIP adsorvida em miligrama por grama de adsorvente; C_i (mg/L), e C_f (mg/L) são a concentração de CIP inicial e final, respectivamente; v (L) é o volume do sistema e m (g) é a massa de adsorvente.

3.5.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi realizada para determinar o tempo de equilíbrio do processo adsortivo, assim como definir o seu mecanismo de adsorção e os parâmetros cinéticos capacidade adsortiva do equilíbrio (q_e) e constantes de velocidade de adsorção (K).

Os ensaios cinéticos foram executados no mesmo sistema descrito no item 3.4 até a adsorção atingir o equilíbrio. Os parâmetros operacionais foram fixados nas melhores condições obtidas pelo planejamento Box-Behnken e pelos testes cinéticos de adsorção do CIP com concentrações entre 10 e 80 mg.L⁻¹ (Figura 1A do Apêndice A).

Após o equilíbrio ser atingido a solução de adsorbato (sobrenadante) foi imediatamente separada do adsorvente com o auxílio de um filtro de seringa (ϕ 13 mm/0,45 μ m). O sobrenadante foi então analisado em espectrofotômetro

BEL Photonics M51 UV–vis, com comprimento de onda de 275 nm. A capacidade adsorviva em cada tempo e na condição de equilíbrio foi obtida pela Equação (15).

$$q = \frac{(C_i - C_f)v}{m} \quad (15)$$

Onde: q é a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}), C_i é a concentração de soluto inicial (mg.L^{-1}), C_f é a concentração de soluto final (mg.L^{-1}), v é o volume do sistema e m é a massa de adsorvente (g).

Os mecanismos controladores do processo cinético de adsorção foram estudados aplicando os modelos empíricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecido como modelo de Langergren, considera que a taxa de variação de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio e em um tempo qualquer (Langergren, 1898). Esse modelo pode ser expresso pela Equação 16:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_{eq} - q_t) \quad (16)$$

Onde: q_t é a quantidade de soluto que foi adsorvido no tempo t (mg.g^{-1}), q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvida no tempo de equilíbrio (mg.g^{-1}), K_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de contato (min).

O modelo de pseudo-segunda, desenvolvido por Ho et al. (1999), assume que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido em um tempo t e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Câmara, 2019). Assim a taxa de variação da adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um intervalo de tempo qualquer. Esse modelo pode ser expresso pela Equação 17:

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

Onde: q_t é a quantidade de soluto que foi adsorvido no tempo t (mg.g^{-1}), q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvida no tempo de equilíbrio (mg.g^{-1}), K_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) e t é o tempo de contato (min).

3.5.3 Isoterma de Adsorção

Os ensaios das isotermas de adsorção foram realizados no mesmo aparato experimental descrito no item 3.4 e nas mesmas condições dos testes cinéticos descritos no item 3.5.2, no entanto, o tempo foi fixado no equilíbrio para cada fotocatalisador e as concentrações de CIP variaram de 1 mg/L até a concentração máxima de estabilidade.

A capacidade adsortiva foi determinada por meio da Equação 15, ressaltando que a concentração final do CIP foi a de equilíbrio obtida no sobrenadante.

Para o ajuste dos dados e estudo dos tipos de interações e natureza de superfície, foram aplicados os modelos clássicos de BET, GAB, Aranovich-Donohue (AHD), Langmuir e Sips

3.6 Fotocatálise Heterogênea (FH)

Os testes de FH foram conduzidos no sistema descrito no item 3.4. Os parâmetros operacionais (tipo de fotocatalisador, fonte de luz, concentração de CIP, concentração do fotocatalisador e pH do meio) foram avaliados para determinar as melhores condições para o processo.

A fonte de irradiação e o fotocatalisador com maior viabilidade para a degradação do CIP por FH foram definidos por meio de ensaios realizados com todos os fotocatalisadores sintetizados, sob irradiação de luzes UV-Vis e infravermelho (infra), no período 120 min. Além disso, para identificar a influência das fontes de luz e verificar as propriedades de autodegradação do

CIP, foi realizado um estudo prévio de fotólise (ausência dos fotocatalisadores), nas mesmas condições.

Com o fotocatalisador e fonte de luz, que apresentaram maior viabilidade, foi estudado a influência do pH do meio, das dosagens do fotocatalisador e das concentrações de CIP. O tempo de reação necessário para ocorrer a máxima degradação foi determinado por meio da construção do perfil cinético, com amostragens coletadas em tempos pré-determinados. As amostras coletadas em cada tempo foram filtradas através de um filtro de seringa ($\phi 13 \text{ mm}/0,45 \mu\text{m}$) e analisadas em um espectrofotômetro UV – Vis.

3.6.1 Influência das Propriedades da Água

Os testes de FH não ideal foram realizados no sistema descrito no item 3.4. As soluções de CIP foram produzidas com água da torneira, a fim de observar a eficiência de degradação do CIP no meio com outras substâncias e compostos presentes. Os parâmetros do sistema foram fixados nas condições otimizadas no estudo dos parâmetros operacionais. Amostras do sistema foram retiradas em tempos pré-determinados, filtradas através de um filtro de seringa ($\phi 13\text{mm}/0,45\mu\text{m}$) e analisadas em um espectrofotômetro UV–vis.

A água da torneira foi coletada na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no período de outubro de 2021, e foi submetida a caracterização físico-química, realizada pelo Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES/UFCG).

3.6.1.1 Influência dos Sais

Os efeitos dos cátions e ânions, presentes na água da torneira, utilizada no sistema de fotocatalise não ideal, foram analisados individualmente.

O processo foi reproduzido utilizando soluções salinas de CIP, contendo separadamente, os cátions e ânions encontrados na água da torneira utilizada, nas mesmas concentrações obtidas no resultado da caracterização físico-química.

Os sais utilizados foram: CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , KCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , CaCO_3 .

3.7 Fotoestabilidade e Reutilização

A fotoestabilidade e reutilização sequencial do fotocatalisador é extremamente importante para seu emprego em aplicações práticas. Por tanto, o sistema de FH, foi reproduzido sequencialmente por 6 ciclos consecutivos, para verificar a fotoestabilidade e capacidade de reutilização do fotocatalisador desenvolvido no presente estudo e o fotocatalisador, após 6 ciclos, foi submetido a análise de EDX .

O processo foi realizado nas condições otimizadas, com ciclos de 90 min. Ao final de cada ciclo, o catalisador foi separado da solução por aplicação de um campo magnético externo, lavado 3 vezes com etanol para remoção de resíduos orgânicos adsorvidos na superfície, secos a 90 °C/12 h, e reutilizado no ciclo seguinte.

O monitoramento da eficiência do processo foi realizado por meio da análises das amostras de cada ciclo, em um espectrofotômetro UV – Vis.

3.8 Mecanismos de Reação

Para avaliar as possíveis espécies reativas, responsáveis pela fotodegradação do CIP, o processo de FH, descrito no item 3.4, com os parâmetros fixados nas condições otimizadas, no tempo de 90 min, foi reproduzido com adição de compostos que atuam como sequestrantes dos radicais e^- , h^+ e $\cdot OH$.

A escolha dos compostos utilizados como sequestrantes e suas concentrações foi realizada com base no trabalho de Wang et al., (2021). Os sequestrantes dos radicais e^- , h^+ e $\cdot OH$, foram respectivamente: $AgNO_3$ (0,34 mg/L), EDTA (0,34mg/L) e álcool isopropílico (IPA) ($1,31 \text{ mol.L}^{-1}$).

3.9 Análises Qualitativas e Quantitativas

Para avaliar eficácia do sistema de fotocatalise heterogênea, utilizado na degradação do CIP, as amostras, pré e pós tratadas, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, DQO e caracterização físico-química.

3.9.1 Espectroscopia UV-Vis

As amostras de CIP foram analisadas em um espectrofotômetro BEL Photonics M51 UV-vis, na faixa de comprimento de onda (λ) de 200 a 400 nm, que é a região onde foi observado absorção pela molécula de CIP e seus subprodutos.

Os resultados para os processos de adsorção, foram analisados quantitativamente, por meio da concentração de CIP e da capacidade adsortiva (q). As concentrações foram calculadas a partir dos valores de absorbância (abs), obtidos em $\lambda = 275$ nm, que é onde a molécula de CIP apresentou a maior absorção. A equação aplicada no cálculo da concentração, foi obtida pela curva padrão de calibração.

Os resultados obtidos para os processos de fotocatalise heterogênea, foram analisados qualitativamente, por meio da variação de absorbância (abs) e quantitativamente pela redução da área abaixo da curva, determinada pela integral da função $f(\lambda) = abs$. Os resultados foram expressos em percentual de redução de área ($\%D_{Area}$), determinados por meio da Equação 18:

$$\%D_{Área} = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} * 100 \quad (18)$$

Onde: A_i é área abaixo da curva inicial e A_f é área abaixo da curva final.

3.9.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As análises de DQO foram realizadas no Laboratório de Referência em Tecnologias de Águas (LARTECA) da UEPB. O método utilizado foi o da refluxação aberta e os resultados foram determinados por meio da Equação 19:

$$DQO = \frac{8000(B - A)C}{VA} \quad (19)$$

Onde: B é o volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco (mL), A é o volume de solução ferrosa gasto na titulação da prova com a amostra (mL), VA é o volume da amostra (mL), C é a normalidade da solução ferrosa e DQO é a demanda química de oxigênio ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

3.9.3 Caracterização Físico-Química

A caracterização físico-químicas das soluções de CIP pré e pós-tratamento por FH, foram realizadas para verificar a formação de íons e CO_2 livre. As análises foram realizadas no Laboratório de Referência em Dessalinização (LabDES/UFCG) pelas metodologias do *standard method for the examination of water and wastewater* (APHA et al., 2017). Os parâmetros determinados foram: condutividade elétrica a 25 °C, turbidez, cor, sódio (Na^+), ferro total, CO_2 livre, sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), nitrato (N-NO_3^-), e nitrito (N-NO_2^-). As amostras de CIP tratadas foram obtidas do sistema de FH, operado nas condições otimizadas, por um período de 90 min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

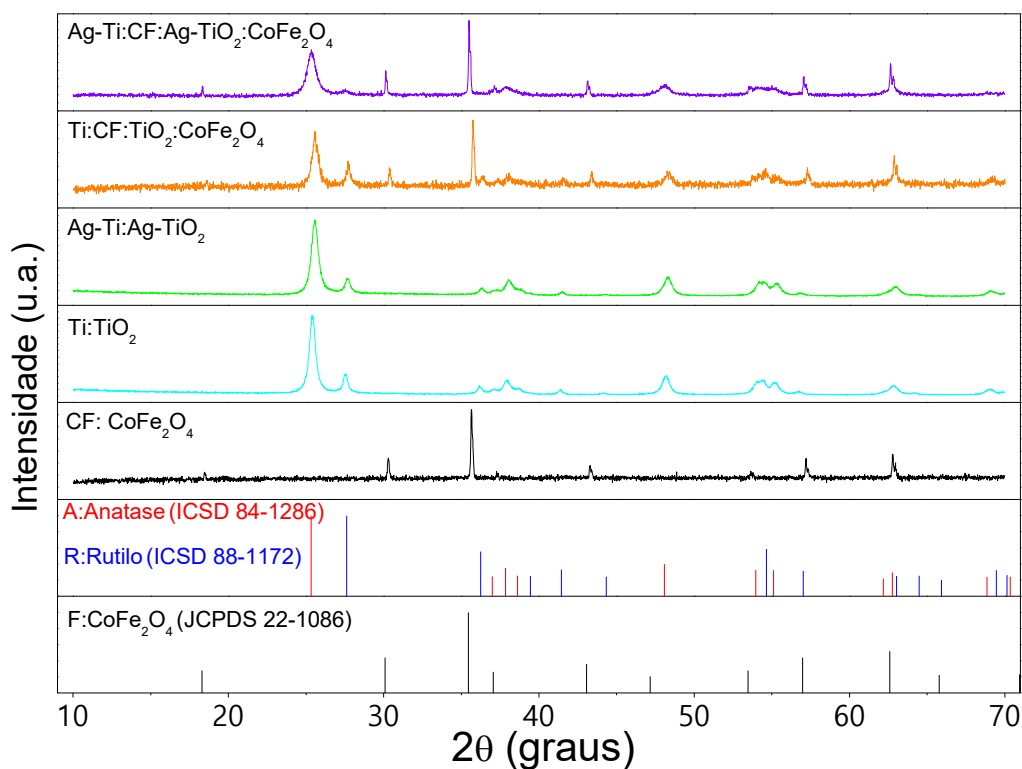
4.1 Caracterização dos fotocatalisadores

As caracterizações fornecem informações acerca das propriedades e características dos fotocatalisadores. Essas informações ajudam a entender o comportamento dos fotocatalisadores aplicados aos processos de adsorção e fotocatalise, bem como, auxiliam na escolha dos parâmetros desses processos.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 6, ilustra os difratogramas de raios X dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, obtidos pelo método Pechini, e do fotocatalisador CF, obtido por combustão em escala piloto.

Figura 6 - DRX dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.



Pode-se observar que todos os difratogramas exibiram picos bem definidos, indicando a formação de materiais cristalinos. A curva de difração de raios X, do fotocatalisador CF, obtido pelo método de combustão com calcinação, exibiu apenas a presença da fase espinélio inverso da ferrita de cobalto, de acordo com ficha padrão JCPDS 22-1086.

A obtenção da ferrita de cobalto pelo método de combustão em escala piloto, mas sem a etapa de calcinação, foi reportado por Oliveira et al., 2021 e Araújo et al., 2018. Em seus difratogramas foi observado a formação de segunda fase hematita, a qual de acordo com Oliveira (2017), pode ser eliminada com a etapa de calcinação.

Basilio et al., (2019) e Leal et al., (2018) também utilizaram o método de combustão em escala piloto, sem calcinação, para síntese de ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 , respectivamente. Suas análises de DRX, exibiram a formação de ferrita monofásica. Esses resultados corroboram com a excelente eficiência desse método, observada no presente trabalho, e mostra que pode ser utilizado para produção de larga escala de diferentes tipos ferritas espinélio.

Os fotocatalisadores Ti e Ag-Ti, exibiram curvas de difração de raios X semelhantes, com a presença de picos das fases anatase e rutilo, evidenciadas pelo aparecimento dos picos principais $2\theta = 25,32^\circ$ e $2\theta = 27,38^\circ$, conforme as fichas catalográficas ICSD 84-1286 e ICSD 88-1172, respectivamente. Nenhum pico extra referente a Ag foi observado, indicando que todos os íons Ag^+ entraram na rede cristalina do TiO_2 , e que a quantidade de prata utilizada foi apropriada para a síntese do Ag- TiO_2 pelo método Pechini.

Resultados reportados na literatura por Onkani et al., (2020) e Li et al., (2019), confirmam que a dopagem realizada no presente trabalho, pelo método Pechini, foi eficiente e ocorreu por substituição dos íons Ti pelos íons Ag.

Onkani et al., (2020) relata que não ocorreu mudança significativa nos resultados das amostras de DRX das partículas de TiO_2 e Ag- TiO_2 , sintetizadas pelo método sol-gel, bem como nenhum pico de Ag foi observado. Eles atribuem esse comportamento ao processo de dopagem pelo mecanismo de substituição.

Li et al., (2019), ao dopar SnO_2 com antimônio (Sb), pelo método Pechini, não observaram, em seus DRX, picos referentes ao dopante Sb, e

também atribuíram esse comportamento ao sucesso do mecanismo de substituição de íons Sn^{4+} , da rede cristalina de SnO_2 , pelos íons Sb^{5+} ou Sb^{3+} .

Os difratogramas dos fotocatalisadores Ti:CF e Ag-Ti:CF apresentaram picos das fases anatase, rutilo e espinélio inverso da CoFe_2O_4 , evidenciadas pelas fichas ICSD 84-1286, ICSD 88-1172 e JCPDS 22-1086, respectivamente. Além disso nenhum pico correspondente a Ag foi observado na curva de difração de raio X do Ag-Ti:CF.

Ibrahim et al., (2020) ao dopar $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com Ag pelo método Pechini, relataram a presença de picos de prata cúbica em sua análise de DRX. A presença desse pico, possivelmente, está associada elevada carga efetiva de Ag utilizada (cerca de 33 vezes maior do que a utilizada no presente trabalho). Pois como relataram Mahmoudian-Boroujerd et al., (2018), em baixa concentração de dopante (cerca de 1,5% massa) e dispersão homogênea das espécies de Ag, não foi observado a formação de picos do material dopante.

Esses resultados mostram que a incorporação do CoFe_2O_4 no TiO_2 e Ag- TiO_2 , durante a síntese, pelo método Pechini, foi eficiente, garantindo a dopagem do TiO_2 e a formação das heteroestrutura $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e Ag- $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Além disso revela que a carga efetiva da Ag utilizada no presente trabalho (4% molar) foi adequada para a dopagem do TiO_2 pelo método Pechini.

4.1.1.1 Refinamento de Rietveld

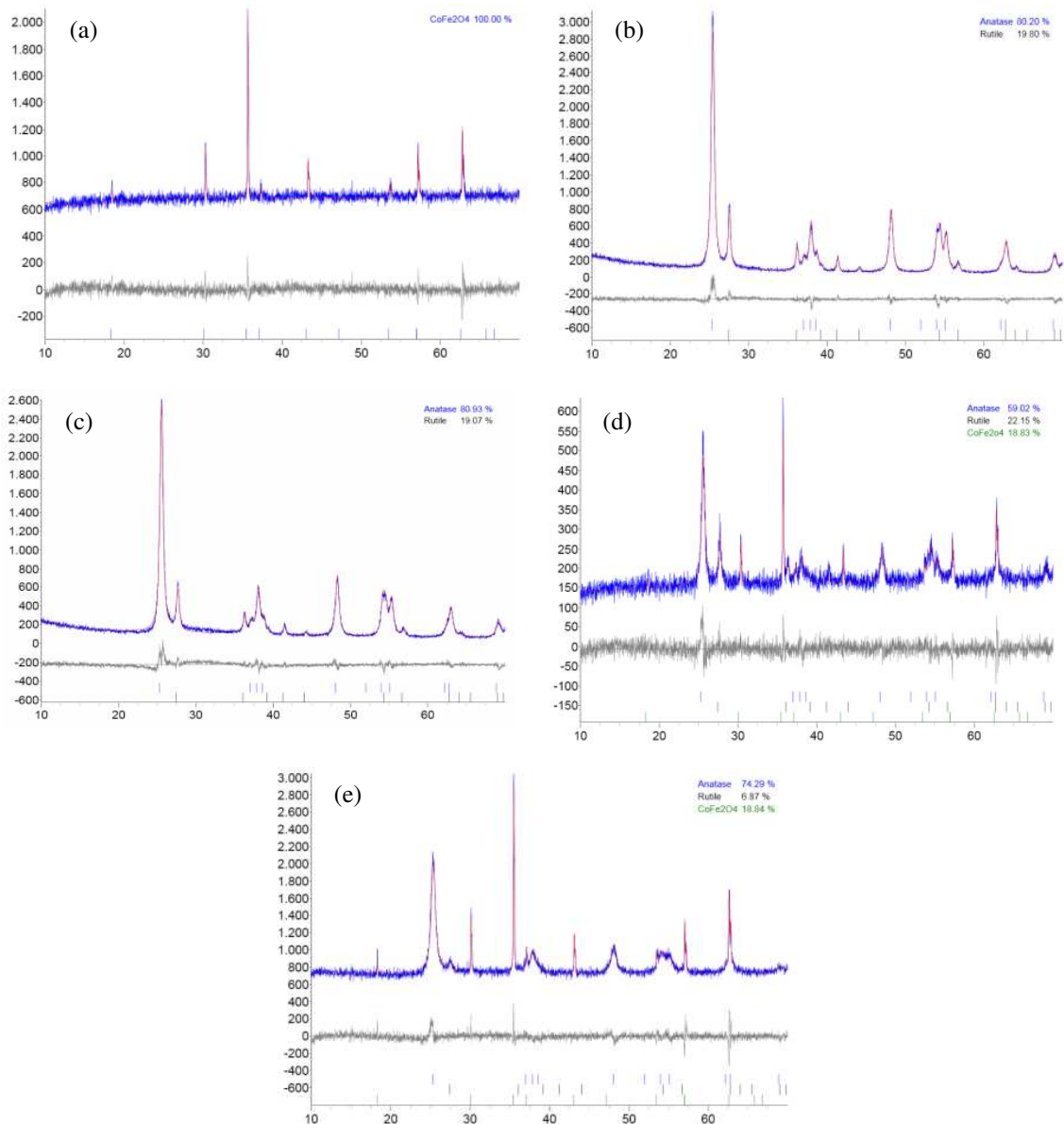
Para uma análise mais detalhada foi realizado nos difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados, Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF, o refinamento, por Rietveld.

A Figura 7 ilustra o refinamento por Rietveld realizado e a Tabela 3, apresenta os parâmetros de rede, tamanho de cristalito e as quantificações das fases presentes, após refinamento por Rietveld.

Para verificar a confiabilidade do refinamento, foram analisados os indicadores numéricos utilizados como parâmetros de qualidade. O índice ponderado (R_{wp}), permite verificar a convergência do refinamento, e o índice esperado (R_{exp}), mede a qualidade das intensidades coletadas. Se os valores de R_{wp} e R_{exp} forem próximos, significa que possuem uma mesma tendência,

podendo, portanto, considerar o refinamento satisfatório, assim como, se o parâmetro *goodness-of-fit* (GOF), que é o valor equivalente da relação entre o R_{wp} e R_{exp} , for menor do que 1,7. Logo, com base nos resultados obtidos no refinamento, pode-se considerar que os mesmos são confiáveis e satisfatórios.

Figura 7 - Difratomogramas de raios X dos fotocatalisadores (a) CF, (b) Ti, (c) Ag-Ti, (d) Ti:CF e (e) Ag-Ti:CF e, obtidas por refinamento Rietveld.



Os resultados obtidos no refinamento corroboraram com os reportados na análise de DRX. A amostra CF apresentou comportamento monofásico, exibindo 100% da fase espinélio inverso da ferrita de cobalto. As amostras Ti e Ag-Ti apresentaram proporções de fases anatase (A) e rutilo (R) semelhantes,

indicando que a dopagem com Ag, não influenciou significativamente na formação das fases anatase e rutilo, nessas estruturas. Além disso, as proporções obtidas foram aproximadamente iguais aos do TiO₂ comercial da Degusa (80%A:20%R) (Oliveira, 2017), sugerindo que o método Pechini foi eficiente para obtenção do TiO₂ puro e dopado, nas proporções de fases desejada.

Tabela 3 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e quantificação das fases presentes nas amostras dos fotocatalisadores estudados

Fotocatalisador	Parâmetro de Rede (Å)	Fase	(%)	Rwp	Rexp	GOF	Tc (nm)
Ti	a = 3,784; c = 9,500	Anatase	80	9,34	7,45	1,25	21
	a = 4,594; c = 2,959	Rutilo	20				28
Ag-Ti	a = 3,784; c = 9,500	Anatase	81	11,04	7,31	1,51	20
	a = 4,594; c = 2,959	Rutilo	19				21
Ti:CF	a = 3,784; c = 9,500	Anatase	59	8,38	7,50	1,12	21
	a = 4,594; c = 2,959	Rutilo	22				30
	a = 8,394	CoFe ₂ O ₄	19				164
Ag-Ti:CF	a = 3,784; c = 9,500	Anatase	74	4,46	3,53	1,26	14
	a = 4,594; c = 2,959	Rutilo	7				18
	a = 8,394	CoFe ₂ O ₄	19				175
CF	a = 8,394	CoFe ₂ O ₄	100	4,38	3,79	1,16	125

As amostras Ti:CF e Ag-Ti:CF exibiram mesma proporção da fase espinelio (19%) e proporções distintas das fases anatase e rutilo. A adição da amostra CF durante a síntese do TiO₂ não dopado (Ti:CF), provocou uma redução da fase anatase, o que possivelmente foi ocasionado pelo aumento da temperatura no sistema, provocado pela presença do CF. Esse aumento da temperatura favorece a mudança da fase anatase, menos estável, para a fase rutilo, mais estável. Esse comportamento também foi observado por Tatarchuk et al., (2020) ao sintetizar a estrutura CoFe₂O₄@TiO₂, pelo método Pechini.

Na síntese do TiO₂ dopado com Ag (Ag-Ti:CF), a adição da CF exibiu um comportamento diferente do ocorrido na formação do Ti:CF. A proporção da fase fase rutilo diminuiu, favorecendo a fase anatase. Esse comportamento é ocasionado pela presença de Ag na estrutura cristalina do TiO₂, pois a Ag conferiu uma maior estabilidade térmica ao anatase, impedindo que o aumento de temperatura causado pela presença do CF promova a mudança de fase anatase para fase rutilo. Esses resultados corroboram com os estudos de García-Serrano et al., (2009), que relataram a possível influência da prata na estabilidade térmica aprimorada do anatase.

Os parâmetros de rede calculados para as fases dos fotocatalisadores foram bem próximos aos valores teóricos 3,7822 (anatase), 4,5660 (rutilo) e 8,3515 (espinélio). Comparado os sistemas entre si, os valores dos parâmetros de rede não apresentaram variação, mantendo a célula unitária do Ti e dos fotocatalisadores a base de TiO₂ com simetria tetragonal, assim como do fotocatalisador CF com simetria unitária cúbica.

O tamanho de cristalito (Tc) da amostra CF foi de 125nm, esse valor relativamente alto foi ocasionado pelo processo de calcinação a 1000°C, pois a temperatura favoreceu o crescimento dos cristais. Porém, mesmo após calcinada a amostra sintetizada por combustão em escala piloto produziram CoFe₂O₄ com um valor de Tc aproximadamente 8% inferior do obtido pelo método de autocombustão sol gel utilizado por Safin et al., (2016), mostrando assim a qualidade superior do método de síntese por combustão em escala piloto.

Os valores de Tc do Ti e Ag-Ti mostram que o processo de dopagem não influenciou significativamente no tamanho dos cristais da fase anatase, contudo reduziu cerca de 25% o Tc da fase rutilo, indicando que a Ag limita o crescimento dos cristais da fase rutilo, possivelmente, devido a estabilidade térmica que a Ag confere ao TiO₂.

As nanopartículas de Ti:CF apresentaram valores de Tc para a fase anatase e rutilo próximos aos obtidos para a amostra Ti. O valor do Tc da fase espinélio inverso da CoFe₂O₄ foi cerca de 30% maior do que o valor de Tc do CF. Esse aumento no Tc da fase espinélio foi causado pela exposição a altas temperaturas durante o processo de síntese, nas etapas de pirólise e calcinação.

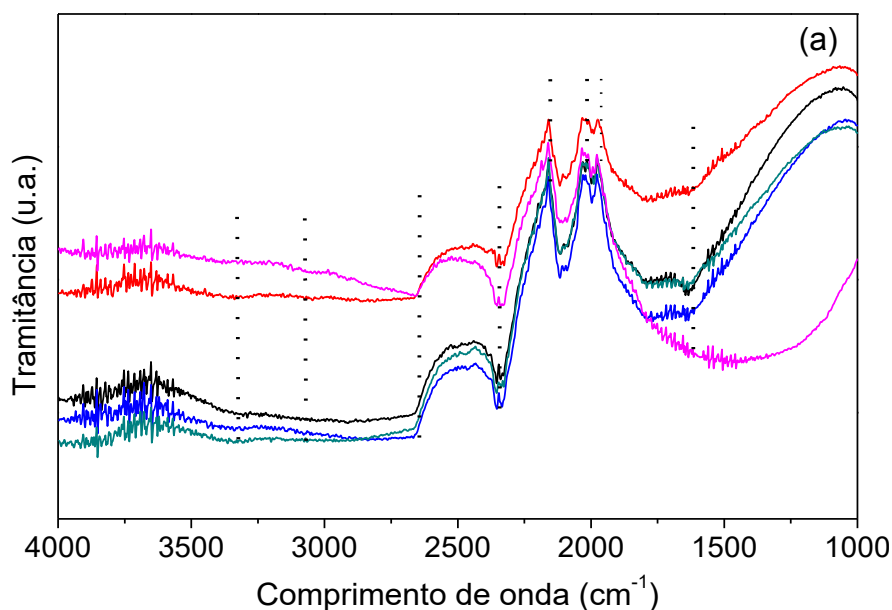
A amostra do Ag-Ti:CF exibe uma redução de Tc das fases anatase e rutilo, frente aos obtidos para o Ag-Ti, iguais a 30% e 14%, respectivamente. Essas reduções indicam que ocorre uma sinergia entre o processo de dopagem e incorporação do CF, que limita o crescimento dos cristais, das fases do TiO₂, durante a síntese. Em contrapartida, as fases anatase e rutilo, o Tc da fase espinélio inverso da CoFe₂O₄ aumenta cerca de 40% frente ao Tc do CF e cerca de 7% frente ao Tc do Ti:CF, sugerindo que o crescimento dos cristais da fase espinélio inverso da CoFe₂O₄ é promovido pelas altas temperaturas de pirólise e calcinação, bem como, pela presença da Ag no sistema.

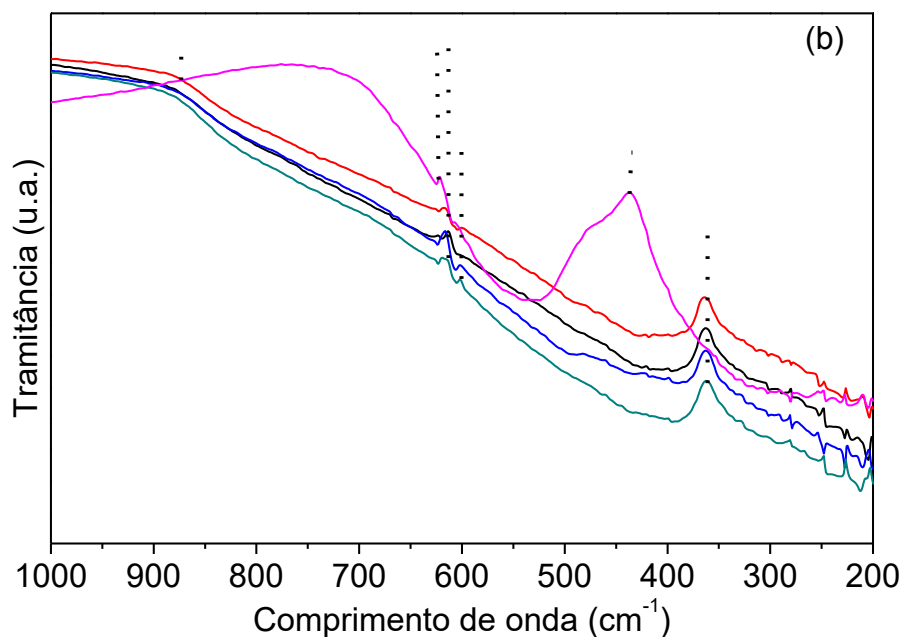
4.1.2 Espectrometria de Infravermelho (FTIR)

O FTIR é uma análise importante para a investigação da formação de fase dos fotocatalisadores sintetizados. Ela fornece informações sobre as posições dos íons metálicos, na estrutura do material analisado, assim como, também fornece informações sobre o seu modo de vibração.

A Figura 8, exibe os espectros de infravermelho dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.

Figura 8 - FTIR dos fotocatalisadores (—) CF, (—)Ti, (—)Ag-Ti, (—)Ti:CF e (—)Ag-Ti:CF





Nos FTIRs ilustrados na Figura 8a, observa-se a presença de uma banda larga e discreta na faixa de 3100 a 3400 cm^{-1} , atribuída ao modo de vibração de alongamento do grupo $-\text{OH}$ (Chang et al., 2019; Pourgolmohammad et al., 2017) e um leve pico na região de 1640 cm^{-1} , associado as vibrações de flexão O-H da água adsorvida (Safin et al., 2016; Zangeneh et al., 2019).

Na Figura 8b, o espectro do fotocatalisador CF exhibe bandas de frequência mais alta (picos em 622 cm^{-1} e banda 623 a 875 cm^{-1}) e de frequência mais baixa (437 cm^{-1}), que são referentes as vibrações das ligações de alongamento Co-O, nos sítios tetraédricos e das ligações de flexão Fe-O nos sítios octaédricos, respectivamente (Dippong et al., 2018; Leal et al., 2018; Shevale et al., 2017).

As vibrações anatais da ligação Ti-O nos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF de acordo com os dados de Oliveira et al., (2021) e Zangeneh et al., (2019), são comprovadas pela presença dos picos em 363 cm^{-1} e 615 cm^{-1} . Nos espectros dos fotocatalisadores Ag-Ti e Ag-Ti:CF o pico em 615 cm^{-1} apresenta um perfil mais largo e achatado frente aos espectros do Ti e Ti:CF, o que comprova a ligação Ti-O-Ag (Ali et al., 2018; Chelli et al., 2018).

Os picos referentes às vibrações de alongamento Co-O e de flexão Fe-O no espectro dos fotocatalisadores Ti:CF e Ag-Ti:CF foram deslocados devido a presença do TiO_2 na estrutura dos mesmos. O pico das vibrações de

alongamento Co-O de acordo com Jastrzebska et al., (2016) e Oliveira et al., (2021) é observado no comprimento de onda 601cm^{-1} , enquanto o pico das vibrações de flexão Fe-O foi sobreposto pelo pico da ligação Ti-O em 363cm^{-1} .

Esses resultados corroboram com os dados de DRX, mostrando que as formações das heteroestruturas à base de TiO_2 e CoFe_2O_4 , pelo método Pechini, foram bem sucedidas.

4.1.3 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)

A análise dos dados de EDX permite conhecer o percentual de valores óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol dos materiais analisados, bem como, os elementos presentes que estão presentes.

Dessa forma, foi realizada a análise de EDX para os fotocatalisadores CF, Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF. A Tabela 4 exibe a composição química dos fotocatalisadores CF, Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF obtidas pela técnica de EDX.

Tabela 4 - Percentuais de óxidos e elementos presentes nos fotocatalisadores.

Amostras	Óxidos (%)					Elementos (cps/uA)				
	TiO ₂	Ag ₂ O	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	outros	Ti	Ag	Fe	Co	Outros
Ti	99,79	0,00	0,00	0,00	0,22	579,1	0,0	0,0	0,0	1,2
Ag-Ti	93,77	6,16	0,00	0,00	0,07	402,1	110,4	0,0	0,5	0,0
Ti:CF	69,82	0,00	19,54	10,51	0,12	420,0	0,0	140,7	92,2	0,6
Ag-Ti:CF	66,02	4,13	19,52	10,27	0,07	324,5	65,9	133,6	85,6	0,1
CF	0,00	0,00	66,56	33,37	0,08	0,0	0,0	878,4	514,2	1,4

Observa-se, na Tabela 4, que o percentual estequiométrico dos óxidos obtidos foi coerente com as proporções mássicas propostas para composição dos fotocatalisadores estudados. A análise elementar revela a presença de Ag metálico nos fotocatalisadores Ag-Ti e Ag-Ti:CF, indicando que a dopagem do foi bem sucedida. Nos fotocatalisadores funcionalizados com CoFe_2O_4 (Ti:CF e Ag-Ti:CF), além dos elementos Ti e O, foram observados a presença do Fe e Co, evidenciando que a funcionalização, pelo método Pechini, foi satisfatória.

Outros óxidos e elementos em pequena proporção também foram detectados na composição química dos fotocatalisadores CF, Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, o que possivelmente está relacionado ao teor de impurezas dos reagentes utilizados durante a síntese desses fotocatalisadores.

A presença de elementos que não fazem parte da constituição do material estudado foi relatado por Banifatemi et al., (2021) em sua análise de EDX da ferrita de cobalto. Ele também atribui a presença desses elementos ao percentual de impureza dos reagentes.

4.1.4 Distribuição Granulométrica (DG)

A distribuição de tamanhos de poro e de partículas é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa de um catalisador, pois está relacionado à sua área total. Portanto, os fotocatalisadores sintetizados foram submetidos a análise de DG, para uma maior compreensão das suas estruturas.

A Figura 9 ilustra os resultados das análises para todos os fotocatalisadores, assim como os índices de distribuição de tamanho de partícula D_{10} , D_{50} e D_{90} , cujos os parâmetros D_{10} e D_{90} estão correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D_{50} está correlacionado à mediana da distribuição, correspondendo ao diâmetro médio de partícula (D_m).

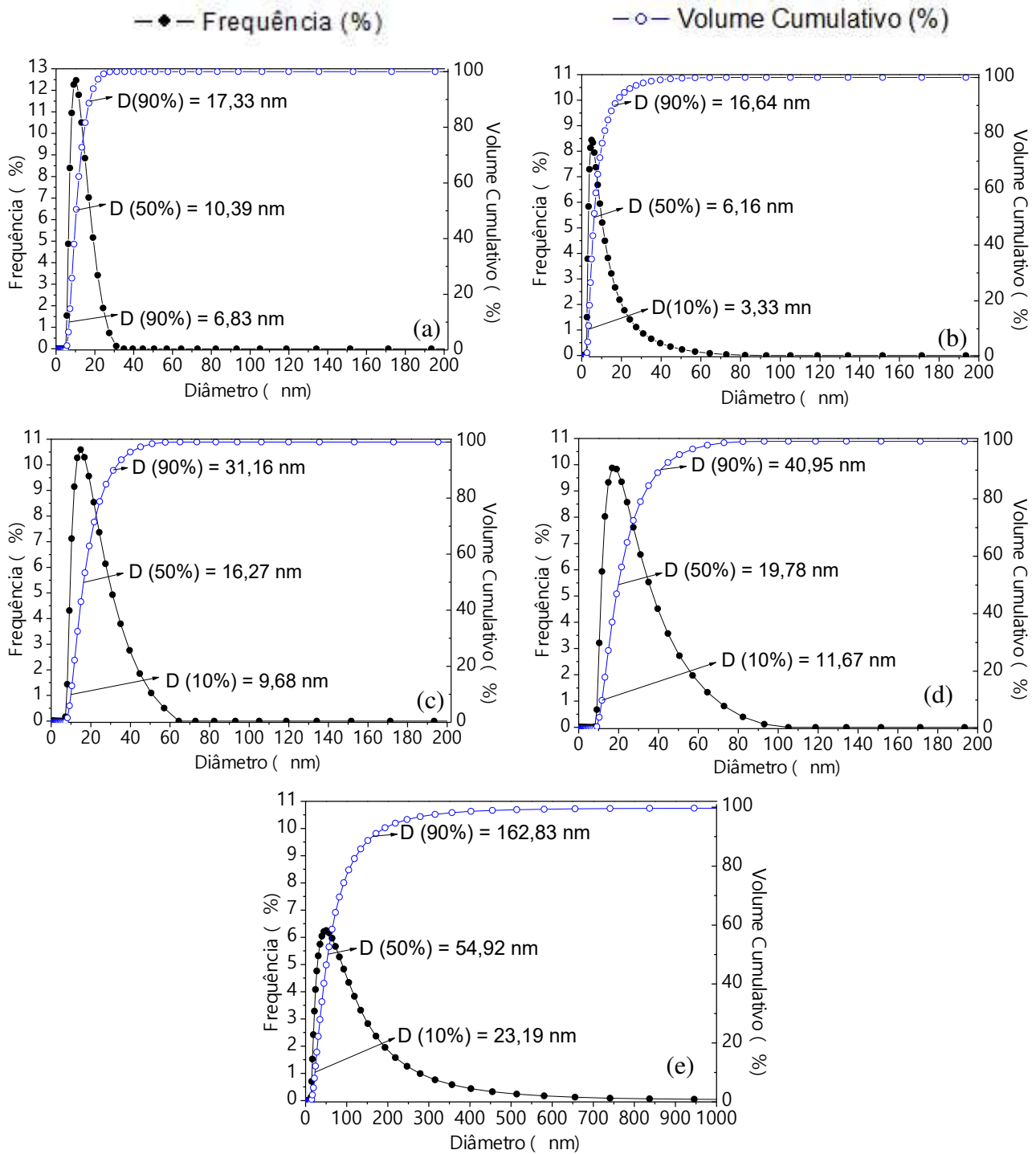
O Ti (Figura 9a) mostra uma distribuição estreita e bastante acentuada, centrada em torno de 10,39 nm, além de uma curva acumulativa com distribuição curta e bastante verticalizada, sugerindo que o material possui uniformidade no tamanho de partícula.

Suárez-Escobar et al., (2021) e Tao et al., (2021) obtiveram curvas de distribuição granulométrica para amostras de TiO_2 com perfil semelhante ao da amostra Ti, porém com diâmetro médio maior, na faixa de 20 nm.

O Ag-Ti (Figura 9b), quando comparada ao TiO_2 puro, apresenta uma curva menos acentuada e mais assimétrica, com topo estreito e base mais larga, indicando que a dopagem com prata, proporcionou a formação de partículas mais heterogêneas. A curva acumulativa foi bem semelhante ao do Ti, entretanto pode-se observar por meio dos índices de distribuição de

tamanho de partícula, que a presença de Ag na estrutura do TiO₂ proporcionou uma ligeira redução no tamanho das partículas. Esse comportamento também foi observado por Komaraiah et al., (2020), quando comparou os tamanhos médios das partículas do TiO₂ puro e dopado com 5% de Ag.

Figura 9 - Histograma e curva de distribuição granulométrica dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.



A redução observada pode ter sido ocasionada por possíveis defeitos na estrutura do TiO_2 , que surgiram devido a incorporação da Ag pelo processo de dopagem. Esses defeitos estruturais devem ter limitado o crescimento dos cristais ou ajudado a prevenir a agregação de partículas extremamente pequenas, na etapa de nucleação, evitando crescimento subsequente e consequentemente a formação de partículas maiores.

O Ti:CF (Figura 9c), exibe uma curva de distribuição granulométrica larga, frente a obtida para o Ti, assim como uma curva acumulativa mais inclinada, com uma região de distribuição maior, mostrando que a adição da ferrita de cobalto, devido seu maior tamanho de partícula, gera um aumento no diâmetro das partículas. Esse aumento é confirmado quantitativamente pelos maiores valores dos índices de distribuição de tamanho de partícula. Os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} , aumentaram em relação aos do Ti cerca de 41%, 57%, e 80%, respectivamente. Sendo o valor médio (D_{50}) do Ti:CF próximo do valor de superior (D_{90}) do Ti.

O Ag-Ti:CF (Figura 9d), apresenta curvas de distribuição granulométricas menos acentuada, mais larga e assimétrica, do que a curva do Ti:CF, bem como curva acumulativa com faixa de distribuição maior e consequentemente, valores de índices de distribuição de tamanho de partícula maiores. Esses resultados revelam que a dopagem com prata realizada junto com a funcionalização, implicou na formação de aglomerados, ou partículas ainda maiores e mais heterogêneas do que as do Ti:CF.

O aumento das partículas devido a interação da adição do CF com a dopagem pode ter ocorrido devido a mudança no estado de distribuição dos íons na resina polimerizada, ocasionada pela presença das partículas de ferrita de cobalto, que forneceram uma condição de maior crescimento de cada partícula, ou aumentou a tendência a aglomeração.

O CF (Figura 9e), frente aos outros fotocatalisadores estudados mostra uma curva de distribuição bastante larga e assimétrica e uma curva acumulativa com distribuição larga e altos índices de distribuição de tamanho de partícula, o que justifica o aumento considerável no tamanho de partícula, observado nos fotocatalisadores Ti:CF e Ag-Ti:CF.

Curvas de distribuição granulométricas com comportamento semelhante ao do CF, foram obtidas por Akhtar et al., (2020) e Simbolon et al., (2021),

sendo os valores médios de partículas iguais a 78 nm e 55 nm, respectivamente.

As medidas de tendência central das distribuições de partículas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Medidas de tendência central de tamanho de partícula dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.

Amostra	Média (nm)	Moda (nm)	Mediana (nm)	D ₅₀ (nm)
Ti	11,6	10,3	11,3	10,39
Ag-Ti	9,08	5,29	6,34	6,16
Ti:CF	19,8	15,0	16,9	16,3
Ag-Ti:CF	25,0	17,9	22,9	19,8
CF	54,6	47,5	57,0	54,9

Os dados da Tabela 5, revelam que o Ti apresentou valores de média, moda e mediana próximos entre si, configurando-se como partículas com uma tendência de diâmetros mais homogêneos. Os outros fotocatalisadores apresentaram divergência entre alguns valores das medidas de tendência central, exibindo uma maior propensão a heterogeneidade de tamanhos de partículas.

O fotocatalisador Ag-Ti, dentre todas as amostras, apresentou os menores valores de tendência central, indicando possuir partículas com morfologia mais refinada. Os fotocatalisadores Ti:CF e Ag-Ti:CF seguiram uma tendência de maior diâmetro das partículas, sendo este aumento atribuído principalmente a incorporação da CoFe_2O_4 .

O comportamento observado está em concordância com as outras caracterizações realizadas, entretanto os valores de diâmetros de partículas foram divergentes do esperado, pois os mesmos deveriam ser iguais ou maiores do que os tamanhos de cristalitos obtidos na análise de DRX. A divergência nos resultados pode ter sido derivada da configuração das partículas. Elas, possivelmente, não são unidimensionais e possuem faces assimétricas. Logo, dependendo do ângulo e face captada no DRX, o valor de Tc pode ser maior ou menor.

4.1.5 Análise Textural (BET)

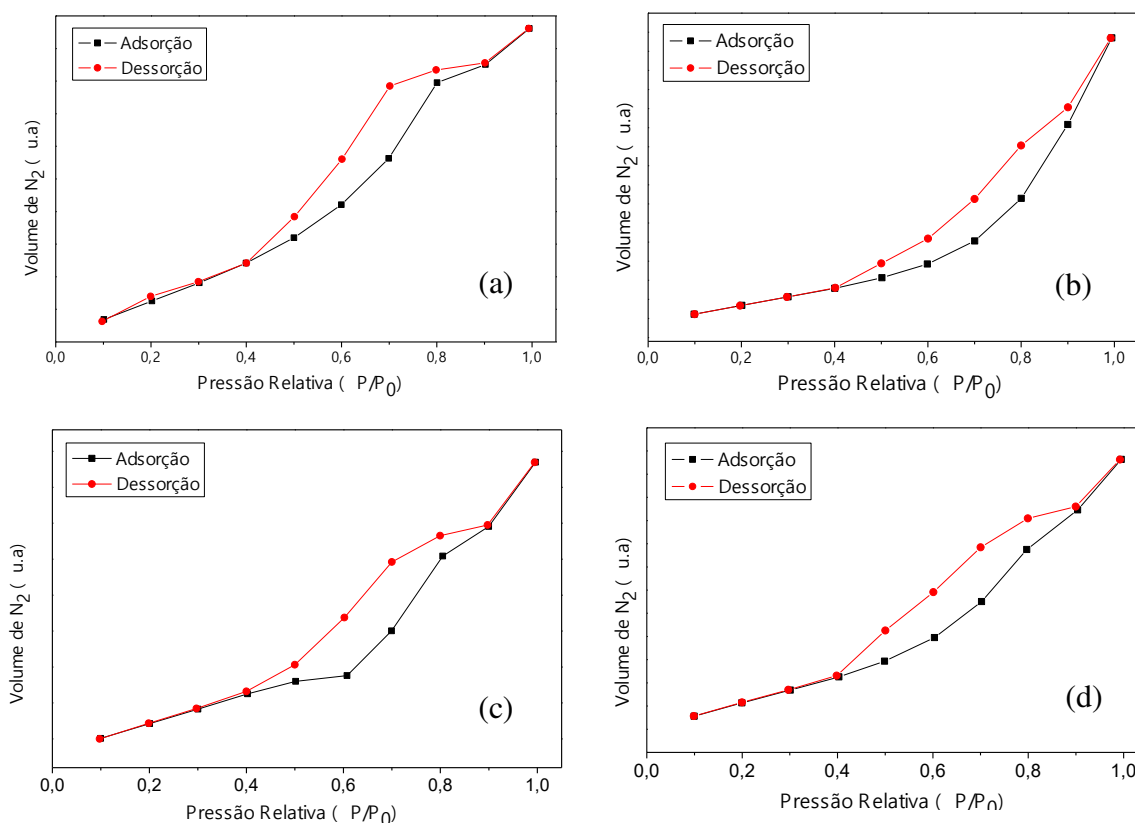
O método de adsorção gasosa de N₂ a 77 K (BET) é muito utilizado para estudar as propriedades texturais de um catalisador, pois os dados gerados revela detalhes sobre a característica morfológica do catalisador, como a área superficial, e o tipo e o volume de poro do material catalítico heterogêneo.

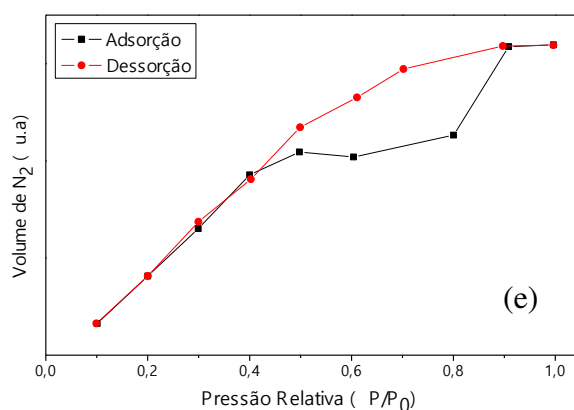
Dessa forma, os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF foram submetidos a análise de BET e as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas estão ilustradas na Figura 10.

A linha tracejada na cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a linha tracejada na cor vermelha representa a dessorção (evaporação de líquidos nos poros).

As características morfológicas, evidenciadas pelos perfis das isotermas dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, foram determinadas com base no *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Brunauer et al., 1940) e na nova classificação de Aranovich e Donohue, 1998.

Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF.





As isotermas de todos os fotocatalisadores, sem a presença de Ag, exibiram perfis com patamares bem definidos, característico do tipo IV, que representa adsorções com condensação capilar e enchimento de todos os poros pelo adsorbato no estado líquido.

Os fotocatalisadores com Ag, apresentaram comportamento isotérmico entre os perfis do tipo III e IV, demonstrando que a dopagem com Ag provocou modificações morfológicas, conferindo aos mesmos, características de adsorção em multicamadas.

O fenômeno de histerese, que permite determinar a geometria de poros dos catalisadores, também foi observado nas curvas de isotermas. Este fenômeno ocorre quando às pressões de saturação para a condensação e evaporação, no interior dos poros, não são iguais, ou seja, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem (Oliveira, 2017).

Todas as amostras, com exceção do CF, apresentam histereses do tipo H3, caracterizada por ramos assintóticos relativamente verticais. Essa histerese corresponde a agregados de partículas em formato de cunha, cones ou placas paralelas, originando poros em fenda. A CF exibiu perfil de histerese do tipo H2, identificada pelo ramo de dessorção com elevada inclinação vertical. Essa histerese é associada a poros com gargalo estreito e corpo largo.

Comportamento de isotermas do tipo IV com ocorrência de histerese, também foram observados por Huang et al., (2021) ao produzir CoFe₂O₄ pelo método de combustão e por Ibrahim et al., (2020) ao sintetizar os materiais TiO₂, TiO₂/CoFe₂O₄ e TiO₂/CoFe₂O₄/Ag, pelos métodos sol-gel, hidrotérmico e Pechini, respectivamente.

Huang et al., (2021) sintetizou CoFe₂O₄ pelo método de combustão de

seleção e observou um perfil de isoterma do tipo IV com ocorrência de histerese.

A Tabela 6 exibe os dados da análise textural, obtidos pela técnica BET, para os fotocatalisadores estudados.

Os dados mostram que os fotocatalisadores a base de TiO_2 , dopados ou com CoFe_2O_4 , exibiram aumento do tamanho de partícula frente ao fotocatalisador Ti o que conseqüentemente reduziu a área superficial dos mesmos, em cerca de 60 a 63%.

Tabela 6 - Dados do BET para os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, CF.

Amostras	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_{BET} (nm)	V_p (cm^3g^{-1})	R_p (Å)	D_{BET}/T_c
Ti	60	25	0,090	30	1,1
Ag-Ti	25	61	0,065	53	3,1
Ti:CF	22	64	0,038	34	1,5
Ag-Ti:CF	29	49	0,053	36	1,1
CF	0,57	1983	0,003	103	12

* T_c – tamanho do cristalito

O fotocatalisador Ag-Ti:CF, que foi submetido ao processo de dopagem e incorporação do CF, também mostrou uma redução da área superficial e um aumento no tamanho de partícula, entretanto essa variação da S_{BET} e D_{BET} foi menor, quando comparado aos fotocatalisadores Ag-Ti e Ti:CF, indicando que a interação entre os processos de dopagem com Ag e incorporação do CF geram menor impacto na morfologia das partículas do fotocatalisador.

O fotocatalisador CF apresentou área superficial (S_{BET}) baixa ($0,57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), com elevado tamanho de partícula (1983), o que confere ao CF característica adsorptiva pobre.

Em relação as características dos poros, observou-se que todos os fotocatalisadores estudados possui volume de poro relativamente baixo, principalmente o CF, sugerindo que as partículas têm baixa porosidade e poros fechados.

Os valores da relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (D_{BET}/T_c), indicam que quanto mais próximo de 1 for essa relação, mais o tamanho de partícula é próximo do tamanho do cristal. Dessa forma

pode-se observar que os fotocatalisadores Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF apresentaram valores próximos a 1 (variação máxima de apenas 0,5), ou seja, são constituídos por partículas pequenas (nanométricas e monocristalinas) com baixo teor de aglomeração. Já os fotocatalisadores Ag-Ti e CF apresentaram valores de D_{BET}/T_c significativamente maiores do que 1, indicando um maior estado de aglomeração das partículas e conseqüentemente menor porosidade. Em particular, um valor de D_{BET}/T_c consideravelmente alto para o CF, justifica os baixos valores de área superficial e volume de poro obtidos.

Portanto, esses dados confirmam os resultados observados na curvas de isotermas da Figura 10. Além disso, mostram que a dopagem com Ag, do TiO_2 sem $CoFe_2O_4$, confere as partículas uma maior tendência a aglomeração, sendo este comportamento, possivelmente responsável pela redução da área superficial e do volume de poros obtidos para o Ag-Ti.

Os valores de áreas superficiais semelhantes aos encontrados no presente trabalho, assim como o comportamento morfológico observado, foram relatados em trabalhos da literatura, como por exemplo: Zhang et al., (2021), obtiveram partículas de TiO_2 , puro e dopado com prata, com S_{BET} na faixa de 18 a 26 m^2g^{-1} . Fuziki et al., (2021) obtiveram partículas de $TiO_2/CoFe_2O_4$ (rutilo, anatase e espinelio inverso de ferita de cobalto) que apresentou S_{BET} igual a 24 m^2g^{-1} , e Tatarchuk et al., (2020) observaram redução no valor da S_{BET} do TiO_2 ($S_{BET}=66 m^2g^{-1}$), ao adicionarem o $CoFe_2O_4$ ($S_{BET}=12 m^2g^{-1}$) para formar a heteroestrutura $TiO_2/CoFe_2O_4$ ($S_{BET}=29 m^2g^{-1}$).

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na morfologia dos materiais, o processo de aglomeração das partículas refere-se à associação entre elas, por forças de atração fracas como as de Van der Waals, que por sua vez, são mais intensas em partículas nanométricas. Esses aglomerados formados por ligações fracas interpartícula são facilmente desaglomerados em meio líquido ou fisicamente e são conhecidos por “*soft*” ou moles. Em contrapartida a agregação refere-se a partículas que sinterizam no início, tornando difícil a quebra do aglomerado de partículas e portanto são conhecidos como aglomerados densos (Dantas, 2016).

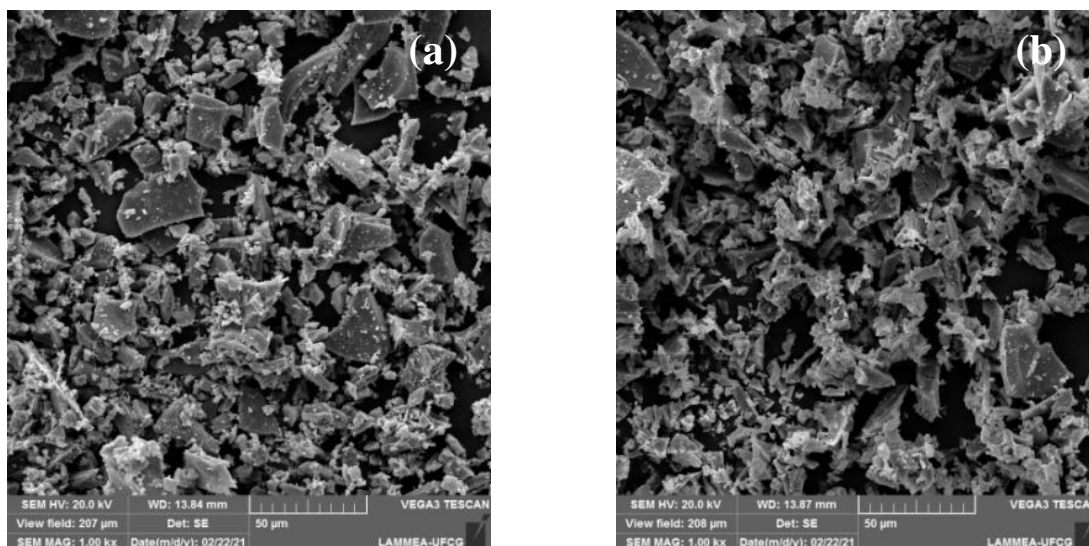
Assim, as morfologias dos fotocatalisadores, Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF, registradas com ampliação de 1000x pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão ilustrados na Figura 11.

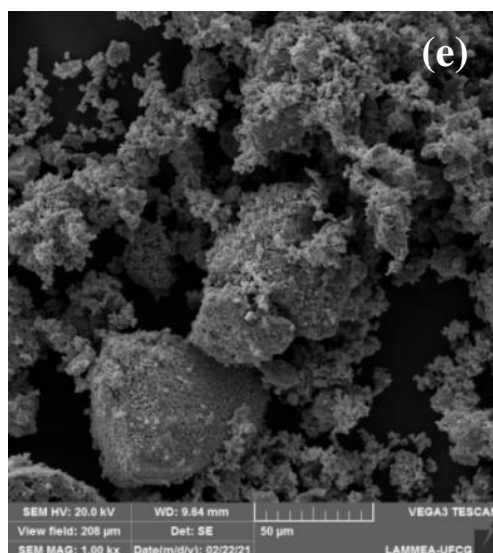
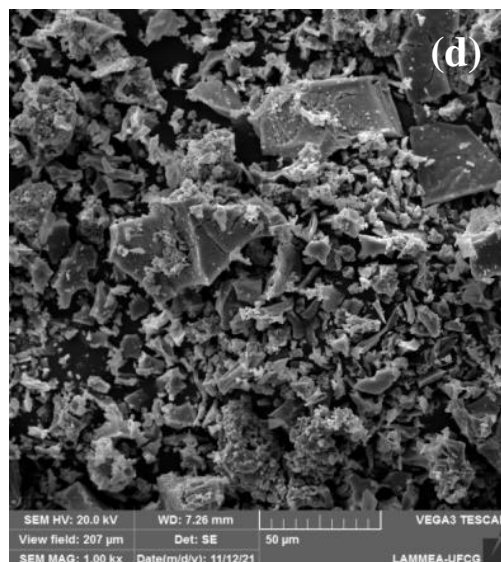
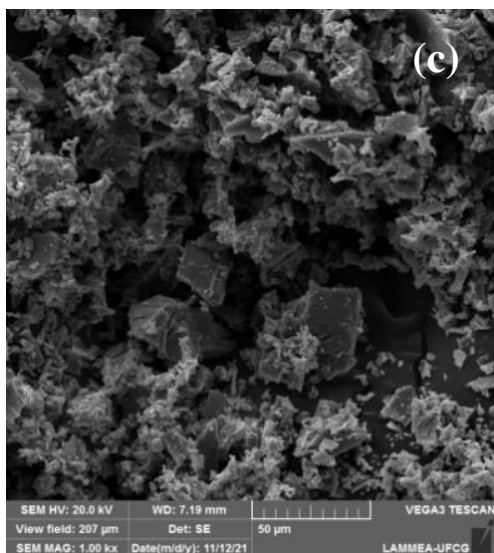
De maneira geral, as micrografias obtidas estão em concordância com as outras caracterizações formológicas realizadas e apresentaram a formação de aglomerados com presença de poros, que pode ser atribuída as etapas dos processos de síntese que envolviam aquecimento e queima, uma vez que a natureza da aglomeração é regida por entalpia e pela temperatura.

O Ti (Figuras 11a) exibiu estruturas constituídas por nanopartículas de formato poliédrico irregular, com superfície porosa e aglomerados moles, formados por pequenas partículas interconectadas por interações fracas.

Morfologias com estruturas poliédricas também foram obtidas por Araújo et al., (2017) e Oliveira et al., (2021) ao sintetizarem TiO₂ pelo método Pechini, utilizando os mesmos precursores do presente trabalho. Autores que utilizaram o método sol gel, como Ates et al., (2021), Nithya et al., (2018) e Shukrullah et al., (2021), relatam a obtenção do TiO₂ com morfologias esféricas.

Figura 11– MEV dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF, com ampliações de 1000x.





O CF (Figura 11e) mostrou morfologia constituída de nanopartículas com formas esféricas irregulares, associadas em aglomerações densas e heterogêneas.

Esse morfologia com aglomerações densas, possivelmente, foi ocasionada pelo processo de calcinação, pois na calcinação as partículas de CF agregadas, devido à forte interação magnética, podem ter se fundido, durante o crescimento dos cristais, originando estruturas grandes e com baixa porosidade. Essas agregações, sem dúvida reduziram significativamente a exposição dos sítios ativos dos cristais de CoFe_2O_4 , o que pode prejudicar seu desempenho adsorptivo e fotocatalítico.

A forma aglutinada e esférica vista para o CF também foi obtida por Alqassem et al., (2021), Banifatemi et al., (2021), Long et al., (2021) e Liu et al.,

(2021) pelo método de combustão em pequena escala, com o mesmo precursor utilizado neste trabalho, o nitrato de cobalto.

O Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF (Figura 11b, 11c e 11d) revelaram que as modificações do TiO₂ não alteraram a forma final da partícula. Entretanto a incorporação da CF no TiO₂ aumentou o nível de aglomeração mole, devido a deposição das partículas de CoFe₂O₄ na superfície do TiO₂. A CoFe₂O₄ encontra-se distribuída heterogeneamente sobre a superfície do TiO₂, podendo ser observado nas Figuras 11c e 11d regiões com maiores quantidades de partículas esféricas irregulares do que outras.

Morfologias com aspectos diferentes foram obtidos na literatura para partículas com composições semelhantes. Gordillo-Delgado et al., (2020), Dey et al., (2020) e Rabhi et al., (2021) produziram TiO₂ dopado com Ag, pelo método sol-gel e obtiveram partículas com estruturas granulares bem aglomeradas. Mesmo comportamento foi observado por Fuziki et al., (2021) para as partículas de TiO₂/CoFe₂O₄, também sintetizadas pelo método sol-gel. Essa diferença da morfologia entre as amostras estudadas e as da literatura é devido diferença do método de síntese utilizado.

4.1.7 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta refletem o grau de repulsão eletrostática entre as partículas carregadas adjacentes em dispersão, por meio da determinação das cargas disponíveis na superfície, o que permite obter as condições de estabilidade e monodispersidade das partículas. Para a indicação de uma suspensão estável é necessária uma magnitude mínima de PZ igual a ± 30 mV (Akhtar et al., 2020; Jayalakshmi e Jeyanthi, 2021; Omiddezyani et al., 2021).

A acidez/basicidade da superfície das partículas, assim como o seu ponto isoelétrico (região de carga zero), também podem ser obtidas por meio das medidas do PZ, em diferentes pHs, pois as partículas, quando em meio aquoso, podem adsorver H⁺ ou OH⁻ da água, passando a ter carga superficial positiva ou negativa (Tatarchuk et al., 2020). Essas informações, em processos que envolvem mecanismos adsortivos, tem grande importância (Sakti et al., 2020), pois segundo Foroutan et al., (2020) a carga superficial é o principal

fator que afeta a eficiência e capacidade de adsorção.

Portanto, diante disso, foi analisado os valores de potencial zeta, dos fotocatalisadores estudados, em função do pH. A Tabela 7 apresenta os valores do ponto isoelétrico (PI) e densidade dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF e Figura 12 exibe as curvas de potencial zeta (PZ) em função do pH.

Tabela 7 - Ponto isoelétrico e densidade dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.

Parâmetros	Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF	CF
PI	3,86	3,76	3,73	3,91	3,37
ρ (g.cm ⁻³)	3,64	3,89	4,16	4,37	5,09

A análise do PZ, para as partículas dos fotocatalisadores, estudados no presente trabalho, revelaram que todas as amostras possuem valores de PI próximos, entre 3,37 e 3,91 (Tabela 7). A dopagem do TiO₂ com Ag ou a incorporação do CF, deslocou o PI para valores levemente mais baixos (região mais ácida). Enquanto que a dopagem e incorporação do CF simultaneamente, provocaram um ligeiro aumento no valor de PI. Essas mudanças nas cargas superficiais do TiO₂, ao ser modificado, ocorrer devido alterações nas espécies iônicas adsorvidas ou na acidez e basicidade da superfície.

No caso do Ag-Ti, possivelmente a variação do PI ocorreu devido ao aumento ou geração de vacâncias de oxigênio na superfície do TiO₂, provocadas pela dopagem. A redução do PI para o Ti:CF provavelmente foi ocasionada pela interação das cargas superficiais da CoFe₂O₄ com as do TiO₂, resultando em partículas com valor de PI intermediário. O aumento do PI para o Ag-Ti:CF, pode ter sido provocado pela mudança dos centros ativos da superfície, devido a interação concomitantemente do TiO₂ com a Ag e CoFe₂O₄ durante as reações de síntese.

Valores de PIs para TiO₂, TiO₂:CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄, sintetizados por diferentes métodos, foram relatados na literatura. Ates, (2021) obtiveram PI 5,8 para o TiO₂ com proporção 80/20 de anatase e rutilo, sintetizado pelo método hidrotermal. Tao et al., (2021) apresentaram valores de PI igual a 4,2 para o TiO₂ anatase, sintetizado pelo método sol-gel. Luna-Sanguino et al., (2020)

observaram valores de PI para TiO₂ comercial P25 e HBK iguais a 6,4 e 5,5, respectivamente. Oliveira et al., (2021) sintetizaram TiO₂ e TiO₂:CoFe₂O₄ com PIs variando de 3,38 a 3,5, pelo método Pechini. Fuziki et al., (2021) produziram TiO₂:CoFe₂O₄ com PI 6,91, pelo método sol gel. Tatarchuk et al., (2020) através do método Pechini obtiveram TiO₂ anatase, TiO₂:CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄ com valores de PI iguais a 6,9, 7,02 e 6,76, respectivamente. Khizar et al., (2020), por meio do método sol-gel, sintetizaram CoFe₂O₄ com PI 5,2.

Como observado, os valores de PIs obtidos divergem dos reportados na literatura. Essas diferenças entre os valores dos PIs, ocorreram devido as diferenças dos métodos de síntese e de suas condições de operação, por exemplo: Tao et al., (2021), relataram que o emprego de condições mais ácidas, na produção de TiO₂, gera a obtenção de PI mais alto.

Tatarchuk et al., (2020) utilizou o método Pechini para síntese do TiO₂ e TiO₂:CoFe₂O₄. Contudo algumas condições foram diferente da utilizada nesse trabalho. A razão ácido cítrico/etilenoglicol foi (razão molar 2:1) e as etapas de pirólise e calcinação foram realizadas em uma única etapa. Além disso, a formação da heteroestrutura, foi feita com a mistura dos géis do TiO₂ e do CoFe₂O₄, obtidos na etapa de poliesterificação do método Pechini.

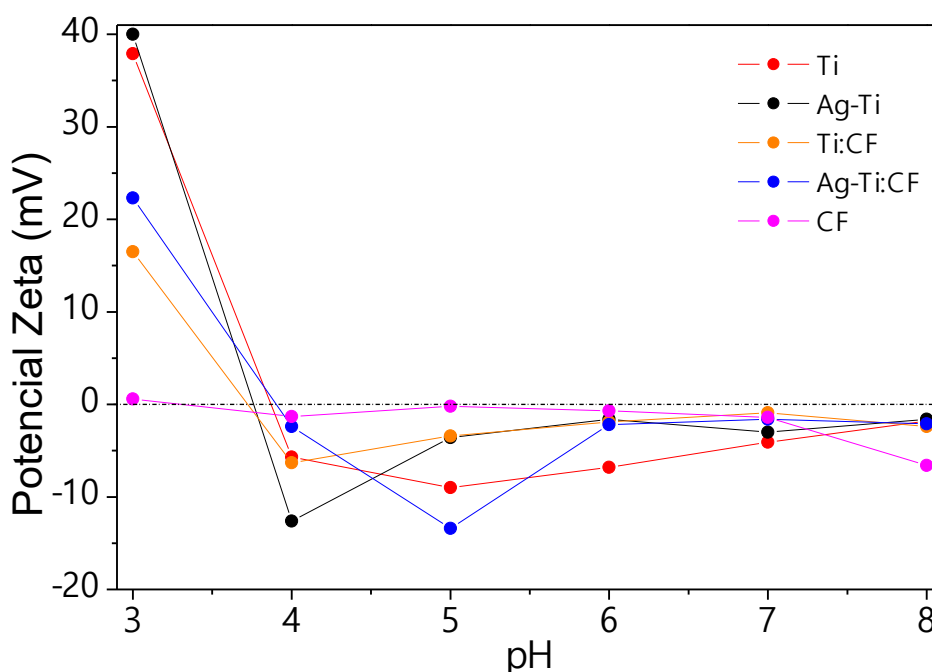
Dessa forma, pode-se perceber que os métodos de síntese e de suas condições de operação, influenciam significativamente nas propriedades dos fotocatalisadores.

Outro fator que também pode ter influência nos valores de PI e PZ dos fotocatalisadores é as substâncias tamponantes, usadas para alterar e fixar o pH da solução, pois de acordo Roslan et al., (2021) fluidos com concentrações significantes de sal podem distorcer a mobilidade eletroforética. Elas fornecem alta corrente, que pode causar aquecimento Joule. Assim a dupla camada elétrica colapsa, devido à alta força iônica, resultando em baixos valores de potencial zeta.

A curva de PZ em função do pH (figura 12) mostram as regiões que as superfícies dos fotocatalisadores são carregadas positivamente e negativamente. Na faixa de pH < PI, a superfície é carregada positivamente, sendo propícia à adsorção de moléculas aniônicas. Na faixa de pH > PI, a superfície fica carregada negativamente, favorecendo a adsorção de moléculas catiônicas.

Dessa forma, os fotocatalisadores estudados possuem superfícies com prevalência de cargas superfícies negativas, já que seus valores de PIs estão entre os pHs 3 e 4. Essa predominância de cargas negativas favorece a aplicação em processos adsortivos e fotocatalíticos com moléculas carregadas positivamente.

Figura 12 - Potencial zeta dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF



Em relação à estabilidade das partículas, observou-se que os valores do PZ, com exceção das partículas do Ti e Ag-Ti no pH 3, foram todas inferiores a ± 30 mV. Portanto, excluindo as exceções citadas, todas as outras possuem estabilidade coloidal baixa, resultando em uma maior tendência à aglomeração, pois de acordo com Ates et al., (2021) a aglomeração de nanopartículas está relacionada com a força eletrostática repulsiva e atrativa. Logo uma diminuição na carga superficial aumenta a aglomeração por força de atração eletrostática.

Dessa forma, para garantir uma boa adsorção ao se trabalhar com os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, principalmente nas faixas de pH acima do PI, é importante utilizar soluções com pH que se obtém o valor de PZ maior, além da utilização de um sistema com agitação constante para melhorar a interação entre os adsorbatos e as partículas, evitar a formação de

agregados e manter o sistema coloidal mais homogeneizado.

Como o comportamento de nenhuma das curvas de PZ obtidas foi linear em relação às alterações de pH, as melhores condições de trabalho na região que as partículas estão com carga negativa não corresponde necessariamente ao maior pH estudado e também não são iguais para todos os fotocatalisadores.

Para o Ti e Ag-Ti:CF a condição mais favorável para adsorção de moléculas catiônicas é no pH 5, onde observa-se os PZs iguais a - 9,1 mV e - 13,4 mV, respectivamente. Enquanto para o Ag-Ti e Ti:CF o melhor pH da solução é 4. Nessa condição obtiveram-se os PZs iguais a -12,5 mV e - 2,7 mV, respectivamente.

O CF só exibiu condição operacional possivelmente viável no pH 8, apresentando um PZ igual a -6,6 mV. Nos outros pH, os valores do PZ do CF foram significativamente baixos, variando de |0,2| mV a |1,4| mV. Esses resultados indicam que as partículas do CF possuem uma escassa densidade de cargas superficiais e uma elevada tendência a aglomeração, em uma ampla faixa de pH. Segundo Omiddezyani et al., (2021) a maior tendência a aglomerações exibida pelas partículas da ferrita de cobalto ocorre devido às interações magnéticas dipolo-dipolo, mesmo na ausência de campo magnético externo. Logo, por causa da natureza magnética do CF, é esperada uma elevada aglomeração de partículas.

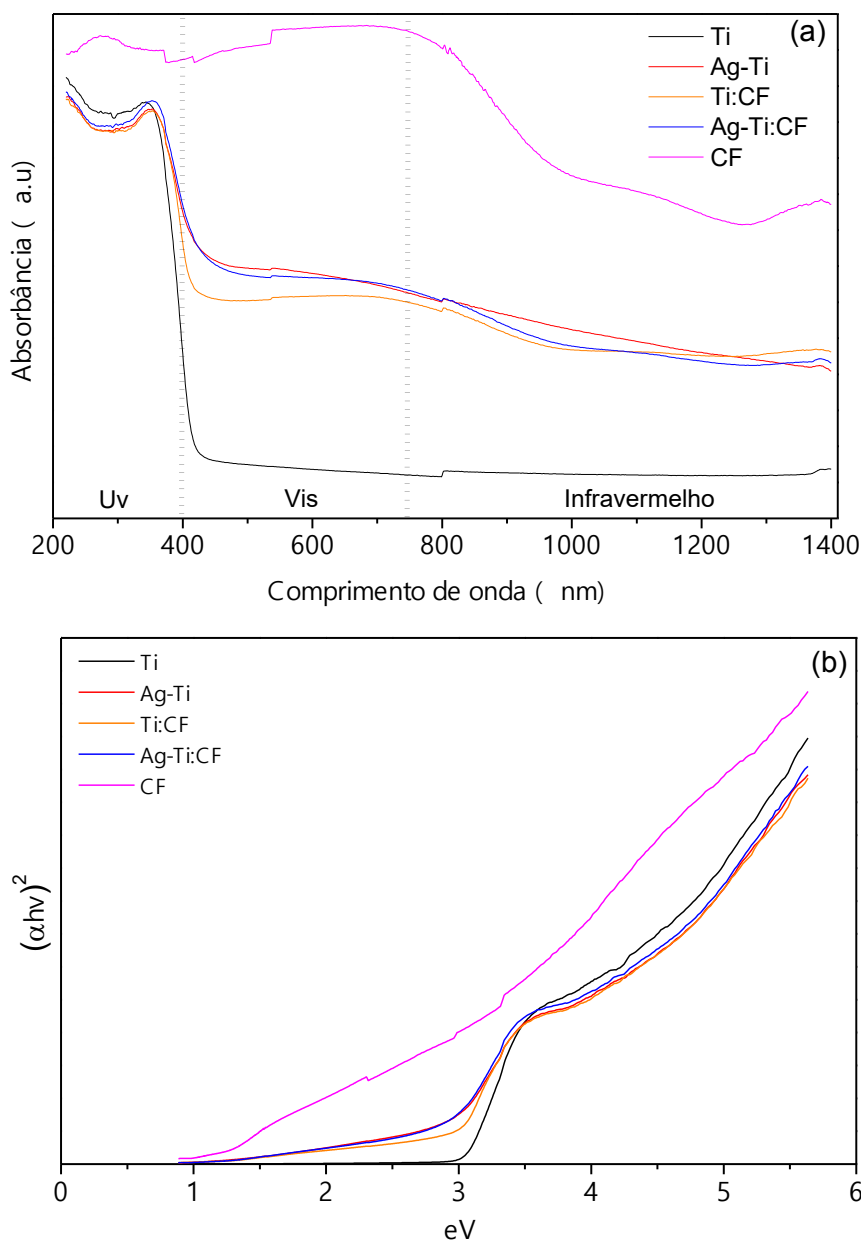
4.1.8 Espectroscopia UV-Vis

A propriedade óptica de um semicondutor afeta diretamente o seu desempenho fotocatalítico (Palanisamy et al., 2020; Ren et al., 2018). Portanto, foi realizado análises de espectroscopia de absorção UV-Vis para os fotocatalisadores desenvolvidos no presente trabalho, a fim de investigar seus comportamentos de absorção e suas estruturas de banda. Os resultados são mostrados na Figura 13 e na Tabela 8.

O estudo das propriedades ópticas mostrou que o Ti exibe absorção intensa no espectro UV com pico em 346nm e uma absorção deficiente na região da luz visível. Portanto a região UV irá proporcionar melhores respostas fotocatalíticas para este material. Comportamento de absorção óptica para o

TiO₂ semelhante também foi observado por Chen et al., (2021), Cipagauta-Díaz et al., (2019) e Wang et al., (2021).

Figura 13 – (a) Espectros de absorção UV-Vis e (b) a energia do band gap dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.



O Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF apresentaram um deslocamento da borda da banda de absorção para a região vermelha (*redshit*) do espectro eletromagnético, em comparação com a amostra Ti, resultando no aumento significativo da absorção em toda a faixa de luz visível, além da forte captura de luz UV, com pico em 353 nm, que é típico da absorção ultravioleta do TiO₂.

Esse *redshift* nos espectros de absorção também foram relatados por Dey et al., (2020), Gnanasekaran et al., (2021), Krishna et al., (2020), Palanisamy et al., (2020), Saroj et al., (2020) e Zangeneh et al., (2018a) ao produzirem materiais fotocatalíticos a base de TiO₂.

A mudança no espectro de absorção óptico no caso da amostra Ag-Ti é atribuído às interações eletrônicas de transição sp-d entre os íons Ag e a matriz do titânio, que geram o efeito de ressonância plasmônica de superfície (RPSP), resultando no aumento da absorbância da radiação na região do visível e conseqüentemente na melhora da fotoatividade. Efeitos semelhantes nas propriedades de absorção, causados pela dopagem do TiO₂ com Ag, foram observados em outras amostras relatadas por Chawhan et al., (2021), Deshmukh et al., (2021), Lalliansanga et al., (2020) e Wang et al., (2021c).

O *redshift* no espectro do Ti:CF foi inferior ao observado para as amostras dopadas com Ag e ocorreu devido ao alinhamento das bandas do TiO₂ e CoFe₂O₄ ao formar a heterojunção p-n. Nesse tipo de junção ocorre a transferência do e⁻ para a banda de condução (BC) do TiO₂ e da h⁺ para banda de valência (BV) do CoFe₂O₄, resultando em um espectro com faixa de absorção óptica intermediária entre os dois semicondutores. Dessa forma, como o CoFe₂O₄ possui band gap bastante estreita essa interação resultou em um espectro estendido na região visível. Krishna et al., (2020) e Shevale et al., (2017) também obtiveram resultados de absorção óptica semelhantes para estrutura do tipo TiO₂/CoFe₂O₄.

O material Ag-Ti:CF na região visível (400 a 800 nm) exibiu espectro similar ao do Ag-Ti, revelando que a incorporação do CoFe₂O₄ ao TiO₂ dopado com Ag não influencia significativamente na absorção de radiação UV-Vis.

O CoFe₂O₄ apresentou absorção completa na região do ultravioleta e visível e efeito hipocrômico (redução da absorção) na região do infravermelho. A máxima absorção foi observada na região UV entre 238 nm e 319 nm e na visível entre 537 nm e 755 nm. Logo este material pode ser ativado e, portanto, gerar elétrons e buracos em toda faixa do espectro. Resultados semelhantes também foram relatados por Meidanchi, (2020), Palanisamy et al., (2020) e Zangeneh et al., (2018a).

O band gap (E_g) é um parâmetro importante para medir a estrutura eletrônica de um semicondutor, pois revela a energia necessária que deve ser

absorvida para ocorrer a geração do par elétron-buraco (Al-Mamun et al., 2021). Portanto os valores de E_g de todos os fotocatalisadores foram estimados por meio da extrapolação da tangente das curvas do gráfico de Tauc (Figura 13b), que corresponde à largura da banda proibida do semicondutor (Huang et al., 2019).

Tabela 8 - Band gap dos fotocatalisadores estudados.

Amostra	Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF	CF
E_g (eV)	3,08	2,85	2,92	2,85	1,24

O band gap do Ti foi estimado em 3,08 eV. Comparando com as energias típicas do TiO_2 na fase anatase pura (3,2 eV) e na fase rutilo pura (3,0 eV) (Al-Mamun et al., 2021) observou-se que o perfil de absorção óptica do Ti sofreu influência significativa da fase rutilo. Valores de band gap semelhante foram relatados na literatura (Hajipour et al., 2021; Huang et al., 2019; Ling et al., 2020).

A E_g do Ag-Ti e Ti:CF foram iguais a 2,85 eV e 2,92 eV, respectivamente. Esses resultados mostram que ambas provocaram mudanças no gap óptico do TiO_2 , entretanto a incorporação do CF gerou um efeito batocrômico (deslocamento das bandas de absorção) menor do que a dopagem. Resultados semelhantes para TiO_2 dopado com Ag foram obtidos por Lalliansanga et al., (2020) e Mahmoudian-Boroujerd et al., (2018). Para materiais a base de TiO_2 e $CoFe_2O_4$ foram relatados por Krishna et al., (2020) e Shevale et al., (2017) valores de E_g inferiores ao do Ti:CF, o que possivelmente está relacionado a proporção dos semicondutores na estrutura, assim como as características morfológicas e estruturais.

O estreitamento do bandgap eletrônico ocasionado pela dopagem do TiO_2 com a Ag, é atribuído à absorção de plasmon de superfície e a geração de um novo nível de energia, resultante da junção metal-semicondutor (contato Schottky) (Al-Mamun et al., 2021; Ashraf et al., 2020; Deshmukh et al., 2021). A diminuição no valor de E_g para o TiO_2 quando incorporado o CF é provocado pela interação eletrônica entres eles, devido a heterojunção p-n formada.

O gap de energia do Ag-Ti:CF foi igual ao do Ag-Ti, indicando que a interação da ferrita de cobalto com o TiO₂ dopado não possui efeito significativo na banda proibida do TiO₂.

O CF apresentou um band gap com E_g estimado de 1,24 eV, o que possibilita a geração de elétrons e lacunas sob luz visível. Os valores de band gap de energia encontrados na literatura divergem do obtido no presente estudo, como podemos observar nos trabalhos reportados por Meidanchi, (2020), Palanisamy et al., (2020) e Zangeneh et al., (2018a).

Palanisamy et al., (2020) utilizou o método de precipitação para síntese do CoFe₂O₄ e obtiveram E_g igual a 1,7 eV. Meidanchi, (2020) e Zangeneh et al., (2018a) sintetizaram o CoFe₂O₄ pelo método hidrotermal e relataram valores de E_g iguais a 1,1 eV e 1,62 eV, respectivamente.

Essas diferenças indicam que, possivelmente, essa variação nos valores da E_g está relacionada ao método de síntese utilizado, bem como o tipo de precursor, temperatura e outras variáveis do processo.

Semicondutores com E_g estreito possuem melhores propriedades de absorção da luz visível, o que permite um melhor aproveitamento do espectro solar nas aplicações fotocatalíticas, pois quanto menor a largura de banda proibida, menor a energia necessária para gerar elétrons e lacunas livres após a transição dos elétrons de valência para a banda de condução (Huang et al., 2019; Meidanchi, 2020). Logo, os fotocatalisadores dopados com Ag e o CF indicam serem os mais adequados para aplicação na FH.

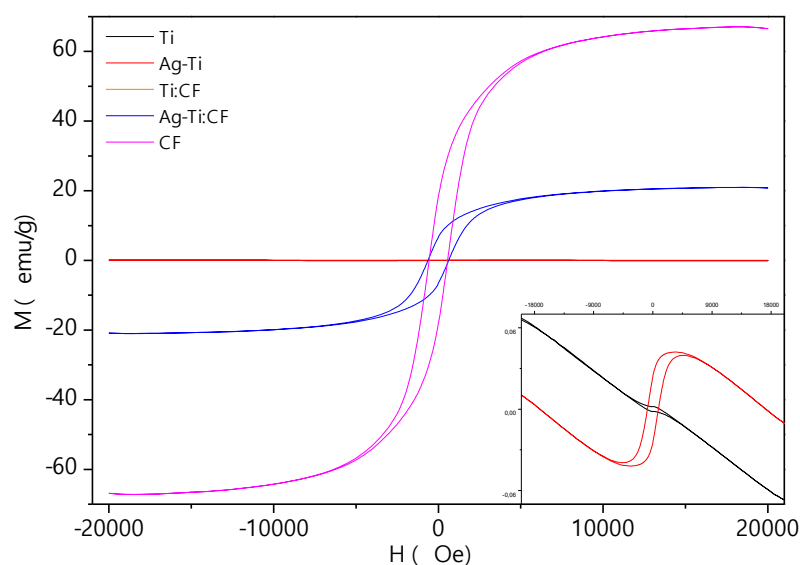
4.1.9 Magnetometro da Amostra Vibrante (VMS)

Um ponto de grande importância dos materiais nanomagnéticos é a sua facilidade de recuperação por intermédio de campo magnético (ímã), tendo em vista que, comumente, os catalisadores heterogêneos são separados do meio reacional mediante inúmeras etapas de filtração e/ou centrifugação.

Logo, o fato dos catalisadores heterogêneos, apresentarem propriedades magnéticas, os tornam mais vantajosos do que os catalisadores heterogêneos convencionais.

Na Figura 14 encontra-se apresentado a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H para os fotocatalisadores sintetizados no presente trabalho.

Figura 14 – Curvas de histereses $M \times H$ dos fotocatalisadores (a) Ti, (b)Ag-Ti, (c)Ti:CF, (d)Ag-Ti:CF e (e) CF.



Os loops de histerese M - H demonstram a ocorrência de ordenação ferromagnética para todos os fotocatalisadores com exceção do Ti, que exibe um comportamento dominante de diamagnetismo, além de uma pequena histerese.

Comumente o TiO_2 apresenta comportamento paramagnético, devido aos dois elétrons desemparelhados em seu subnível mais energético ($3d^2$), entretanto o efeito diamagnético pode ser observado em situações que um alto campo magnético aplicado provoca uma variação do momento orbital dos elétrons, induzido uma magnetização de intensidade muito pequena e em sentido contrário ao campo aplicado, que desaparece quando o campo é retirado (Sun et al., 2018). De acordo com Akshay et al., (2019) a predominância desse efeito diamagnético é comum em amostras de TiO_2 . Liu et al., (2020) relataram esse comportamento em uma de suas três amostras de TiO_2 estudadas, sugerindo que as características morfológicas e estruturais do material influenciam significativamente na propriedade magnética do fotocatalisador.

O TiO_2 ao ser modificado com Ag e/ou CoFe_2O_4 , transformou-se em um fotocatalisador ferromagnético (FM). O ferromagnetismo observado para a amostra Ag-Ti possui baixa intensidade e conforme explicado por Dey et al., (2020), está relacionado a geração de defeitos de Ti^{3+} por conta da compensação de carga gerada pela dopagem substitucional de Ag em TiO_2 , assim como pela conversão do Ag^+ em um intermediário instável (Ag^{2+}), que prende um buraco da banda relacionada ao defeito local. Essa interação de acoplamento entre os momentos 3d da cadeia $\text{Ag}^{2+} - \text{Ti}^{3+} - \text{Ag}^{2+}$, se sobrepõem uns aos outros levando a uma ordem ferromagnética de longo alcance nas amostras, dando origem aos pólarons magnéticos ligados (PML).

O Ti:CF apresentou propriedades magnéticas superiores ao Ag-Ti, o que claramente é ocasionado pela presença do CF, que é um material ferromagnético forte, como pode ser observado na (Figura 12). Essa combinação das contrapartes magnéticas (CoFe_2O_4) e não magnéticas (TiO_2) resultam em propriedades magnéticas inferiores ao do CF, devido a não responsividade do TiO_2 ao campo magnético aplicado (Krishna et al., 2020).

O Ag-Ti:CF exibiu o mesmo comportamento magnético do Ti:CF, indicando que o ferromagnetismo gerado pela presença de Ag é muito fraco para influenciar significativamente na sua propriedade magnética.

Os parâmetros magnéticos fornecem uma maior compreensão das propriedades magnéticas dos fotocatalisadores. Seus valores são resultantes da associação de vários fatores, tais como: características intrínsecas, estruturais e morfológicas do fotocatalisador (Ansari et al., 2020; Hashemi et al., 2019; Fuziki et al., 2021). Portanto, a partir dos loops $M \times H$ (Figura 14), o M_s , M_r , H_c e a quadratura (M_r/M_s) dos fotocatalisadores que apresentaram comportamento FM foram estimados e estão listados na Tabela 9.

Os parâmetros magnéticos do Ag-Ti revelam baixa intensidade magnética, com valor de M_s igual a $0,046 \text{ emu.g}^{-1}$, o que pode ser atribuído a alguns momentos magnéticos que não se conectaram ferromagneticamente, atuando com paramagnetismo (Liu et al., 2020a). A relação de quadratura (M_r/M_s) apresentou valor próximo a 0,5, que é referente a partículas com domínio único monodispersas, não interativas e ordenadas com anisotropia uniaxial (Hashemi et al., 2019). Esse comportamento é observado em partículas com tamanhos pequenos e altos valores de magnetização

remanescente e coercitividade, o que justifica os valores de Hc e Mr obtidos. Assim como também mostra concordância com os dados de DRX do Ag-Ti.

Tabela 9 – Magnetização de saturação (Ms), magnetização remanescente (Mr) e campo coercivo (Hc) e razão de esquadria (Mr/Ms) dos fotocatalisadores estudados.

Amostras	Parâmetros magnéticos			
	Ms (emu.g ⁻¹)	Mr (emu.g ⁻¹)	Hc (Oe)	Mr/Ms
Ag-Ti	0,046	0,024	805,47	0,53
Ti:CF	20,65	6,48	667,57	0,31
Ag-Ti:CF	21,30	6,58	629,07	0,31
CF	68,09	18,24	559,89	0,27

O Ti:CF e Ag-Ti:FC exibiram comportamento magnético semelhante, com diferenças muito pequenas entre seus parâmetros magnéticos, o que pode ser atribuído a presença da mesma proporção de CoFe₂O₄ e mesmo método de síntese. Além da baixa influência da Ag nas propriedades magnéticas do Ag-Ti:CF.

Comparando o Ti:CF e Ag-Ti:CF com o CF, observou-se que os valores de Ms e Mr do Ti:CF e Ag-Ti:CF foram significativamente menores, devido a presença do TiO₂ não magnético. Essa redução da magnetização de saturação e remanescente para fotocatalisadores a base de TiO₂ e CoFe₂O₄, frente ao espinélio puro, também foram relatados por Fuziki et al., (2021) e Ibrahim et al., (2020).

Os valores de coercividade, foram superiores aos do CF. provavelmente por conta do menor tamanho e maior uniformidade das partículas dos fotocatalisadores contendo TiO₂ (Radmansouri et al., 2018). A quadratura também exibiu maior valor frente ao CF, entretanto todas possuem relação Mr/Ms inferiores a 0,5, o que corresponde a partículas com anisotropia uniaxial.

Dessa forma nota-se que a força magnética do Ti:CF e Ag-Ti:CF é inferior a ferrita de cobalto pura, entretanto ainda é suficientemente alta para recuperá-los do meio fotocatalítico, por separação magnética, promovendo sua reciclagem, e conseqüentemente a redução da poluição ambiental secundária, associada ao descarte inseguro de fotocatalisadores.

O CF apresentou valores de Ms, Mr e Hc iguais a 68,09 emu.g⁻¹, 18,24 emu.g⁻¹ e 559,89 Oe, respectivamente, indicando uma excelente responsividade magnética e redispersibilidade. Respostas magnéticas semelhantes, assim como também divergentes foram encontradas na literatura para CoFe₂O₄ (Akhtar et al., 2020; Ansari et al., 2020; Bera et al., 2020; Fuziki et al., 2021; Malinowska et al., 2020; Qi et al., 2019; Routray et al., 2018; Zangeneh et al., 2018a). As divergências podem ser explicadas por diversos fatores, dentre os quais foram citados pelos autores listados acima, as condições de pré-tratamento e precursores utilizados, desordem de superfície ou inclinação de spin na superfície da partícula, tamanho do cristalito e distância entre as partículas.

4.2 Processo de Adsorção

A capacidade de adsorção dos fotocatalisadores em relação ao CIP foram avaliadas por meio da cinética de adsorção e isoterma para avaliar a influência da adsorção no processo de fotocatalise.

Os experimentos foram realizados nas melhores condições de pH e concentração de cada fotocatalisador, obtidos pela planejamento Box-Behnken e gráficos de Pareto.

4.2.1 Planejamento Box-Behnken

O planejamento experimental foi realizado com o objetivo de avaliar os parâmetros que influenciavam no sistema adsortivo e assim definir as condições utilizadas nas análises cinéticas.

Os parâmetros avaliados foram: pH, concentração do fotocatalisador e concentração do substrato (solução de CIP). A variável resposta foi a capacidade adsortiva do CIP. O tempo de cada experimento foi de 60 min.

Os valores dos níveis e os valores da capacidade adsortiva são exibidos na Tabela 10.

A partir dos resultados obtidos com o planejamento Box-Behnken, foi realizada análise de variância (ANOVA), com estimativas de 95% de confiança, para os resultados de q.

Tabela 10 - Planejamento Box-Behnken para os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF.

Experimentos	CFC (mg.mL ⁻¹)	C _{cip} (mg.L ⁻¹)	pH	q (mg.g ⁻¹)				
				Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF	CF
1	1	10	5	1,89	1,35	1,24	1,72	0,17
2	3	10	5	1,47	1,19	0,91	1,36	0,00
3	1	80	5	5,41	0,00	4,43	4,40	0,60
4	3	80	5	4,53	2,41	1,96	5,66	0,58
5	1	45	3	2,06	3,11	1,30	0,00	1,36
6	3	45	3	0,95	1,01	0,48	0,00	0,00
7	1	45	7	4,22	0,00	0,00	0,00	1,18
8	3	45	7	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
9	2	10	3	0,23	0,10	0,06	0,14	0,00
10	2	80	3	1,45	0,00	2,43	2,27	2,39
11	2	10	7	0,11	0,08	0,00	0,04	0,08
12	2	80	7	0,97	1,05	1,46	0,10	4,69
13	2	45	5	3,61	3,92	2,03	4,62	0,59
14	2	45	5	3,73	3,76	2,06	4,35	0,41
15	2	45	5	3,83	4,01	2,01	4,42	0,57

*CFC – concentração do fotocatalisador

A partir dos resultados obtidos com o planejamento Box-Behnken, foi realizada análise de variância (ANOVA), com estimativas de 95% de confiança, para os resultados de q.

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles, com os seus respectivos erros padrão, foram realizados com auxílio do programa Statistica 8.0 e os resultados estão disponíveis na Tabela A1 do Apêndice A.

Na análise de variância (ANOVA), com estimativas de 95% de confiança, foi realizado o teste F. Este teste mostrou que o modelo utilizado, não foi significativo com 95% de confiança (exceção da amostra Ti:CF), impossibilitando assim, gerar um modelo matemático estatístico capaz de prever o comportamento dos parâmetros estudados, assim como o grau de interação entre eles, nos valores codificados (+1, 0 e -1).

Devido a impossibilidade de se obter um modelo matemático para prever o comportamento dos parâmetros. Os valores pH, concentração do fotocatalisador e concentração do adsorbato a serem utilizados nas cinéticas e isotermas de adsorção foram determinados com o auxílio dos gráficos de

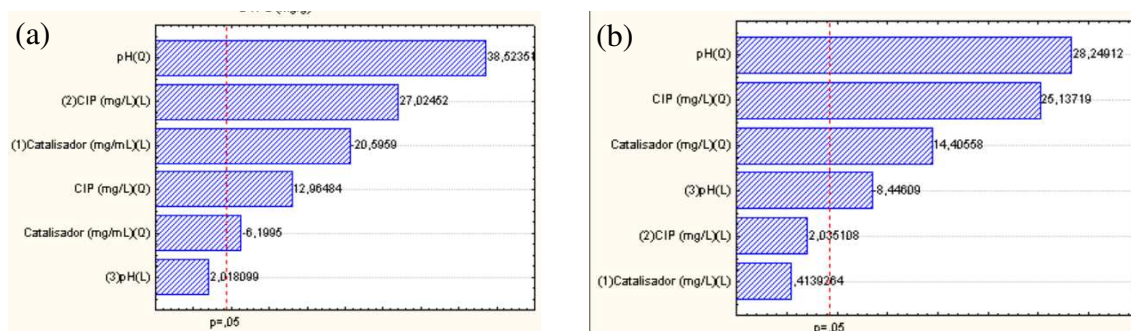
Pareto, ilustrados na Figura 15 e as melhores condições adsorptivas para cada fotocatalisador, determinada a partir do gráfico de Pareto, estão resumidas na Tabela 11.

De maneira geral, os gráficos de Pareto, mostraram que a dopagem com Ag e a incorporação do CF mudou o comportamento adsorptivo dos fotocatalisadores.

Para adsorção no Ti, as variáveis estudadas, com exceção do pH (L), exerceram influência significativa, a um nível de confiança de 95%. O pH influenciou de forma quadrática e positiva, gerando um aumento da capacidade adsorptiva ao sair do nível -1 para o nível 0, e uma redução ao passar do nível 0 para o nível +1. A concentração de CIP influenciou de maneira linear e positiva, ou seja, a capacidade adsorptiva aumentou quando saiu do nível -1 para o nível +1. A concentração do Ti influenciou de forma negativa e linear, gerando aumento na capacidade adsorptiva ao passar do nível +1 para o nível -1.

Para a adsorção no Ag-Ti apenas a concentração de CIP (L) e de catalisador (L) não tiveram influência significativa, com 95% de confiabilidade. Todas as variáveis pH, concentração de CIP e concentração de Ag-Ti, apresentaram influência de forma positiva e quadrática. Assim, as condições do ponto central demonstram serem as mais adequadas para a obtenção de uma maior capacidade adsorptiva.

Figura 15 – Gráficos de Pareto para análise das variáveis pH, concentração do adsorbato e concentração do fotocatalisador (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF.



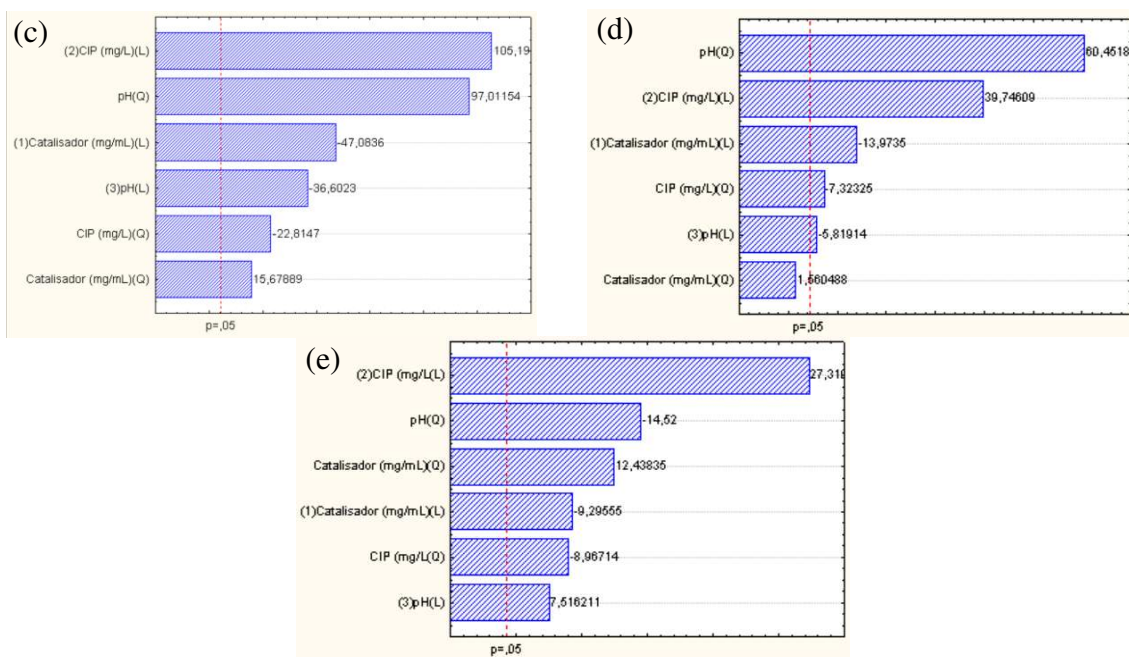


Tabela 11 – Condições operacionais do sistema adsorptivo determinada a partir do gráfico de Pareto.

Condições Operacionais				
Partículas	pH	C _{CIP} (mg/L)	C _{fotocatalisador} (mg/ml)	q (mg/g)
Ti	5	80	1	5,41
	nível (0)	nível (+1)	nível (-1)	
CF	7	80	1	4,69
	nível (+1)	nível (+1)	nível (0)	
Ti:CF	5	80	1	4,43
	nível (0)	nível (+1)	nível (-1)	
Ag-Ti	5	45	2	3,89
	nível (0)	nível (0)	nível (0)	
Ag-Ti:CF	5	80	2	5,66
	nível (0)	nível (+1)	nível (-1)	

Para a adsorção no Ti:CF todas as variáveis foram significativas a um nível de 95% de confiança. O pH influenciou de forma quadrática e positiva, logo a capacidade adsorptiva aumentou ao sair do nível -1 para o nível 0 e diminuiu no nível +1. A concentração de CIP teve influência linear positiva, dessa forma ao passar do nível -1 para o nível +1 a capacidade adsorptiva aumentou. A concentração do Ti:CF influenciou de maneira negativa e linear, ou seja, ao passar no nível +1 para o nível -1 teve-se um aumento da capacidade adsorptiva.

Para a adsorção no Ag-Ti:CF apenas a concentração de catalisador (Q) não foi significativa com 95% de confiança. O pH influenciou de forma quadrática e positiva exibindo um aumento da capacidade adsortiva ao sair do nível -1 para o nível 0 e uma redução ao passar do nível 0 para o nível +1. A concentração de CIP influenciou de maneira linear e positiva. Dessa forma ao passar do nível -1 para o nível +1 a capacidade adsortiva aumentou. A concentração do Ag-Ti:CF influenciou de forma negativa e linear, ou seja, ao passar do nível +1 para o nível -1 a capacidade adsortiva aumentou.

Para a adsorção no CF todas as variáveis foram significativas com 95% de confiabilidade. O pH influenciou de forma quadrática e negativa, exibindo uma diminuição da capacidade adsortiva quando passou do nível -1 para o nível 0 e um aumento quando saiu do nível 0 para o nível +1. A concentração de CIP influenciou de maneira linear e positiva, aumentando a capacidade adsortiva ao passar do nível -1 para o nível +1. A concentração do CF influenciou de forma positiva e quadrática, aumentando a capacidade adsortiva quando passou do nível -1 para o nível 0 e reduzindo no nível +1.

4.2.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado com o intuito de obter informações sobre a taxa de adsorção, o tempo necessário para o processo atingir o equilíbrio, o desempenho do adsorvente, além do tipo de mecanismo envolvido no processo.

Cinéticas de adsorção, com concentrações de CIP entre 1mg.L^{-1} e 80mg.L^{-1} , foram realizadas para os fotocatalisadores sintetizados, com o objetivo de avaliar a influência da concentração de CIP no tempo de equilíbrio, e assim, definir, qual concentração de CIP será utilizada para aplicar os modelos cinéticos de adsorção.

Nas cinéticas de adsorção realizadas o fotocatalisador CF apresentou comportamento adsortivo instável, com baixa ou nenhuma adsorção, na condições utilizadas, o que corrobora com os dados morfológicos obtidos. Entretanto, devido ao comportamento adsortivo instável do CF, os modelos cinéticos de adsorção foram aplicados apenas apenas para o Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF.

A concentração de CIP selecionada para aplicar o modelo cinético de adsorção foi fixada em 1 mg.L^{-1} , pois de acordo os perfis cinéticos adsorptivos o tempo de equilíbrio obtido para esta concentração foi sempre maior ou igual ao das outras concentrações avaliadas ($10 \text{ à } 80 \text{ mg.L}^{-1}$), que também chegaram ao equilíbrio.

Os perfis cinéticos adsorptivos do CIP (1 mg.L^{-1}) nos fotocatalisadores sintetizados, no período de 0 a 120 minutos, assim como as curvas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais, são apresentados na Figura 16. Os demais resultados estão na Figura A1 do Apêndice A.

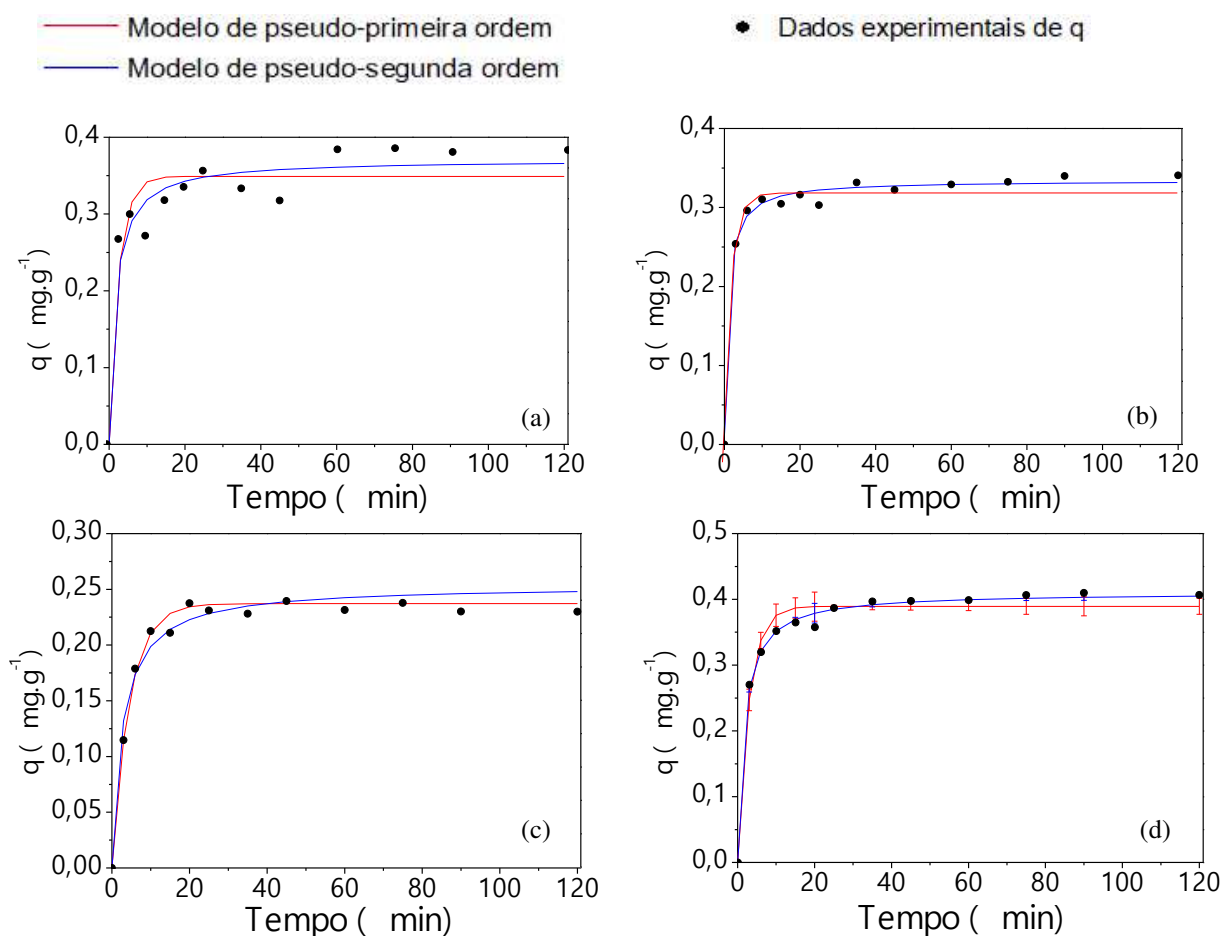
A partir da Figura 16 pode-se observar que as cinéticas de adsorção exibem perfil exponencial, caracterizado por uma região de rápida adsorção, seguida por uma região de lenta adsorção.

A região de adsorção rápida é proveniente do gradiente de concentração e do grande número de sítios ativos desocupados na superfície dos fotocatalisadores, assim como da alta afinidade e atração eletrostática entre os fotocatalisadores e o CIP, que são geradas pelas suas cargas superficiais opostas no pH 5 e pelos abundantes grupos funcionais ativos nas superfícies do Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF (Duan et al., 2020).

A região de adsorção lenta é ocasionada pela redução do gradiente de concentração e dos sítios ativos disponíveis, sendo representada por um aumento gradual da capacidade de adsorção até o equilíbrio (Anirudhan e Deepa, 2017). Para os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF o equilíbrio foi estabelecido nos tempos de 60, 35, 25 e 35 min, respectivamente. Esses tempos de equilíbrio são relativamente curtos, o que de acordo com Fan et al., (2019) é uma propriedade positiva e indica que ocorre um transporte rápido das moléculas de CIP da solução aquosa para a superfície dos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF.

Anirudhan e Deepa, (2017), Hu et al., (2019), Fan et al., (2019) e Mou et al., (2019) também relataram um comportamento exponencial da q_{eq} do CIP, em distintos adsorventes, ao longo do tempo. O equilíbrio nos sistemas estudados por eles foi atingido nos tempos de 240, 30, 120 e 360 min, respectivamente.

Figura 16 - Perfil cinético de adsorção do CIP nos fotocatalisadores Ti (a), Ag-Ti (b), Ti:CF (c) e Ag-Ti:CF ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



As capacidades de adsorção nos tempos de equilíbrio para os respectivos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF foram iguais a 0,38; 0,34; 0,23 e 0,40 mg.g^{-1} . Esses resultados corroboram com os resultados obtidos de BET e potencial zeta e indicam que o processo de fotocatalise heterogênea sofrerá influência significativa da adsorção.

A fim de compreender o tipo de mecanismo envolvido nos processos de adsorção do CIP pelos fotocatalisadores, foram analisados os parâmetros cinéticos, obtidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Todos os parâmetros foram significativos no nível de confiança de 95% e são mostrados na Tabela 12.

Para definir o modelo que melhor representa o mecanismo cinético de adsorção, avaliou-se os coeficientes de correlação (R^2), os desvios padrão da capacidade adsortiva de equilíbrio (q_e) e das constantes de velocidade de

adsorção (K). A comparação dos desvios padrão de K_1 e K_2 , devido a suas diferenças de unidades, foram feitas por meio dos seus valores percentuais, calculados pela Equação 20:

$$Dp_K (\%) = 100 * \frac{Dp_K}{K} \quad (20)$$

Onde: Dp_K é o desvio padrão das constantes de velocidade de adsorção determinados pelos modelos cinéticos.

Tabela 12 – Parâmetros estimados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Parâmetros/Amostras	Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF
Pseudo-primeira ordem	R^2	0,94	0,99	0,99	0,98
	q_e (mg.g ⁻¹)	0,35	0,32	0,24	0,39
	D_p de q_e	0,012	0,004	0,004	0,006
	K_1 (min ⁻¹)	0,39	0,49	0,22	0,34
	D_p de K_1	0,13	0,06	0,02	0,04
	% Desvio K_1	33%	12%	9%	13%
'Pseudo-segunda ordem	R^2	0,97	0,99	0,98	0,99
	q_e (mg.g ⁻¹)	0,37	0,33	0,25	0,41
	D_p de q_e	0,013	0,004	0,007	0,004
	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,64	3,17	1,43	1,46
	D_p de K_2	0,65	0,53	0,31	0,16
	% D_p K_2	40%	17%	22%	11%

A partir dos dados apresentados na Tabela 12, observou-se por meio dos valores de R^2 , que ambos os modelos aplicados apresentaram boa correlação com os dados experimentais de todos os fotocatalisadores. No entanto, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ajustou-se com mais precisão aos resultados dos sistemas com Ti, Ag-Ti e Ti:CF, visto que consegue prever os parâmetros cinéticos K e q_e com desvios padrão menores ou iguais aos dos parâmetros estimados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

De acordo com esse modelo a adsorção do CIP no Ti, Ag-Ti e Ti:CF está principalmente em conformidade com a fisissorção, indicando que a etapa limitante é controlada pela velocidade e a adsorção é regida por forças de

interação, na ordem de grandeza das forças de Van der Waalls, entre o adsorbato e os adsorventes (Bayantong et al., 2021; Lagergren, 1898).

Para a partícula Ag-Ti:CF os desvios dos parâmetros cinéticos estimados foram menores para o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo, portanto, considerado o modelo que melhor representa o mecanismo cinético envolvido na adsorção do CIP no Ag-Ti:CF. Esse modelo indica a ocorrência de quimissorção, com interações fortes entre o adsorbato e o adsorvente, devido as forças eletrostáticas e, sugere que a taxa de adsorção é dependente apenas da disponibilidade de sítios ativos (Fang et al., 2021, Minatti, 2020).

A diferença no mecanismo cinético do Ag-Ti:CF frente aos outros fotocatalisadores, possivelmente está relacionada ao seu maior potencial zeta no pH utilizado (pH 5), pois nesse pH os fotocatalisadores e as moléculas de CIP possuem cargas opostas. Assim o Ag-Ti:CF por ter maior número de cargas superficiais, nesta condição, promove uma força eletrostática entre ele e o CIP mais intensa, favorecendo a ocorrência da quimissorção.

Na literatura mecanismos de adsorção do CIP representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem foram relatados, para o ZnO dopado com Biochar (Hu et al., 2019), TiO₂ (Gan et al., 2018), argila bentonita (Antonelli et al., 2020), nanocompósito magnético de fulereno (Elessawy et al., 2020) e BiOCl/N-grafeno (Mou et al., 2019).

As constantes de velocidade de adsorção (K) obtidas para o CIP nos fotocatalisadores sintetizados seguiram a ordem de seqüência Ag-Ti >Ti > Ag-Ti-CF >Ti:CF para o ajuste de ambos os modelos estudados.

A taxa de adsorção de CIP na superfície de Ag-Ti foi muito maior do que a dos outros fotocatalisadores, indicando que a adição de Ag promoveu uma melhor afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. No Ti:CF a taxa de adsorção do CIP foi a menor, mesmo com o equilíbrio atingido em um tempo inferior aos dos outros fotocatalisadores. Esse comportamento pode ser justificado pela sua menor área superficial, menor porosidade e limitada carga negativa na sua superfície, que dificulta a difusão e acessibilidade do CIP e, promove força eletrostática fraca.

As capacidades adsorvidas no equilíbrio, q_{eq} , prevista pelo modelo, no geral, representa bem a média dos valores experimentais obtidas quando o tempo de equilíbrio é atingido. Dentre todos os fotocatalisadores a maior q_{eq}

foi obtida para o Ag-Ti:CF, indicando que o mesmo possui bom desempenho adsorptivo e, possivelmente terá uma melhor resposta fotocatalítica.

Os valores do desvio padrão, entre os valores de q calculados pelos modelos e os q obtidos experimentalmente, foram determinados e estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Desvio padrão entre os dados experimentais e os calculados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

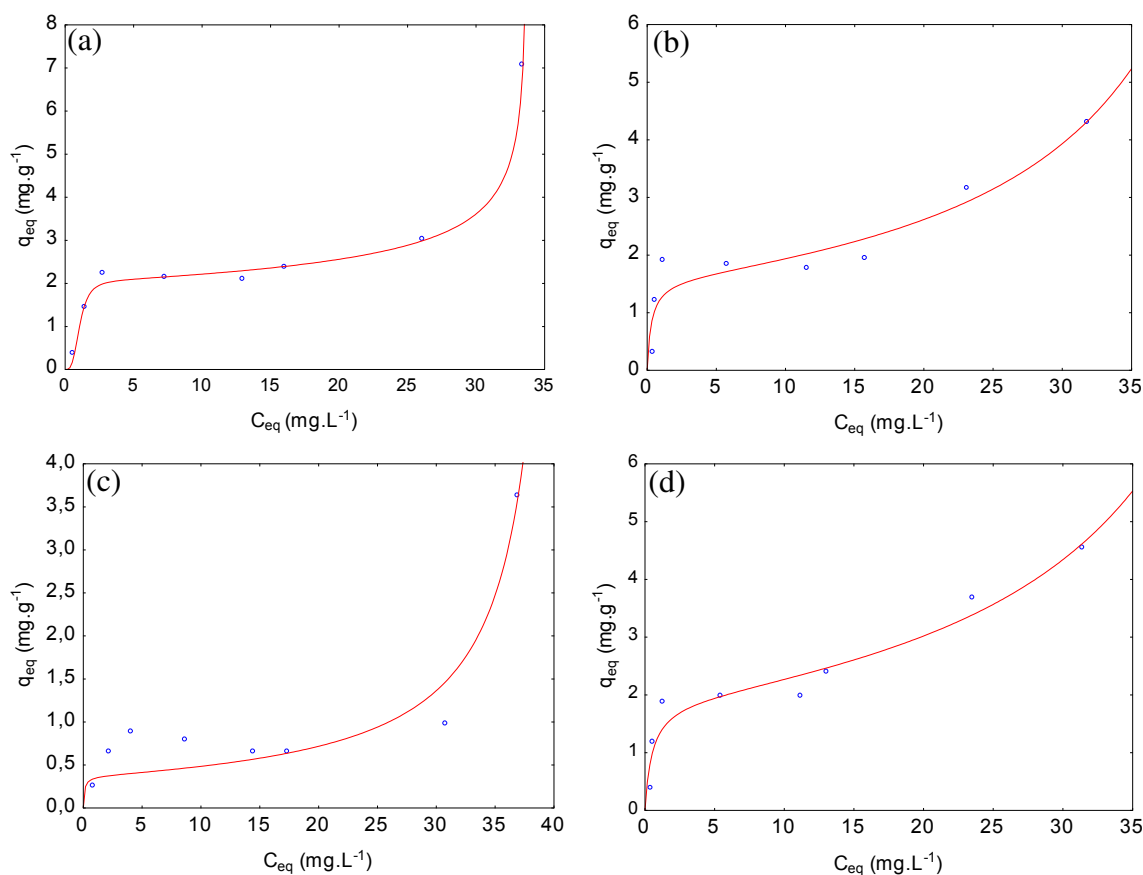
Desvio padrão							
Ti		Ag-Ti		Ti-CF		Ag-Ti:CF	
1° ordem	2° ordem	1° ordem	2° ordem	1° ordem	2° ordem	1° ordem	2° ordem
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,019	0,020	0,004	0,000	0,000	0,012	0,002	0,005
0,011	0,006	0,007	0,005	0,003	0,004	0,002	0,001
0,050	0,033	0,007	0,003	0,001	0,010	0,003	0,000
0,021	0,011	0,013	0,007	0,012	0,002	0,003	0,003
0,010	0,005	0,005	0,002	0,002	0,010	0,001	0,015
0,005	0,006	0,014	0,014	0,004	0,002	0,006	0,001
0,011	0,015	0,006	0,004	0,006	0,005	0,001	0,003
0,022	0,028	0,000	0,004	0,002	0,000	0,002	0,001
0,018	0,009	0,004	0,000	0,010	0,006	0,005	0,000
0,026	0,016	0,007	0,002	0,015	0,009	0,007	0,003
0,030	0,019	0,012	0,006	0,005	0,011	0,004	0,005
0,031	0,019	0,013	0,006	0,005	0,013	0,004	0,001

4.2.3 Isotermas de adsorção

Para analisar as isotermas de adsorção do CIP nos fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, foi realizado a correlação dos dados experimentais de equilíbrio com os modelos matemáticos de BET (Brião et al., 2022), Aranovich-Donohue/SIPS (BET modificado) (Brião et al., 2022; Son et al., 2019) e GAB (Behere e Yoon, 2021).

Os resultados dos ajustes gráficos dos melhores modelos estão exibidos na Figura 17 e os demais na Figura A2 (Apêndice A). Os valores dos parâmetros calculados, bem como os erros padrão e os coeficientes de correlação estão na Tabela 14.

Figura 17 – Dados experimentais ajustados aos modelos das isotermas de adsorção de Aranovich-Donohue (AHD) para o (a) Ti, GAB para o (b) Ag-Ti, BET para o (c) Ti:CF e GAB para o (d) Ag-Ti:CF.



A partir dos dados isotérmicos (Figuras 17 e A2; Tabela 14), nota-se que todos os modelos aplicados exibiram bons ajustes aos dados experimentais ($R^2 \geq 0,95$), com exceção do BET para o Ag-Ti:CF e do Aranovich-Donohue (AHD)/Sips para o Ti:CF. Contudo nem todos apresentaram parâmetros com significância estatística, a um nível de confiança de 95%.

Para o fotocatalisador Ti a equação de AHD/Sips foi a que apresentou melhor correlação, prevendo todos os parâmetros dentro do intervalo de confiança de 95%, com baixos desvios padrão e estimativas de q_m próximas aos valores experimentais. Esse modelo, indica que o Ti apresenta superfície heterogênea, com sítios de ligação de diferentes energias, e que ocorre interações entre as moléculas de CIP adsorvidas e em solução, formando uma segunda camada, a medida que a concentração do CIP se aproxima da saturação. Além disso, o valor do parâmetro K , sugere que a adsorção do CIP, na primeira camada, é favorável (Mohamad et al., 2019; Nguyen et al., 2021).

Tabela 14 - Parâmetros das isotermas, coeficiente de determinação e desvios padrão dos modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais no equilíbrio

Modelo	Parâmetro	Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF
		Resultado			
BET	R ²	0,96	0,95	0,96	0,86
	q _m	1,48 ± 0,25	1,59 ± 0,23	0,37 ± 0,09	
	b ₁	nse	nse	nse	Nse
	b ₂	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	
GAB	R ²	0,96	0,98	0,96	0,99
	q _m		1,59 ± 0,26		1,92 ± 0,19
	b	nse	35,57 ± 0,00	nse	29,19 ± 0,00
	K		0,09 ± 0,00		0,07 ± 0,00
AHD- Sips	b ₂		0,22 ± 0,00		0,28 ± 0,00
	R ²	1,00	0,97	0,78	0,99
	K	0,94 ± 0,15			
	n ₁	0,20 ± 0,09			
	q _{max}	2,02 ± 0,10	nse	nse	Nse
	b ₂	0,03 ± 0,00			
	n ₂	0,26 ± 0,02			

nse – não significativo estatisticamente; $b_2 = 1/C_0$ (concentração de saturação); q_m (mg.g⁻¹) - capacidade de adsorção da monocamada; K_a , b , b_1 e n_2 - constantes dos modelos; n_1 - é o parâmetro de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema.

Para os fotocatalisadores Ag-Ti e Ag-Ti:CF (Tabela 14) os dados experimentais apresentaram melhor correlação com o modelo de GAB. Os parâmetros previstos foram significativos, a um nível de confiança de 95%, apresentaram desvios padrão baixos e valores de q_m próximas aos experimentais.

O modelo de GAB, sugere que as superfícies do Ag-Ti e Ag-Ti:CF são homogêneas, e as moléculas de CIP adsorvidas na primeira camada fornecem um sítio para a segunda camada. Além do mais, a constante de GAB, b , aponta para uma diferença de potencial químico entre a primeira e segunda camada, em ambos os sistemas (Timmermann et al., 2001).

Para o fotocatalisador Ti:CF os modelos aplicados, não conseguiram prever todos os parâmetros com desvios padrão baixos e com significância estatística, no intervalo de confiança de 95%. Além disso os valores de q_m estimados ($0,37 \pm 0,09$ mg.g⁻¹) desviaram bastante do valor observado

experimentalmente ($q_{\text{mexp}} = 0,74 \pm 0,14$). Portanto, diante desses resultados, o estudo do sistema com o fotocatalisador Ti:CF foi resumido a região de baixas concentrações ($C_{\text{eq}} < 31\text{mg.L}^{-1}$). Os modelos isotérmicas não lineares de Langmuir (Silva et al., 2018) e Sips (Chemp et al., 2021) foram aplicados e os resultados encontram-se Figura A3 e Tabela A2, do Apêndice A.

As correlações entre os modelos de Langmuir e Sips e os dados experimentais do sistema com o fotocatalisador Ti:CF, na região de baixas C_{eq} , foram fracas ($R^2 \leq 0,90$) e apenas parte dos parâmetros preditos foram estatisticamente significativos com 95% de confiança. Essa dificuldade de ajuste, dos modelos aplicados, está relacionada as interações restritas entre o CIP e o Ti:CF, ocasionadas pela sua configuração superficial com pequena área, baixa porosidade (Tabela 6) e carga superficial limitada (Figura 12).

Comparando os resultados obtidos para os quatro sistemas estudados, vê-se com clareza que ocorreu uma formação de multicamadas nos sistemas com Ti, Ag-Ti e Ag-Ti:CF. Além disso os dados revelam que a adição de Ag na estrutura do TiO_2 promoveu mudanças na superfície do Ti, favorecendo a formação de uma superfície homogênea.

Estudos anteriores reportados na literatura, como o estudo da adsorção de CIP em ZnO-GO/NC (Anirudhan e Deepa, 2017), MCM-41-NH₂ (Rumman et al., 2021), argila bentonita (Antonelli et al., 2020) e xistos betuminosos marroquinos (Chafyq et al., 2021), também relataram a formação de multicamadas.

Em relação as capacidades de adsorção do CIP na monocamada, o Ti exibiu a maior capacidade de adsorção frente aos outro fotocatalisador estudados. Esse maior valor de q_m é resultante da sua maior porosidade e área superficial, que favorecem um maior contato com o CIP e disponibilizam um maior número de sítios ativos (Palza et al., 2019).

As capacidade adsortivas do CIP na monocamada do Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF foram cerca de 21, 63 e 5% menor do que a predita para o fotocatalisador Ti, respectivamente, revelando que a adição da Ag e da CoFe_2O_4 na estrutura do TiO_2 , individualmente, foi desfavorável para eficiência adsortiva do titânio e a sinergia entre a Ag e CoFe_2O_4 atenuou essa redução de q_m , mostrando que o Ag-Ti:CF além de poder ser separado do meio facilmente

por separação magnética, possui propriedades adsorptiva tão boa quanto as do Ti puro.

4.3 Fotocatálise Heterogênea (FH)

Ao estudar os processos de fotocatalise é muito importante ser capaz de separar a influência da adsorção (Malakootian et al., 2019). Para tanto, os sistemas fotocatalíticos, antes de serem submetidos a irradiação, passaram por um período de adsorção preliminar de 60 min, no escuro, para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção.

Os resultados dos processos de FH foram analisados qualitativamente por meio do comportamento dos espectros de absorbância UV-Vis e quantitativamente pela área abaixo das curvas espectrais. O valor da área representa a degradação do CIP, bem como a formação e degradação de seus subprodutos com absorção em comprimentos de onda analíticos na região de 200 a 400 nm. Assim quanto menor a área obtida, melhor o desempenho fotocatalítico do sistema.

4.3.1 Fotocatalisador e Fonte de Luz

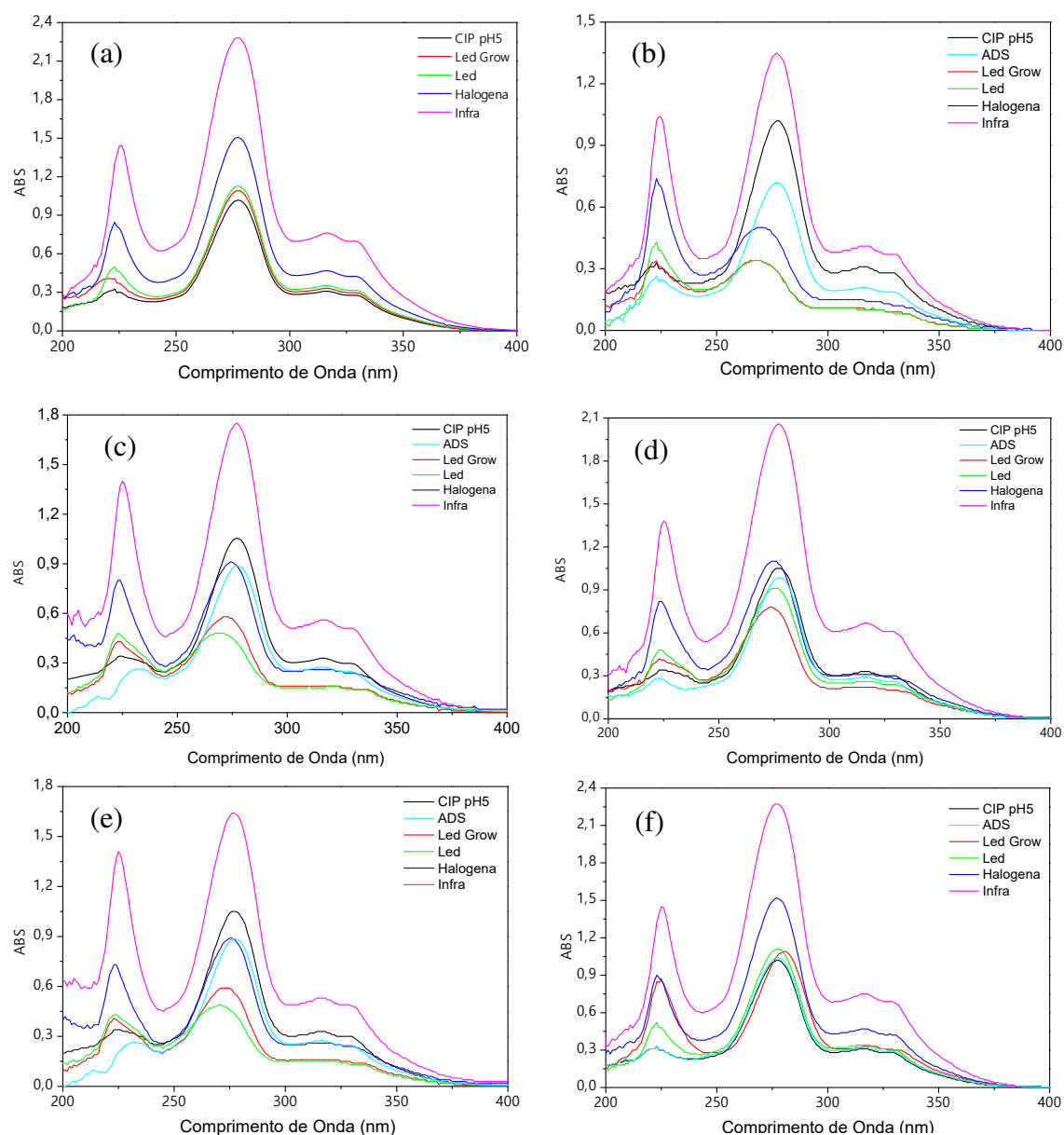
Os espectros de absorbância do CIP, obtidos nos sistemas de fotólise e fotocatalise, acoplados as fontes de luz infravermelho, UV-Vis e Visível (Vis), são mostrados na Figura 18. Os valores das áreas abaixo da curva (espectros de absorbância de 200 a 400 nm) são exibidos na Tabela B1 (Apêndice B) e os espectros das fontes de irradiação utilizadas estão disponíveis no Anexo III.

A Figura 18a, que apresenta os ensaios de fotólise, sob luz Led, Led Grow, Halógena e Infravermelho, exibe um aumento na intensidade das bandas de absorção características do CIP. Esse aumento possivelmente é ocasionado pela formação de subprodutos provenientes da degradação do CIP, que absorvem em comprimentos de onda analíticos similares aos do mesmo.

O aumento das intensidades das bandas de absorbância resultou na ampliação da área, na seguinte ordem crescente LedGrow (11%) < Led (15%)

< Halógena (60%) < Infravermelho (155%), indicando que a fonte de luz aplicada e suas configurações influenciam significativamente nesse processo.

Figura 18 - Espectros de absorvância UV (200-400 nm) do CIP obtidos após 120 min de (a) fotólise e fotocatalise com (b) Ti, (c) Ag-Ti, (d) Ti:CF, (e) Ag-Ti:CF e (f) CF.



A comparação dos dados reportados na literatura (Tabela 15), obtidos por análise espectrofotométrica, também ressalta a influência do tipo de irradiação, bem como, suas configurações, na fotólise do CIP.

Tabela 15 – Dados da literatura acerca da fotólise do CIP.

Fotólise do CIP				
Autores	Fonte de Luz	Potência (W)	Intensidade	Degradação (%)
Costa et al., (2018)	policromática	400	ni	4,4
Chen et al., (2018)	SSL com LXe	300	0.641 w.cm^{-2}	60,7
Kaur et al., (2019)	Iluminação solar (lux 65-70)	ni	ni	11%
Gan et al., (2019)	LXe	300	ni	ns
Zhang et al (2019)	Lxe (filtro 420 nm)	500	ni	ns
Jia et al., (2020)	SSL com Lxe (320-780 nm)	300	$0,2 \text{ w.cm}^{-2}$	50

*SSL-luz solar simulada; *ns - não significativo; * ni – não informado; *Lxe - Lâmpada de xenônio; *lux - quantidade de lúmen por metro quadrado.

As Figuras 18b a 18f, que ilustram os resultados dos ensaios de fotocatalise, mostram que o aumento dos picos característicos do CIP, observado nos sistemas com luz infravermelha, pode ser atribuído principalmente a adsorção e fotólise do CIP, sendo ínfima a contribuição dos fotocatalisadores na região de infravermelho (> 700 nm).

Sob luz UV-Vis (halógena), os espectros de todos os sistemas de fotocatalise (Figuras 18b a 18f), com exceção do CF, apresentaram comportamento distinto do observado na adsorção e fotólise, mostrando claramente que os fotocatalisadores empregados nesses sistemas são ativados na faixa de espectro ultravioleta e visível (< 700 nm). Contudo, as reduções de área observadas nesse sistema (fotocatalisador/halógena) foram inferior aos dos sistemas com as luzes led e led Grow.

Nos sistemas com luz Vis (Figuras 18b a 18f), com exceção do CF, observou-se as maiores reduções de área, sugerindo que esses sistemas são mais indicados para a fotodegradação do CIP com os fotocatalisadores, Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF. Além disso, revela que os métodos de síntese utilizados permitiram a obtenção de materiais com utilização no espectro visível (400 a 700 nm).

O sistema CF/Vis (Figura 18f), exibiu apenas um leve aumento de área, com um discreto deslocamento do pico em 277 nm, no sistema CF/ledGrow, indicando que também pode ser ativado sob o espectro visível (400 a 700 nm). Entretanto esse comportamento não é significativamente diferente do observado na fotólise. Por isso, seu efeito, na degradação do CIP, foi considerado limitado e pode ser desconsiderado.

Esse pobre desempenho fotocatalítico do CF, na degradação do CIP, já era esperado, tendo em vista que suas propriedades estruturais e morfológicas dificultam a interação e difusão do CIP e, sua band gap muito estreita facilita a recombinação dos portadores de carga (Li et al., 2019a).

O sistema Ti/Vis (Figura 18b), dentre todos os sistemas estudados, exibiu espectros com menor intensidade de absorbância na banda principal característica do CIP (277 nm). Essa menor intensidade evidência uma queda significativa na concentração do CIP, em solução, indicando que o Ti, apresenta desempenho fotocatalítico superior frente aos outros fotocatalisadores utilizados.

O melhor desempenho do Ti possivelmente está associado à sua maior capacidade de adsorção do CIP e a sinergia entre as fases rutilo e anatase. A adsorção eficiente aumenta a interação entre o contaminante e o fotocatalisador, possibilitando que as espécies reativas, geradas durante a fotoativação, atuem de forma mais rápida e fácil (Wang et al., 2020a). Enquanto a mistura de fases, anatase e rutilo, promove um leve aumento na faixa de absorção óptica (Araujo et al., 2018) e evita a recombinação de elétrons e lacunas gerados.

O sistema Ag-Ti/Vis (Figura 18c) também apresentou espectros com reduções significativas na região de 277 nm, principalmente sob luz Led, contudo essas reduções foram inferiores aos observados nos espectros do sistema Ti, revelando que a dopagem com Ag, apesar de ter aumentado o espectro de absorção de luz, desfavoreceu as reações de degradação do CIP.

A menor eficiência do Ag-Ti foi promovida pela diminuição da porosidade e da área superficial, que dificultou a difusão das moléculas de CIP e dos radicais ativos (Wang et al., 2020a; Wen et al., 2018). Além disso, pode ter ocorrido a formação de centros de recombinação dos elétrons e lacunas,

devido a agregação excessiva da Ag na superfície do Ti, o que também reduz o desempenho fotocatalítico.

O sistema Ti:CF/Vis (Figura 18d) apresentou espectros com leves reduções, na região de 277 nm, revelando que o acoplamento das nanopartículas de CF no Ti, formando uma heteroestrutura p-n, promoveu um baixo desempenho fotocatalítico para degradação de CIP.

As possíveis razões para o baixo desempenho fotocatalítico do Ti:CF são a redução da porosidade e da área superficial, bem como a formação de um percentual da fase anatase inferior a 70%. Essas alterações morfológicas e estruturais, possivelmente são resultantes do maior tamanho das nanopartículas de CF, assim como, do deslocamento do equilíbrio químico da reação de síntese, ocasionado pela adição da CF.

O sistema Ag-Ti:CF/Vis (Figura 18e), em contraste ao Ti:CF, exibiu espectros com comportamento similar ao do Ag-Ti, demonstrando que a interação da Ag com CF promove estabilidade na estrutura do Ti, de tal maneira que amortiza os efeitos negativos causados pela adição da CF.

Além disso, a formação dessa heteroestrutura melhora a absorção óptica (Palanisamy et al., 2020), facilita o fluxo de elétrons, reduz a recombinação dos pares e-/h+ foto-gerados (Kumar et al., 2019) e possibilita uma fácil separação do sistema por meio da aplicação de um campo magnético externo.

Dessa forma, fazendo uma análise geral de todos os sistemas, observa-se que há uma grande diferença na eficiência de eliminação do CIP sobre as diferentes configurações (fotocatalisador + fonte de Luz) estudadas.

A melhor fonte de irradiação foi a lâmpada de Led ou Led Grow, a depender do fotocatalisador. No caso do Ti e Ag-Ti, as lâmpadas Led e Led Grow apresentaram eficiências similares, com redução percentual de área para o Ti e Ag-Ti igual a 52% e 35%, respectivamente. Já para o sistema Ti:CF o melhor desempenho foi sob luz Led Grow (redução de 16% da área) e para o Ag-Ti:CF foi sob luz Led (redução de 38% da área).

Portanto, os sistemas Ti/Led e Ti/LedGrow são os mais eficientes. Contudo não são sistemas viáveis para aplicação industrial, pois a recuperação do Ti é onerosa. Assim o sistema Ag-Ti:CF/Led que também apresentou excelente desempenho e possui praticabilidade superior, devido as

propriedades magnéticas do fotocatalisador Ag-Ti:CF, é a escolha mais adequada para os estudos subsequentes.

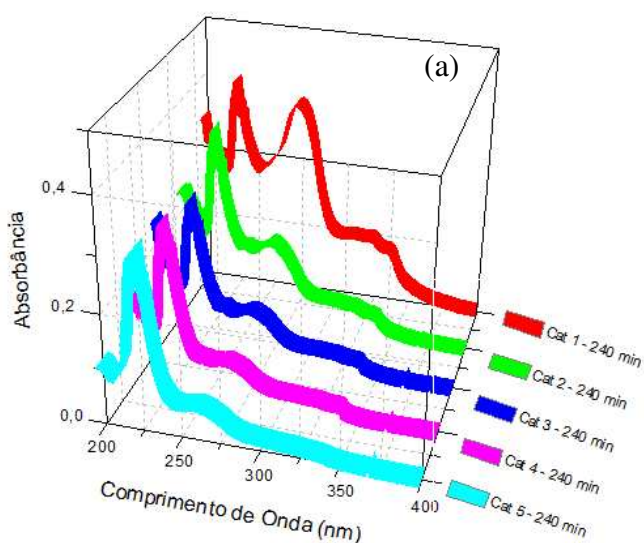
4.3.2 Carga do fotocatalisador

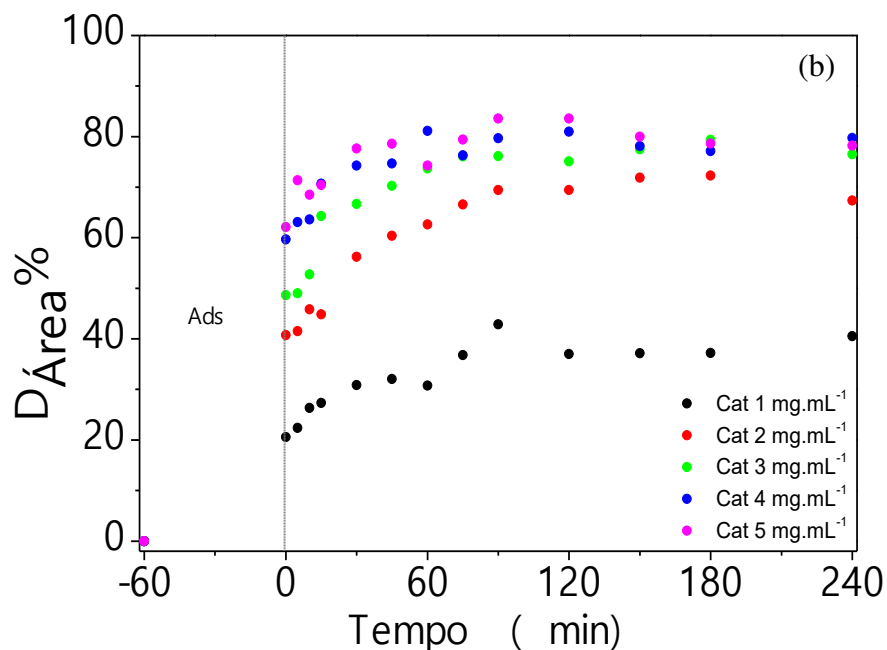
A concentração do catalisador ou carga do fotocatalisador é um parâmetro importante no processo de fotocatalise heterogênea. A quantidade adequada desse material garante um bom desempenho adsorptivo, bem como uma eficiente produção dos radicais livres, responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas (Raja et al., 2019).

Portanto, para garantir uma geração de radicais livres adequadas e conseqüentemente uma melhor atividade fotocatalítica, o impacto de diferentes cargas do Ag-Ti:CF foi estudada, mantendo a concentração inicial do CIP e o pH constante.

Os espectros UV do CIP para cada carga de Ag-Ti:CF, após 240 min de reação e, o percentual de redução da área abaixo da curva espectral em função do tempo de reação estão ilustrados na Figura 19. As mudanças dos espectros UV do CIP ao longo do tempo estão na Figura B1 (Apêndice B).

Figura 19 - Impacto da concentração do Ag-Ti:CF na degradação de 10 mg/L CIP em pH 5, expresso em (a) espectros UV do CIP, após 240 min de reação, e em (b) percentual de redução da área abaixo das curvas espectrais UV do CIP (%D_{Área}).





O incremento da carga de 1 mg.mL⁻¹ do Ag-Ti:CF para 2, 3 e 4 mg.mL⁻¹ promoveu um aumento gradual no desempenho fotocatalítico, devido a expansão no número de irradiações, que levou ao aumento na taxa de geração de elétrons livres (Costa et al., 2021). As áreas nos espectros dos sistemas com 2, 3 e 4 mg.mL⁻¹ sofreram reduções iguais a 67%, 76% e 80%, respectivamente e, a banda entre 300 e 385 nm e o pico em 277 nm, sofreram reduções intensas, sugerindo uma degradação do CIP elevada.

Na dosagem do Ag-Ti:CF acima de 4 mg.mL⁻¹ não foi observado efeito significativo no aumento da eficiência de degradação, indicando que a taxa de geração de elétrons livres atingiu uma concentração crítica (Raja et al., 2019). A banda entre 300 e 385 nm e o pico em 277 nm dos sistemas com 4 e 5 mg.mL⁻¹ apresentaram mesma intensidade após 90 min de irradiação e, mesma redução de área.

Comportamento semelhante ao observado neste trabalho também é relatado na literatura, contudo os mesmos observam um decaimento na degradação fotocatalítica do CIP, quando utilizam uma carga de fotocatalisador acima da condição ideal, devido a agregação de partículas e redução da penetração de fótons, que reduz a geração dos elétrons e lacunas fotogerados, e dificulta a atividade fotocatalítica do sistema de reação (Cheng et al., 2021; Deng et al., 2018; Raja et al., 2020; Raja et al., 2019; Rahmani-Aliabadi e Nezamzadeh-Ejhieh, 2018; Selvakumar et al., 2019).

Além das mudanças na banda e pico característicos do CIP também foi observado em todos os espectros a formação de um pico na região abaixo de 250 nm, proveniente da formação de alguns subprodutos. O aparecimento e aumento da intensidade desse pico foi verificado em tempos de irradiação distintos em cada espectro, demonstrando que a carga do Ag-Ti:CF também influencia na degradação e formação dos subprodutos gerados. A presença desse pico abaixo de 250 nm é contabilizada nos resultados de área residual, juntamente com o CIP remanente e outros possíveis subprodutos que absorvem no comprimento de onda do CIP.

Diante desses resultados, a dosagem do Ag-Ti:CF de 4 mg.mL⁻¹ demonstra ser a mais adequada para se obter uma degradação do CIP eficiente, e portanto, foi a carga fixada nos experimentos seguintes.

4.3.3 pH

O pH da solução tem um papel importante na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea (Raja et al., 2019), pois pode afetar substancialmente as reações de fotodegradação (Costa et al., 2021; Kaur et al., 2019). Por isso, para determinar o pH de trabalho mais adequado para o Ag-Ti:CF, foi investigado o sistema de fotodegradação do CIP (10 mg.mL⁻¹) com 4 mg.mL⁻¹ de Ag-Ti:CF em solução na faixa de pH de 3 a 7, mantendo a concentração do inicial do CIP constante.

Os espectros UV dos sistemas com o pH fixo e do sistema sem controle de pH (St), após 240 min de irradiação, assim como o percentual de redução da área abaixo da curva espectral em função do tempo, estão ilustrados na Figura 20 e 21. As mudanças dos espectros UV do CIP em função do tempo e os valores do pH do sistema St, estão nas Figuras B2 e B3, respectivamente, disponíveis no Apêndice B.

Analisando as Figuras 20, 21 e B3, é possível observar que o pH da solução influenciou na adsorção do CIP no Ag-Ti:CF, assim como na sua fotodegradação.

Figura 20 - Impacto do pH da solução na degradação de 10 mg/L CIP com 4 mg.mL⁻¹, expresso em curvas espectrais UV após 240 min de reação.

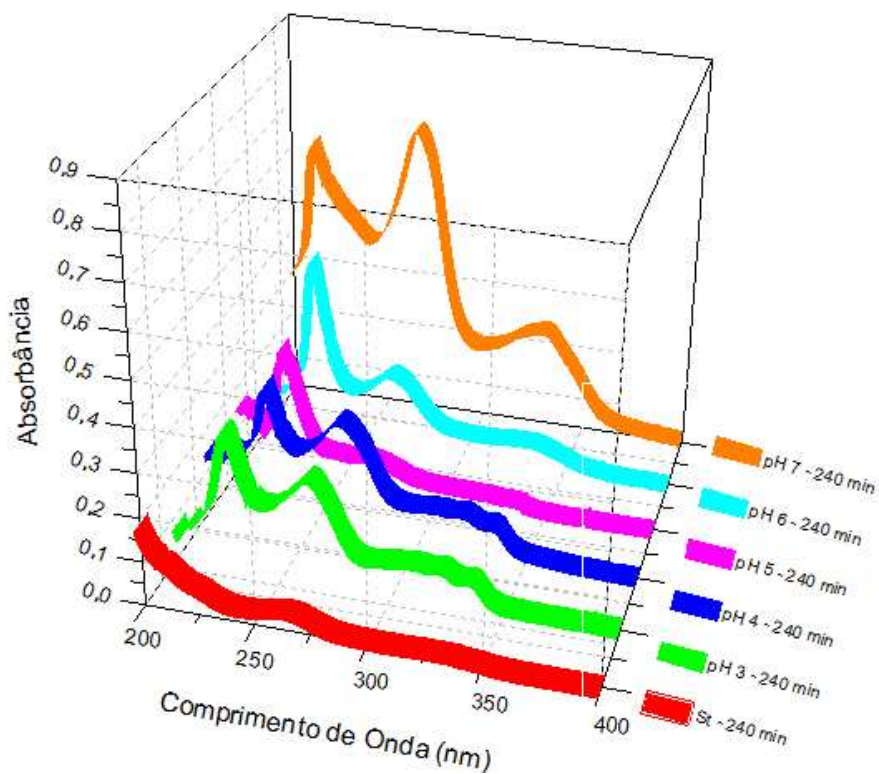
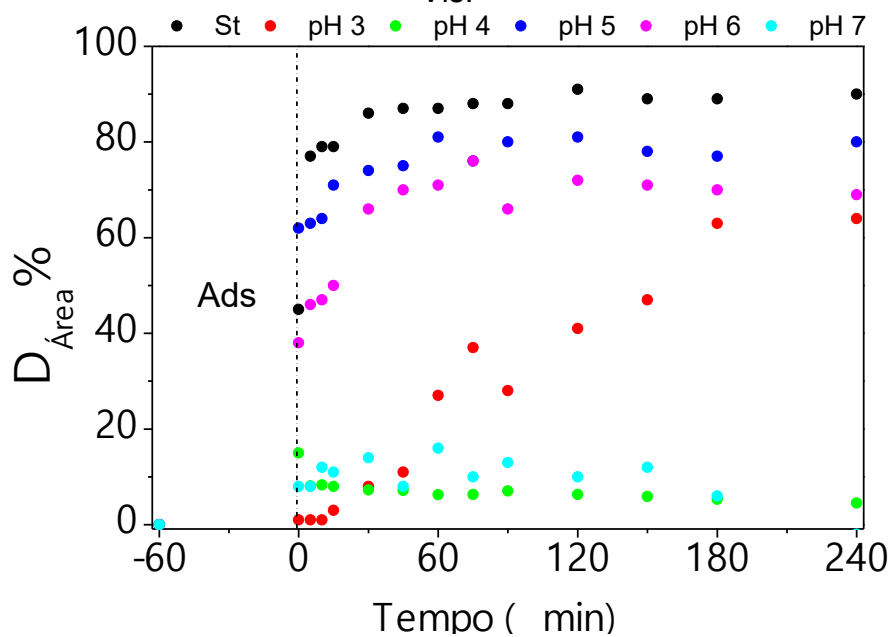


Figura 21 - Impacto do pH da solução na degradação de 10 mg/L CIP com 4 mg.mL⁻¹, expresso em decaimento da área abaixo das curvas espectrais UV-Vis.



O fotocatalisador Ag-Ti:CF possui PI em torno de 3,91 (Figura 12 e Tabela 7). Logo sua superfície em condições extremamente ácida ($\text{pH} < 3,91$) é carregada positivamente e em condições de acidez moderada, neutras e básicas ($\text{pH} > 3,91$) é carregada negativamente.

O CIP devido ao seu comportamento anfótero possui dois valores de pK_a , 5,56 e 8,77 (Figura I1, Anexo I), podendo assim, existir predominantemente nas formas de cátions ($\text{pH} < 5,56$), zwitterion ($5,56 < \text{pH} < 8,77$), e ânions ($\text{pH} > 8,77$) (Chemaxon, 2022; Cheng et al., 2021; Deng et al., 2019).

Dessa forma, na faixa de pH observada no sistema St (5,8 a 6,85), as moléculas de CIP encontram-se com espécies catiônicas (CIP⁺) e zwitterionicas (CIP⁰) (Figura I1, Anexo I) e o fotocatalisador Ag-Ti:CF com carga negativa (Figura 12).

Essa configuração eletrônica do sistema St, associada com a variação de pH observada, justifica seu melhor desempenho, pois o pH inicial mais baixo proporciona maior concentração de CIP⁺, que favoreceu as interações eletrostática no meio, melhorando a adsorção. Enquanto que o aumento do pH , com o início da irradiação (início da degradação de CIP), aumenta a concentração de CIP⁰, o que facilita a fotodegradação, tendo em vista que as espécies zwitteriônica, são menos estáveis, por conta da sua capacidade redox (Xing et al., 2019).

No pH 6 a configuração eletrônica é semelhante a do sistema St, entretanto seu desempenho adsorptivo e fotocatalítico é inferior.

Ao comparar esses sistemas, pH 6 fixo e St, vê-se que o menor desempenho, no pH 6 fixo, pode ter ocorrido devido a fixação do pH durante todo o processo, pois o pH 6, em comparação ao pH de 6,85 do St, no início da irradiação, acarreta uma menor quantidade de CIP⁰ (Figura I1, Anexo I), o que dificulta a sua fotodegradação inicial.

No pH 7, o CIP está próximo ao seu PI (Figura I2, Anexo I), logo suas moléculas estão predominantemente na forma zwitteriônica, ou seja, suas cargas são nulas e portanto nenhuma interação eletrostática ocorre nesse sistema. A ausência dessas interações, gerou uma adsorção muito pobre e prejudicou as reações de interface com os radicais fotogerados, resultando na

baixa eficiência de degradação observada, bem como na mudança do comportamento do espectro do CIP.

No pH 3 o Ag-Ti:CF e o CIP possuem carga positiva, o que gera repulsão eletrostática, dificultando assim a interação entre eles, o que conseqüentemente resultou em uma adsorção pobre e em uma menor fotodegradação do CIP.

No pH 4 as moléculas de CIP encontram-se na forma catiônica e a superfície do Ag-Ti:CF negativa.

Como as cargas entre o CIP e o Ag-Ti:CF em pH 4 são opostas, as moléculas de CIP⁺ são mais facilmente atraídas para a superfície do Ag-Ti:CF, o que deveria ter favorecido a adsorção e a fotodegradação do CIP. Contudo, em pH 4 a densidade de carga do Ag-Ti:CF é baixa (Figura 12), conseqüentemente a força de atração eletrostática entre o Ag-Ti:CF e o CIP⁺ foi fraca, resultando em uma baixa eficiência adsorptiva e fotocatalítica.

No pH 5 o CIP e o Ag-Ti:CF também apresenta cargas opostas (CIP⁺ e Ag-Ti:CF⁻), entretanto a densidade de carga negativa na superfície do Ag-Ti:CF é consideravelmente alta, frente ao observado nas outras condições (Figura 12). Conseqüentemente, a atração eletrostática entre o CIP⁺ e o Ag-Ti:CF foi intensa, o que resultou em uma excelente eficiência de adsorção e fotodegradação, mesmo o CIP⁺ sendo mais resiliente, devido a sua maior estabilidade em meio ácido (Kaur et al., 2019).

Além das interações eletrostáticas já mencionados outros fatores, que também são afetados pelo pH, podem ter influenciado nos resultados de adsorção e fotodegradação obtidos, tais como: os tipos de subprodutos e a produção de radicais.

De acordo com Hu et al., (2020), o pH da solução influencia nos tipos de produtos de degradação gerados. Portanto a depender do pH pode ocorrer a formação de subprodutos resilientes. Além disso, um pH não adequado também pode ser desfavorável para degradação dos subprodutos, fazendo com que eles se acumulem, aumentando ainda mais as reações competitivas, com as moléculas do CIP, pelo contato com os sítios ativos na superfície do fotocatalisador (Chen et al., 2018; Wen et al., 2018).

A produção de radicais livres pode ser favorecida ou prejudicada em um determinado pH. Rahmani-Aliabadi e Nezamzadeh-Ejhieh, (2018) relataram,

por exemplo, que o radical $\text{OH}\bullet$ é produzido com maior intensidade em meios com pH mais alto.

Os estudos disponíveis na literatura acerca do pH inicial mais adequado para fotodegradação do CIP, apresentam resultados divergentes, devido ao tipo de fotocatalisador empregado na reação (Cheng et al., 2021; Kaur et al., 2019; Mou et al., 2019; Raja et al., 2020). Os trabalhos de Hu et al., (2020) e Zhang et al., (2019a), dentre os encontrados, exibiram bons resultados dentro da faixa de pH 5 a 7, que é semelhante aos dos melhores sistemas do presente trabalho (pH fixo 5 e St). Zhang et al., (2019a) utilizou a estrutura C-dot@ND-g-C₃N₄-40 como fotocatalisador e Hu et al., (2020) utilizou um fotocatalisador à base de TiO₂.

Diante do exposto, o sistema St demonstrou ser o mais adequado para a fotodegradação do CIP. Portanto, nos experimentos subsequentes o pH da solução de CIP não foi ajustado.

4.3.4 Concentração inicial de CIP

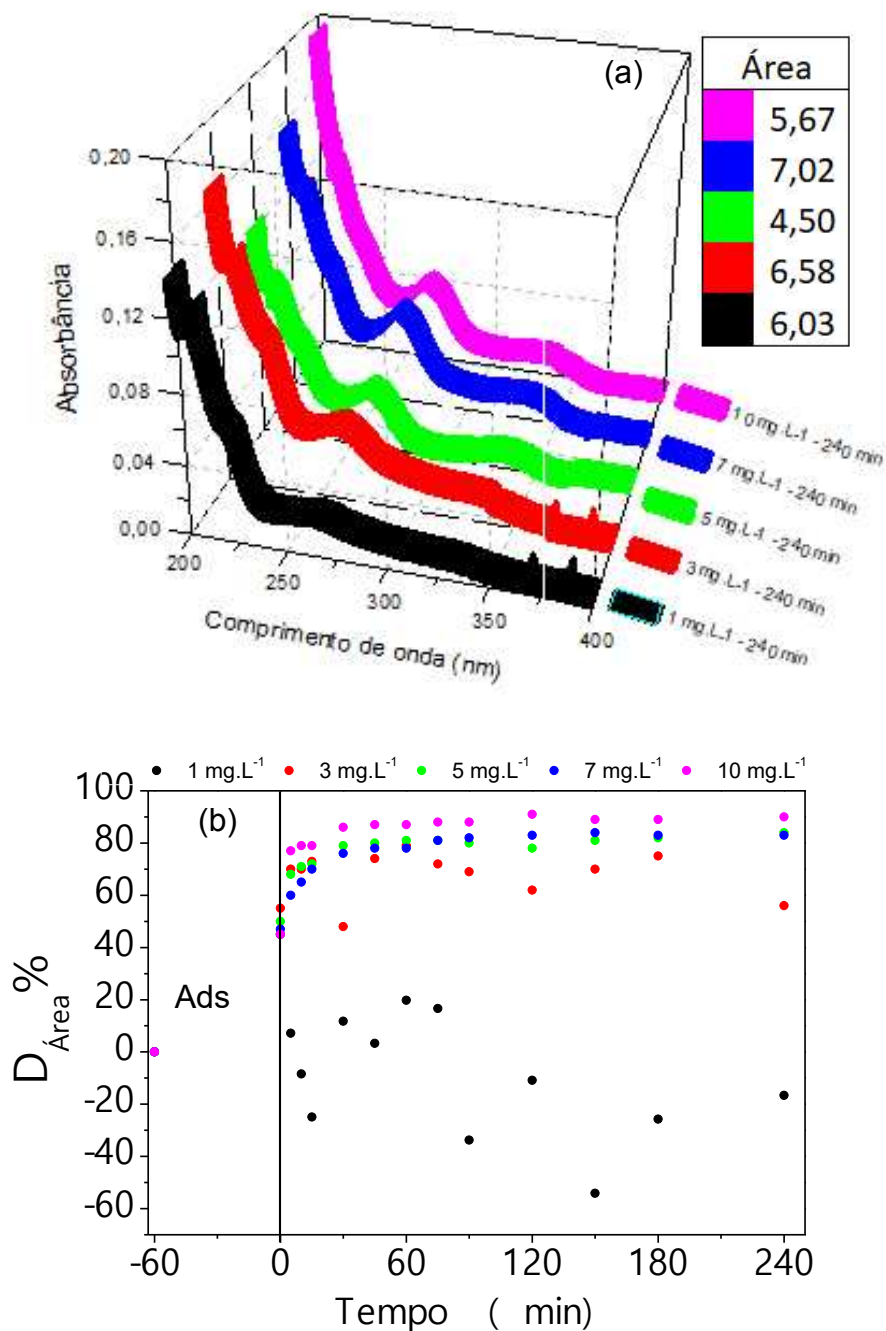
A concentração inicial dos poluentes varia muito no ambiente natural (Wen et al., 2018). Essas variações podem afetar significativamente o desempenho fotocatalítico do sistema (Deng et al., 2018). Assim sendo, o efeito da concentração inicial de CIP (1 mg.L⁻¹ a 10 mg.L⁻¹) na atividade fotocatalítica do Ag-Ti:CF foi investigado. Os resultados foram descritos na Figura 22 e Figura B4 do Apêndice B.

A partir das Figuras 22a e B4 pode-se observar que todos os sistemas exibiram altas reduções na banda e pico característicos do CIP, resultando em uma área final de $5,96 \pm 0,70$, independente da concentração inicial. Esse comportamento sugere que na faixa de concentração de 1 a 10 mg.L⁻¹ de CIP, as soluções finais, pós fotodegradação, possuem composição semelhante e que nessas condições o Ag-Ti:CF possui excelente desempenho fotocatalítico.

Além disso, foi observado na Figura B5, do Apêndice B, que o pH inicial da solução diminui com o aumento da concentração, possivelmente devido a mudanças no equilíbrio das espécies de CIP presentes na faixa de pH observado (catiônicas e zwitteriônica). Essas alterações no pH inicial pode ser um dos fatores que promoveram as pequenas diferenças observadas entre os

sistemas estudados, pois como foi visto acima (Figura 20) o pH que afeta bastante o desempenho do processo fotocatalítico.

Figura 22 - Efeito da concentração inicial de CIP na atividade fotocatalítica do Ag-Ti:CF, expresso em (a) curvas espectrais UV após 240 min de reação e em (b) decaimento da área abaixo das curvas espectrais UV-Vis. Condições: 4 mg.L⁻¹ de Ag-Ti:CF, sem correção de pH e concentrações de CIP iguais a 1 mg.L⁻¹, 3 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, 7 mg.L⁻¹ e 10 mg.L⁻¹.



Em relação aos percentuais de redução das áreas (Figura 22b), os mesmos aumentam com o aumento da concentração inicial de CIP na sequência: 90% (10 mg.L⁻¹) > 84% (5 e 7 mg.L⁻¹) > 56,0% (3 mg.L⁻¹) > 0% (1 mg.L⁻¹). Contudo nesse caso em particular, essas diferenças ocorrem apenas por uma questão matemática, pois a elevação que ocorre durante a degradação do CIP na região de 225 nm, promove um aumento de área que amortiza as reduções que ocorrem na banda entre 300 e 385 nm e o pico em 277 nm. Logo quanto menor a concentração do CIP, menor será a diferença entre a área inicial e a área no tempo t e conseqüentemente menor será o percentual de redução da área.

Na literatura os estudos realizados, sobre a influência da concentração inicial do CIP, trabalham com concentrações altas (≥ 10 mg.L⁻¹). Logo não é possível fazer uma comparação entre os resultados.

Nas condições usadas pelos autores Dong et al., (2020); Mou et al., (2019); Selvakumar et al., (2019); Wen et al., (2018), a partir da concentração de CIP entre 10 a 20 mg.L⁻¹ é observada uma tendência decrescente com o aumento da concentração inicial de CIP, devido a reduções na disponibilidade de sítios ativos, (Kaur et al., 2019), no transporte do fóton e na taxa de penetração da luz no sistema de reação (Deng et al., 2018), que resultam em uma menor geração de pares e⁻/h⁺ e radicais livres (Raja et al., 2019). Além da produção de uma maior quantidade de intermediários, que podem competir ainda mais com as moléculas de CIP por fótons e sítios ativos presentes na superfície do catalisador (Das et al., 2020).

Dessa forma, diante do que foi discutido e considerando o alto desempenho de fotodegradação nas concentrações de CIP de 1 a 10 mg.L⁻¹, a concentração maior de 10 mg.L⁻¹ foi considerada a mais apropriada para realizar os experimentos seguintes.

4.3.5 Influência das propriedades da água

Como sabemos, a qualidade e a composição da água são complexas no ambiente real. Diversos sais inorgânicos coexistentes junto com os poluentes e as matérias orgânicas naturais, podendo afetar a eficiência de remoção fotocatalítica do contaminante alvo (Li et al., 2020; Wen et al., 2018).

Portanto, considerando este fator, após determinar as melhores condições de trabalho para o processo de fotodegradação do CIP com o Ag-Ti:CF, o experimento foi reproduzido com o CIP em água potável. Os resultados da fotodegradação do CIP estão ilustrados na Figura 23 e Figura 24. A caracterização físico-química desta água está na Tabela C1.

Figura 23 - Percentual de redução da área abaixo das curvas espectrais UV dos sistemas fotocatalíticos com e sem tampão acetato pH 5 (a) e variação do pH com o tempo no sistema sem tampão (b).

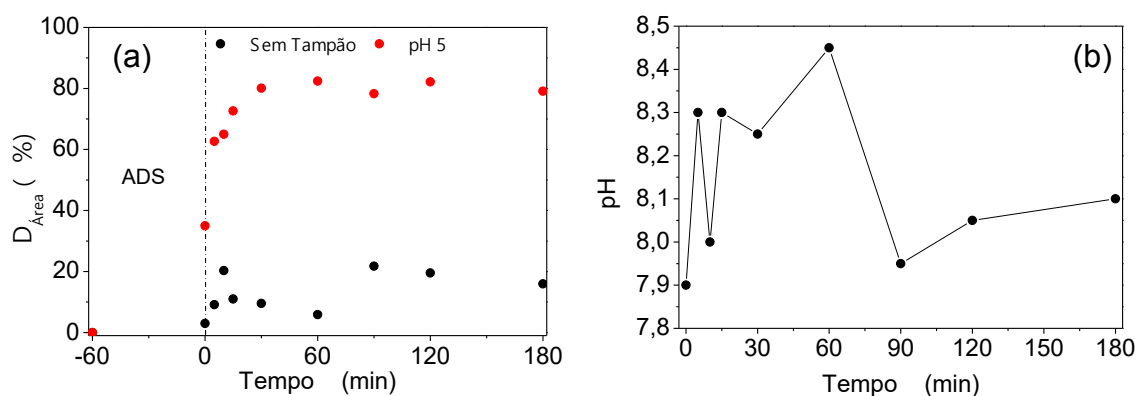
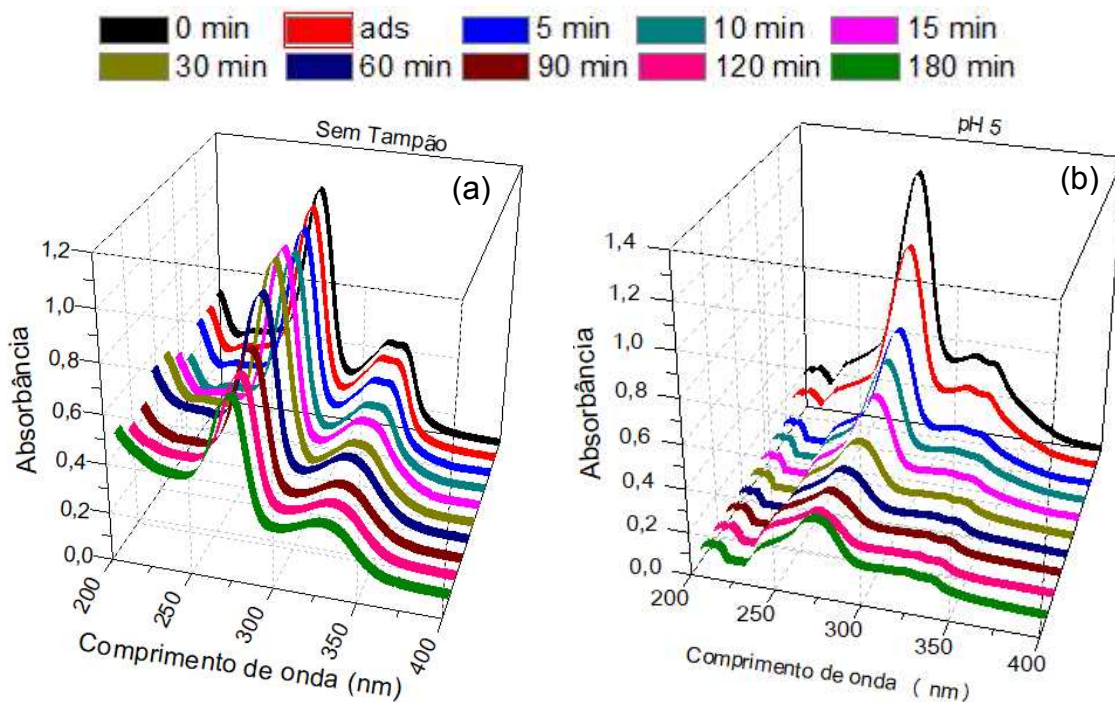


Figura 24 - Curvas espectrais UV, na faixa de tempo de 0 a 180 min, da degradação da solução de CIP com água da torneira (a) sem tampão e (b) com tampão pH5. Condições: 4 mg.L⁻¹ de Ag-Ti:CF, e concentração de CIP igual a 10 mg.L⁻¹.



A partir das Figuras 23 e 24 pode-se observar que a eficiência de fotodegradação do CIP, foi significativamente inibida na solução com água potável, sem controle do pH (sem solução tampão). O percentual de redução de área passou de 90% para apenas 15% e as intensidades da banda e do pico, característicos do CIP, permanecem elevadas.

Essa diminuição na eficiência de fotodegradação do CIP possivelmente foi causada pela mudança na faixa de pH do sistema, pois na solução de CIP com água potável, o pH do meio durante todo o processo encontra-se alcalino (7,9 - 8,4) (Figura 24b). Nessa região a superfície do Ag-Ti:CF e das moléculas de CIP, encontram-se negativas, gerando assim, o fenômeno da repulsão eletrostática, dificulta a interação entre o fotocatalisador e o CIP e, portanto, afeta negativamente a adsorção e a fotodegradação.

Para confirmar a influência do pH alcalino na queda do desempenho da fotodegradação do CIP, novos experimentos foram realizados fixando o pH do sistema. O pH foi fixo em 5, com base nos resultados obtidos no estudo da influencia do pH (Figura 22).

Como pode ser visto, nas Figuras 23 e 24, ao fixar o pH do sistema o desempenho de fotodegradação do CIP melhorou consideravelmente. A redução de área atingiu um valor de 79%, que é similar ao do sistema com água destilada e pH fixo 5, mostrando que a maior interferência no desempenho do sistema foi provocada pelo aumento do pH e que o Ag-Ti:CF tem potencial para tratamento avançado de águas reais.

4.3.5.1 Influência dos sais presentes na água

De acordo com a literatura os sais podem modular as propriedades físico-químicas de diferentes substâncias, bem como, modificar fenômenos que ocorrem em sistemas fluidos/sólidos (contaminante e fotocatalisador), como por exemplo: consumir os radicais, inibindo até certo ponto o desempenho do processo adsorptivo e fotocatalítico (Li et al., 2020a, Deng et al., 2018).

Portanto, diante do exposto, estudou-se o impacto dos sais inorgânicos CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , KCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , CaCO_3 (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , CO_3^{-2}) na degradação fotocatalítica do CIP utilizando o fotocatalisador Ag-Ti:CF. A concentração de cada sal utilizado foi a mesma

observada na Tabela C1 e os resultados podem ser vistos na Tabela 16 e Figura C1 e C2.

Tabela 16 – Percentual de redução de área da fotodegradação do CIP na presença de sais.

Fontes de Íons	%D _{área}							
	ADSS	CaCl ₂	CaCO ₃	KCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaHCO ₃
Sem Tampão	90	58	43	69	51	80	58	42
pH 5	80	74	70	69	69	71	35	62

ADSS – Água destilada sem sais

Os resultados da Tabela 16 e mostram que todos os sais estudados afetaram em maior ou menor grau a eficiência de fotodegradação do CIP e que a fixação do pH durante todo o processo influenciou nos efeitos desses sais.

No sistema sem controle de pH foi observado as maiores quedas no desempenho do processo fotocatalítico. Nele a redução de área seguiu a ordem decrescente Na₂SO₄ < KCl < NaCl = CaCl₂ < MgCl₂ < CaCO₃ < NaHCO₃. Enquanto que para o sistema com pH fixo 5 a ordem de redução de área foi CaCl₂ < Na₂SO₄ < CaCO₃ < KCl = MgCl₂ < NaHCO₃ < NaCl.

O efeito de inibição causado por esses sais está relacionado ao comportamento dos seus cátions e ânions constituintes, em um determinado pH.

No caso do efeito dos cátions Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ e K⁺, observa-se que no sistema sem tampão, o pH inicial e final ficam na faixa de 5,7 ± 0,1 e 6,9 ± 0,1, respectivamente e os ions Ca⁺², Mg⁺² promovem a maior queda no desempenho do processo. Em contrapartida, no sistema de pH fixo 5 o Na⁺ foi o responsável pela maior redução no desempenho do processo fotocatalítico.

Essa diminuição na eficiência de fotodegradação do CIP provocada pelos cátions pode ter ocorrido devido a formação de complexos metálicos entre eles e o CIP e/ou subprodutos, que dificultou o processo de fotocatalise (Lai et al., 2019). Além disso, a presença do ânion Cl⁻ pode ter consumido os radicais OH• para formar radicais Cl de menor reatividade (Cl•, Cl₂•⁻, ClOH•⁻ e HClOH•⁻) (Deng et al., 2019).

Em relação aos efeitos dos ânions SO₄⁻², HCO₃⁻ e CO₃⁻² observa-se que os íons carbonato e bicarbonato elevaram substancialmente o pH do sistema

sem tampão, mantendo o meio sempre alcalino. Essa elevação, como já discutido nos ensaios com água da torneira (seção 4.3.5), é responsável pela acentuada queda na fotodegradação do CIP.

No sistema com pH fixo 5 o efeito da variação do pH foi eliminado, porém ainda foi percebido inibição no desempenho do processo, devido a presença dos carbonatos e bicarbonatos, bem como pela presença do SO_4^{2-} . Esse comportamento é derivado em maior extensão devido ao consumo de radicais produzidos na superfície do Ag-Ti:CF, para formar radicais menos reativo ou de maior seletividade, o que dificulta a fotodegradação do CIP (Chen et al., 2018, deng et al., 2019, Kumar et al., 2019).

Além do consumo dos radicais a presença dos ânions SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} e Cl^- pode prejudicar a adsorção das moléculas de CIP, devido ao aumento de repulsão eletrostática no sistema e a competição pelos sítios ativos do fotocatalisador (Kumar et al., 2019; Wen et al., 2018).

Logo, com base nos resultados observados nota-se que é importante a identificação dos cátions e ânions presentes no sistema, para poder reduzir seus efeitos negativos e garantir um bom desempenho fotocatalítico.

4.4 Fotoestabilidade e reutilização

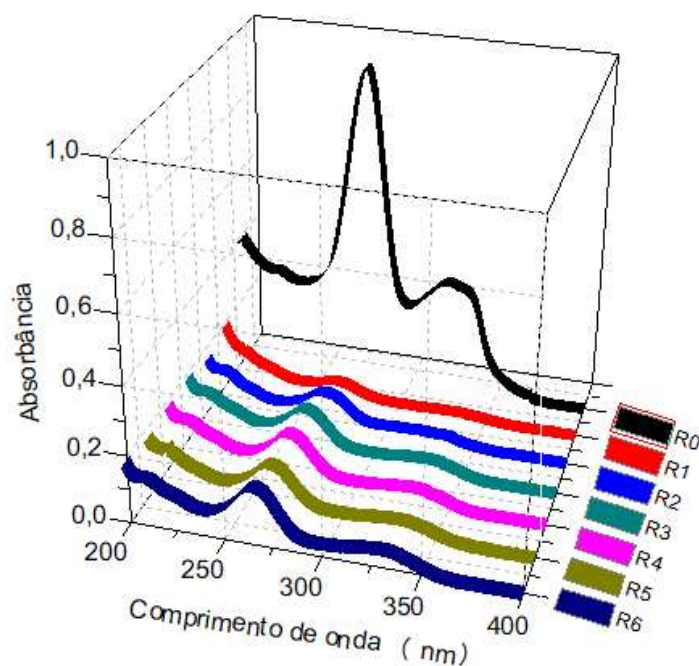
A fotoestabilidade e o nível de reutilização do fotocatalisador são fatores críticos para a aplicação prática (Du et al., 2019). Assim, a fim de avaliar o potencial do fotocatalisador Ag-Ti:CF em sistemas reais, experimentos cíclicos para a fotodegradação do CIP foram realizados.

A Figura 25 e Tabela 17 mostram o desempenho fotocatalítico do Ag-Ti:CF na fotodegradação do CIP após sucessivas reutilizações.

Tabela 17 – Percentual de redução de área para cada ciclo de fotodegradação do CIP.

Ciclos	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
%DÁrea	0	89	87	84	84	83	81

Figura 25 - Curvas espectrais UV de 6 ciclos de fotodegradação do CIP. Condições: 4 mg.L⁻¹ de Ag-Ti:CF, concentração da solução de CIP sem tampão igual a 10 mg.L⁻¹.



Os resultados exibidos na Figura 25 e Tabela 17 apresentaram uma ligeira redução na eficiência de fotodegradação do CIP, à medida que o número de execuções aumentou. Apesar disso, a redução de área permaneceu acima de 80%, após os 6 ciclos consecutivos de fotodegradação-regeneração.

A diminuição no desempenho fotocatalítico do Ag-Ti:CF reutilizado pode ter sido causada pela lixiviação de uma pequena quantidade do fotocatalisador, durante a reciclagem, bem como, pela redução de sítios ativos, gerada pela adsorção de produtos intermediários.

Os trabalhos na literatura Huang et al., (2020), Shi et al., (2020), Costa et al., (2021) e Liang et al., (2019) mostram estudos da fotoestabilidade e reutilização dos respectivos fotocatalisadores BiOCl/CQDs/rGO-10, 10-CBO/BMO, CuBi₂O₄/Bi₂MoO₆ e NiAl_{0,85}Fe_{0,15}LDH/RGO25, aplicados em experimentos cíclicos de fotodegradação do CIP. Em suas análises o número de ciclos foi inferior a 6 e pequenas reduções na eficiência do processo, à medida que o número de ciclos aumentou, também foram observadas. Esses resultados ressaltam a excelente qualidade e durabilidade superior do Ag-Ti:CF usado no presente trabalho.

Para examinar ainda mais a estabilidade do Ag-Ti:CF, após o 6º ciclo de fotodegradação-recuperação, foi realizado a análise de EDX . O resultado está exibido na Tabela 18

Tabela 18 - A caracterização de EDX antes do 1º ciclo e após o 6º ciclo.

Amostras	Óxidos (%)				
	TiO ₂	Ag ₂ O	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	outros
Pré-reciclagem	66,02	4,13	19,52	10,27	0,07
Pós-reciclagem	64,65	3,67	20,46	11,16	0,05
	Elementos (cps/uA)				
	Ti	Ag	Fe	Co	Outros
Pré-reciclagem	324,47	65,88	133,61	85,60	0,08
Pós-reciclagem	318,53	57,35	139,33	92,49	0,06

Os padrões de DRX na Tabela 18, mostram que a composição do Ag-Ti:CF após 6 ciclos de fotodegradação-regeneração não sofreu alterações consideráveis, frente a amostra de Ag-Ti:CF antes de ser aplicado no processo de fotocatalise. Esses resultados revelam que o Ag-Ti:CF, preparado pelo método pechini, possui excelente reciclabilidade e fotoestabilidade para a fotodegradação do CIP. Portanto possui grande potencial para aplicações cíclicas no tratamento de efluentes farmacêuticos.

4.5 Determinação de espécies reativas de oxigênio (ERRO) e mecanismos de reação

Espécies reativas de oxigênio desempenham papel vital no processo fotocatalítico (Li et al., 2020a). Portanto, para investigar os papéis das EROs na fotodegradação do CIP com o Ag-Ti:CF, experimentos de captura de radicais foram conduzidos por meio da adição de compostos que atuam como sequestrantes das principais EROs, comumente formadas em um processo de fotocatalise (e^- , h^+ e $HO\bullet$) (Xing et al., 2019). Os resultados são mostrados na Figura 26 e Tabela 19.

Figura 26 – Impacto dos sequestrantes AgNO_3 (e^-), EDTA (h^+) e álcool isopropílico (IPA) ($\text{HO}\bullet$) adicionados ao sistema de fotodegradação do CIP com o Ag-Ti:CF, em pH 5, sob luz UV-Vis

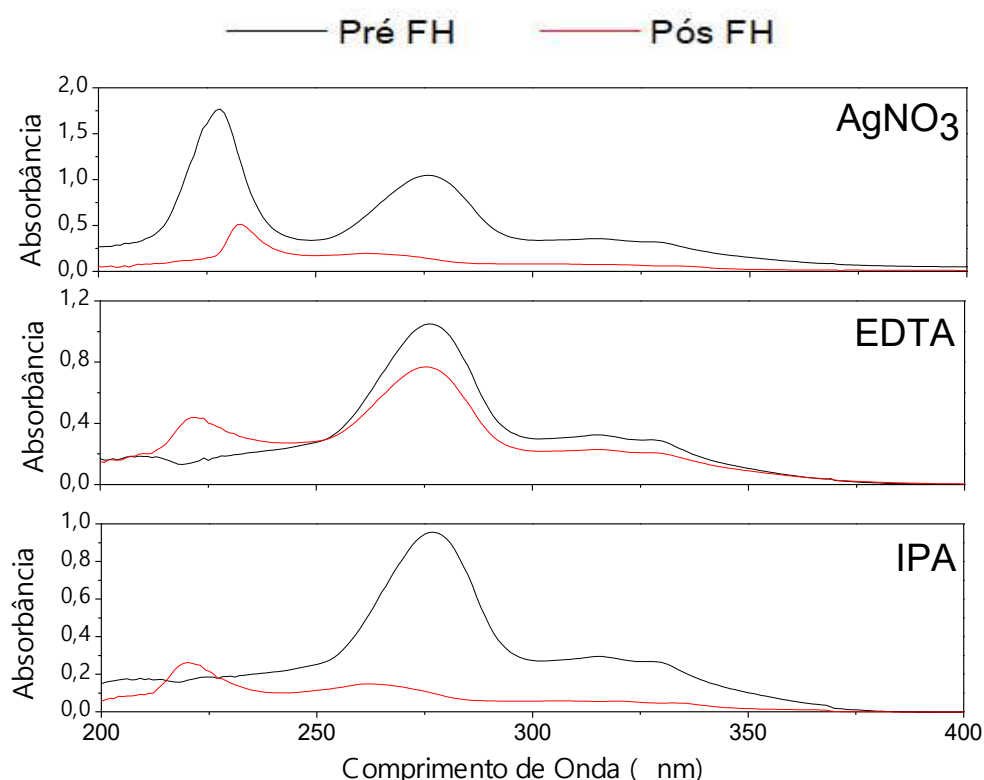


Tabela 19 – Redução de área

Sequestrantes	SSS	IPA	EDTA	AgNO_3
%D _{área}	80	72	11	78

SSS - Sistema sem sequestrante

Como se pode observar na Tabela 19 a maior degradação fotocatalítica da solução de CIP é obtida na ausência de sequestrantes (%D_{área} = 80%). Com a adição do EDTA, ao sistema fotocatalítico, a eficiência de fotodegradação do CIP foi drasticamente inibida (Figura 25). A redução de área caiu de 80% para 11%, revelando que as h^+ foto-excitadas desempenham um papel crucial no processo fotocatalítico com o Ag-Ti:CF, sob luz de Led (UV-Vis).

A adição do IPA e AgNO_3 promoveu apenas uma ligeira redução do desempenho fotocatalítico de 8% e 2% (Tabela 19 e Figura 26), respectivamente, sugerindo que o radical $\text{OH}\bullet$ também atua, em certa medida, no processo fotocatalítico e que os e^- não contribuem significativamente para as reações de degradação fotocatalítica do CIP, sob luz Led.

Portanto, pode-se inferir que a fotodegradação do CIP foi impulsionada principalmente pelas h^+ foto-induzidas, enquanto a contribuição de OH^\bullet foi limitada.

Com base nos resultados acima, foi proposto o mecanismo reacional básico para a degradação do CIP com o Ag-Ti:CF.

No Ag-Ti:CF sob irradiação de luz UV-Vis, seus e^- na banda de valência (BV) são facilmente fotoexcitados para a banda de condução (BC), deixando h^+ na BV.

As h^+ deixados na BV oxidam OH^- para formar OH^\bullet , além de atuar como o principal agente oxidativo, transformando diretamente o CIP em moléculas menores e subsequentemente em CO_2 , H_2O e outros.

Portanto, com base no mecanismo proposto as h^+ e OH^\bullet estavam envolvidos na degradação do CIP, com h^+ desempenhando o papel principal.

Na literatura, a fotodegradação do CIP direta na h^+ da BV, também é relatada como mecanismo dominante para alguns fotocatalisadores a base de TiO_2 . Li et al., (2018); Li et al., (2020b); Li et al., (2020); Du et al., (2019) ao investigarem o mecanismo de fotodegradação do CIP com os respectivos fotocatalisadores: TiO_2 /kaolinite, Tripirâmide (TP)- TiO_2 , C- TiO_2 /impressão molecular (MI4) e Ag_3PO_4/TiO_2 , também observaram uma forte influência da h^+ nas reações fotocatalíticas.

4.6 Caracterização físico-química

Para explorar ainda mais o processo fotocatalítico, alguns parâmetros físico-químicos das soluções de CIP, antes e depois da fotodegradação com o Ag-Ti:CF, sob irradiação de luz UV-Vis, foram investigados. Os resultados são mostrados na Tabela 20.

Conforme mostrado na Tabela 20, após 90 min de fotodegradação do CIP, nas condições ótimas, ocorreu aumento significativo da condutividade elétrica (CE) e turbidez, em todos os sistemas estudados, bem como aumento da cor nos sistemas com solução de CIP produzida com água da torneira.

O aumento da CE está relacionado com o aumento na quantidade de íons presentes em solução, devido aos sais formados no processo de

mineralização do sistema fotocatalítico. Esse aumento da CE não causa redução da qualidade da água e revela que ocorreu mineralização do sistema.

Tabela 20 - Parâmetros físico-químicos das soluções de CIP antes e após (CIP*) 90 min de irradiação do Ag-Ti:CF sob luz Led.

Parâmetros	Resultados					
	CIP.AD	CIP*.AD	CIP.AT	CIP*.AT	CIP.AT5	CIP*.AT5
Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho.cm}^{-1}$ a 25°C	13,40	29,00	353,30	394,30	5050,00	6180,00
Turbidez, (uT)	3,00	10,70	0,90	15,50	0,80	39,10
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co.L ⁻¹)	0,00	0,00	3,00	12,00	9,00	10,00
Ferro Total, mg.L ⁻¹	0,00	0,02	0,04	0,02	0,05	0,04
CO ₂ livre mg.L ⁻¹	2,60	35,50	4,80	35,20	1652,60	1775,80
Cloreto (Cl ⁻), mg.L ⁻¹	8,90	14,20	58,90	56,80	71,00	35,50
Nitrato (N-NO ₃ ⁻), mg.L ⁻¹	0,06	0,24	0,06	0,11	0,04	0,07
Nitrito (N-NO ₂ ⁻), mg.L ⁻¹	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00
DQO (mg.L ⁻¹)	17,61	3,52	21,13	7,04	6944,40	5952,40

AD – água destilada; AT – água da torneira; AT5 – água da torneira tamponada em 5; * solução pós fotodegradação

A elevação da turbidez pode ter sido causada por um pequeno percentual residual do fotocatalisador Ag-Ti:CF, bem como pela formação de precipitados e/ou algum subproduto com característica coloidal. Embora os valores obtidos deste parâmetro estejam acima de 5 uT, que é o valor máximo permitido (VMP) ou recomendável pela Legislação Brasileira - Portaria 888/2021, do Ministério da Saúde, é possível reduzi-lo por meio de um processo simples de filtração, que pode ser realizado após a recuperação do Ag-Ti:CF.

O incremento de cor, nos sistemas com solução de CIP produzida com água da torneira, deve estar relacionado ao aumento da quantidade de alguns íons, assim como à formação de algum subproduto que possui leve coloração e não foi degradado. O valor obtido está abaixo do VMP (15 mg Pt-Co/L), não sendo, portanto, considerado prejudicial a qualidade da água.

Além dos parâmetros CE, turbidez e cor, foi analisado o teor, dos íons Cl⁻ e NO₃⁻ e do CO₂ livre. A concentração de Cl⁻ no sistema com solução de

CIP.AD aumentou, o que claramente ocorre devido a degradação do CIP. Entretanto, nas soluções de CIP.AT e CIP.AT5, observou-se uma redução.

A redução dos íons Cl^- , nos sistemas com água da torneira, possivelmente é ocasionado pela alta concentração de Cl^- nesses sistemas (Cl^- inicial produzido pela degradação do CIP). Essa elevada quantidade de Cl^- possivelmente favorece a ocorrência de reações com os radicais OH^\bullet e/ou subprodutos.

A concentração dos íons NO_3^- , aumentou em todos os sistemas, seguindo a ordem decrescente $\text{CIP.AD} > \text{CIP.AT} > \text{CIP.AT5}$. Esse aumento dos íons NO_3^- , resulta da perda de nitrogênio no anel de piperazina do CIP e de acordo com Chen et al., (2018), indica que os radicais OH^\bullet , gerados no sistema, são abundantes.

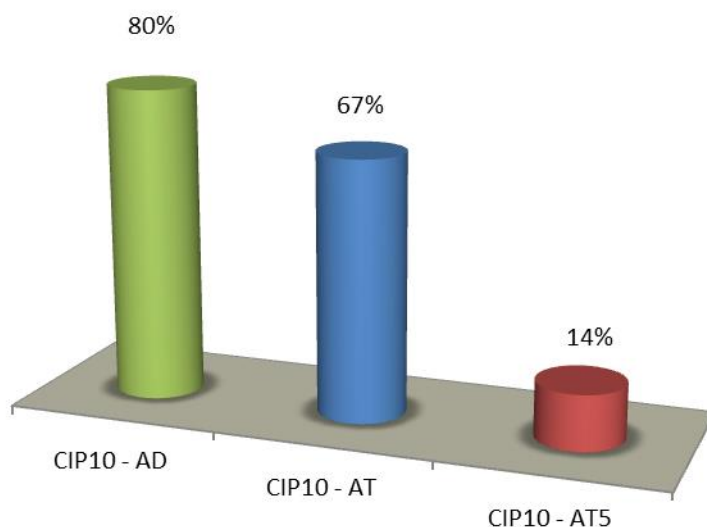
O teor de CO_2 livre, assim como o teor de NO_3^- , exibiu aumento em todos os sistemas, indicando que pelo menos parte da matéria orgânica foi mineralizada.

4.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi utilizada como um indicador de mineralização do sistema. Contudo vale ressaltar que essa medida reflete a quantidade total de componentes oxidáveis (matéria orgânica, carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo), portanto fornece apenas uma estimativa do teor de mineralização do sistema.

Os percentuais de redução da DQO para os sistemas com solução de CIP em água destilada sem tampão (CIP10-AD), água da torneira sem tampão (CIP10 – AT) e água da torneira com tampão acetato pH5 (CIP10 – AT5) estão ilustrados na Figura 27.

Figura 27– Redução percentual de DQO nas soluções de CIP após o tratamento fotocatalítico com o Ag-Ti:CF sob luz UV-Vis.



AD – água destilada; AT – água da torneira; AT5 – água da torneira tamponada em 5; * solução pós fotodegradação

Conforme mostrado na Figura 27, após irradiação de luz UV-Vis, por 90 min, pode-se observar uma redução da DQO de 80% no sistema CIP.AD, indicando que o Ag-Ti:CF fotoativado promove um alto teor de mineralização em um sistema ideal.

O sistema CIP.AT embora tenha exibido uma queda na área de apenas 15%, a DQO apresentou redução de 67%, sugerindo que uma considerável parte do sistema foi mineralizada e que a área residual corresponde principalmente a intermediários gerados, que possuem absorção em comprimentos de onda próximos ao do CIP.

Em contraste ao sistema CIP.AT, o sistema CIP.AT5 apresentou uma redução de apenas 14% de DQO, mesmo tendo alcançado uma redução de área de 79%. Esse comportamento foi ocasionado pela presença do tampão acetato, que promoveu um aumento potencial da DQO do sistema (Tabela 20), e conseqüentemente dilui o valor de DQO removido pela mineralização do CIP e seus subprodutos.

Esses resultados revelam que o fotocatalisador Ag-Ti:CF pode efetivamente mineralizar moléculas CIP em CO₂, H₂O e outros produtos inorgânicos, em sistemas com condições reais.

5. CONCLUSÕES

As rotas de síntese Pechini e combustão foram eficientes para a obtenção dos fotocatalisadores empregados no processo de fotodegradação do CIP.

A dopagem com Ag e a incorporação da CoFe_2O_4 ampliaram o espectro de absorção óptica do TiO_2 , permitindo a sua utilização sob luz visível. Além disso, a CoFe_2O_4 conferiu ao TiO_2 propriedades magnéticas, contribuindo efetivamente para evitar a perda do fotocatalisador e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação, que foi realizado utilizando-se um campo magnético externo (ímã).

Os fotocatalisadores sintetizados, com exceção do CF, exibiram boa capacidade de adsorção do CIP, o que contribuiu para uma boa eficiência no processo de FH.

O tempo necessário para o processo de adsorção do CIP atingir o equilíbrio foi igual ou menor que 60min, a depender do fotocatalisador e dos parâmetros operacionais.

A fotólise do CIP não foi eficiente na fotodegradação do CIP, sob nenhuma fonte de irradiação empregada.

Os fotocatalisadores Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF, são materiais promissores para as reações de fotodegradação do CIP, sendo o Ag-Ti:CF o que apresenta maior praticabilidade, por ser magnético, ser bom adsorvente e ter espectro de absorção óptica na região visível.

As fontes de irradiação led e led Grow promoveram melhor eficiência de fotodegradação do CIP.

Sob irradiação infravermelha (lâmpada infravermelho) os fotocatalisadores não apresentaram atividade fotocatalítica significativa.

Os parâmetros estudados: concentração do fotocatalisador e pH apresentaram influência significativa na fotodegradação do CIP. O aumento da concentração do fotocatalisador para $4\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ melhorou consideravelmente a degradação do CIP. O pH do meio mais adequado foi o pH natural da solução, sem adição de tampão ou correção.

A concentração inicial do CIP, na faixa estudada 1 a $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, não influencia significativa na eficiência do processo.

O Ag-Ti:CF exibiu excelente desempenho de fotodegradação do CIP em água da potável (torneira), mostrando que pode ser aplicado com sucesso em sistemas reais.

A presença dos sais presentes na água da torneira apresentou influencia na atividade fotocatalítica do Ag-Ti:CF.

Após 6 ciclos de reutilizações do Ag-Ti:CF, não foi constatado perda significativa de eficiência na sua atividade fotocatalítica. Por conseguinte, o fotocatalisador magnético Ag-Ti:CF é economicamente viável para uma aplicação prática no tratamento fotocatalítico de águas e efluentes contaminados com CIP.

As lacunas (h^+) são as espécies principais envolvidas no mecanismo de fotodegradação do CIP.

As características físico-químicas da solução de CIP após o processo de FH, estão dentro das especificações recomendável pela Legislação Brasileira e a DQO apresentou redução significativa, mostrando que o Ag-Ti:CF melhorou consideravelmente a qualidade da solução de CIP.

A partir do montante dos resultados alcançados, pode-se concluir que o fotocatalisador Ag-Ti:CF, poderá ter aplicação com sucesso na degradação fotocatalítica de CIP e moléculas com propriedades similares, pois as vantagens ultrapassaram os métodos tradicionais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbad, S.; Guergouri, K.; Gazaout, S.; Djebabra, S.; Zertal, A., Barille, R.; Zaabat, M.; Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020), p. 103-718.

Aboualigaedari, N.; Mohammad, R. A review on the synthesis of the TiO₂-based photocatalyst for the environmental purification. *Journal of Composites and Compounds*, 3 (2021), p. 25-42.

Abubshait, H. A.; Saad, M.; Iqbal, S.; Abubshait, S. A.; Bahadur, A.; Raheel, M.; Alshammari, F. H.; Alwadai, N.; Alrbyawi, H.; Abourehab, M. A. S.; Elkaeed, E. B. Qayyum, M. A.; Somaily, H. H. Nanopartículas de óxido de zinco co-dopadas incorporadas em polivinilálcool hidrogel como fotocatalisador derivado de luz solar desinfecção e remoção de poluentes coloridos. *Jornal de Estrutura Molecular*, 1271 (2023), 134100.

Akhtar, K.; Javed, Y.; Jamil, Y. Functionalized cobalt ferrite cubes: toxicity, interactions and mineralization into ferritin proteins. *Appl Nanosci*, 10 (2020), p. 3659–3674.

Akshay, V. R.; Arun, B.; Mandal, G.; Vasundhara, M. Structural, optical and magnetic behavior of sol–gel derived Ni-doped dilute magnetic semiconductor TiO₂ nanocrystals for advanced functional applications. *Phys. Chem. Chem.*, 5 (2019).

Alagha, O.; Ouerfelli, N.; Kochkar, H.; Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Manikandan, A.; Baykal, A.; Mostafa, A.; Zubair, M.; Barghouthi, M.H. Kinetic Modeling for Photo-Assisted Penicillin G Degradation of (Mn_{0.5}Zn_{0.5})[Cd_xFe_{2-x}]O₄ (x0.05) Nanospinel Ferrites. *Nanomaterials*, 11 (2021), p. 970.

Ali, T.; Ahmed, A.; Alam, U.; Uddin, I.; Tripathi, P.; Muneer, M. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics*, 212 (2018), p. 325-335.

Aljuboury, D. A.; Shaik, F. Assessment of TiO₂/ZnO/H₂O₂ Photocatalyst to treat wastewater from oil refinery within visible light circumstances. *South African Journal of Chemical Engineering*, 35 (2021), p. 69–77.

Al-Mamun, Md. R.; Karim, Md. N.; Nitun, N. A.; Kader, S.; Islam, Md. S.; Khan, Md. Z. H.; Photocatalytic performance assessment of GO and Ag co-synthesized TiO₂ nanocomposite for the removal of methyl orange dye under solar irradiation. *Environmental Technology & Innovation*, 22 (2021), p. 101537.

Alqassem, B.; Othman, I.; Haija, M. A.; Banat, F. Comparative catalytic activity of pure, mixed and P-modified CoFe₂O₄ nanoparticles for water treatment at neutral pH. *Catalysis Communications*, 150 (2021), p. 106267.

Anandan, S.; Selvamani, T.; Prasad, G. G.; Asiri, A. M.; Wu, J. J. Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 432 (2017), p. 437-443.

Andretta, A. L'importanza dell'acqua nell'industria lattiero-casearia. *Authorea*, (2020) p. 16.

Anirudhan, T. S.; Deepa, J. R. Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photo catalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490 (2017), p. 343–356.

Anucha, C. B.; Altin, I.; Bacaksiz, E.; Stathopoulos, V. N. Improved activity of titanium dioxide (TiO₂) based photocatalyst materials for degradation of contaminants of emerging concern (CECs): in light of modification strategies. *Advances of the Chemical Engineering Journal*, 10 (2022), 100262.

Ansari, S. M.; Ghosh, K. C.; Devan, R. S.; Sen, D.; Sastry, P. U.; Kolekar, Y. D.; Ramana, C. V. Eco-Friendly Synthesis, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties of Manganese-Substituted CoFe_2O_4 Nanoparticles. *ACS Omega*, 5 (2020), p. 19315–19330.

Antonelli, R.; Malpass, G. R. P.; Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020), p. 104553.

APHA; AWWA; WEF. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed. Washington, 2017, ISBN 978-087553-013-0. <https://www.standardmethods.org/>.

Argota-Pérez, G.; Pari-Olarte, J. B.; Belli-Carhuayo, F. R. Necesidad Analítica Ante la Probable Ocurrencia por Antibióticos en la Laguna de la Huacachina - Ica, Perú. *The Biologist (Lima)*, 18(2020), p. 327-330.

Aranovich, G.; Donohue, M. Analysis of adsorption isotherms: lattice theory predictions, classification of isotherms for gas–solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. *J. Colloid Interface Sci.*, 200 (1998), p. 273–290.

Araújo, D. S.; Diniz, V. C. S.; Dantas, J.; Araújo, P. M. A. G.; Viana, R. S.; Junior, S. A.; Torquato, R. A.; Costa, A. C. F. M. Avaliação da fotoluminescência do TiO_2 sintetizado pelo método Pechini. *Cerâmica*, 63 (2018), p. 350-360.

Arsand, J. B.; Hoff, R. B.; Jank, L.; Bussamara, R.; Dallegrove, A.; Bento, F. M.; Kmetzsch, L.; Falção, D. A.; Peralba, M. C. R.; Gomes, A. A.; Pizzolato, T. M. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. *Science of the Total Environment*, 738 (2020), 139781.

Ashraf, M. A.; Liu, Z.; Pegn, W-X.; Jermittiparsert, K.; Hosseinzadeh, G.; Hosseinzadeh, R. Combination of sonochemical and freeze-drying methods for synthesis of graphene/Ag-doped TiO₂ nanocomposite: A strategy to boost the photocatalytic performance via well distribution of nanoparticles between graphene sheets. *Cerâmica Internacional*, 46 (2020), p. 7446-7452.

Asif, A. H.; Rafique, N.; Hirani, R. A. K.; Shi, L.; Zhang, S.; Wang, S.; Sun, H. α -Fe₂O₃/rGO heterostructure designed with graphitic carbon nitride for visible light guided photochemical oxidation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 138630.

Aspe, B.; Malyeyev, A.; Vakilinejad, A.; Menguelti, K.; Michels, A.; Bahlawane, N. Chemical vapor deposition of CoFe₂O₄ micropillar arrays with enhanced magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 890 (2022), 161758.

Ates, A.; Activity and stability of TiO₂ samples with diferente phase compositions in the decomposition of formaldehyde in SCW. *International journal of hydrogen energy*, 46 (2021), p. 1842-1856.

Azevedo, F. C. R.; Vaz, I. C. D.; Barbosa, F. A. R.; Magalhães, S. M. S. Toxicological effects of ciprofloxacin and chlorhexidine on growth and chlorophyll a synthesis of freshwater cyanobacteria. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 55 (2019), e17661.

Bae, H-S.; Mahadik, M. A.; Seo, Y-S.; Chae, W. S.; Chung, H-S.; Ryu, H. Ih.; Cho, M.; Shea, P. J.; Choi, S. H.; Jang, J. S. Palladium metal oxide/hydroxide clustered cobalt oxide co-loading on acid treated TiO₂ nanorods for degradation of organic pollutants and *Salmonella typhimurium* inactivation under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal*, 408 (2021), p. 127-260.

Báez, N. P.; Díaz, D. S.; Rodríguez, Y. R.; Rodríguez, M. T. Consumo de antibióticos en dos servicios hospitalários. *Revista Electrónica Medimay*, 27 (2020), p. 473-480.

Bahramian, A.; Dionysiou, D. D. Photocatalytic Assessment of Selective Distribution of Product Arising from Methanol Oxidation on Platinum-deposited TiO₂ Mesoporous Layer in a Fixed-film UV Reactor. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 403 (2020), p. 112-868.

Banifatemi, S.S.; Davar, F.; Aghabarari, B.; Segura, J. A.; Alonso, F. J.; Ghoreishi, S. M. Green synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles using olive leaf extract and characterization of their magnetic properties. *Ceramics International*, 47 (2021), p. 19198-19204.

Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), p. 373 – 380.

Basilio, S. K. T.; Leal, E.; Nascimento, A. C. C.; Silva, M. R.; Costa, A.C.F.M. Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Estruturais, Morfológicas, Magnéticas e Eletromagnéticas da Ferrita Espinélio Ni-Zn. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 14 (2019), p. 146-151.

Batista, A. P.; Marchetti, G. C.; Reis, S. L. M.; Assumpção, J.; Junior, I. L. C.; Colacite, J. Evaluation of the presence of ciprofloxacin, sulfamethoxazole and caffeine in sewage water from Foz do Iguaçu and Matelândia – PR. *Brazilian Journal of Development*, 7 (2021), p. 21374-21385.

Bayantong, A. R. B.; Shih, Y-J.; Ong, D. C.; Abarca, R. R. M.; Dong, C-D.; Luna, M. D. G. Adsorptive removal of dye in wastewater by metal ferrite-enabled graphene oxide nanocomposites. *Chemosphere*, 274 (2021), p. 129518.

Behera, A. K.; Shadangi, K. P.; Sarangi, P. K. Synthesis of dye-sensitized TiO₂/Ag doped nanocomposites using UV photoreduction process for phenol degradation: A comparative study. *environment pollution* 312 (2022), 120019.

Behere, K.; Yoon, S. n-Layer BET adsorption isotherm modeling for multimeric Protein A ligand and its lifetime determination. *Journal of Chromatography B*, 1162 (2021), p. 122434.

Belekbir, S.; El Azzouzi, M.; El Hamidi, A.; Rodríguez-Lorenzo, L.; Santaballa, J. A.; Canle, M. Improved Photocatalyzed Degradation of Phenol, as a Model Pollutant, over Metal-Impregnated Nanosized TiO₂. *Nanomaterials*, 10 (2020), p. 996.

Bera, P.; Lakshmi, R. V.; Prakash, B. H.; Tiwari, K.; Shukla, A.; Kundu, A. K.; Biswas, K.; Barshilia, H. C. Solution combustion synthesis, characterization, magnetic, and dielectric properties of CoFe₂O₄ and Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ (M = Mn, Ni, and Zn). *Phys.Chem.Chem.Phys.*,22 (2020), p. 20087.

Bhatti, D. T.; Parikh, S. P. Solar Light Induced Photocatalysis for Treatment of High COD Pharmaceutical Effluent with Recyclable Ag-Fe Codoped TiO₂: Kinetics of COD Removal. *Curr. World Environ.*, 15 (2020), p. 137-150.

Bijlsma, L.; Pitarch, E.; Fonseca, E.; Ibáñez, M.; Botero, A. M.; Pastor, J. C. L.; Hernández, F. Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021), p. 105-548.

Bonet, S. R.; Arias, T. L.; Villalba, J. B. Determinación de di(2-etilhexil) adipato en aguas del lago Ypacarai por microextracción líquido-líquido dispersiva. *Reportes científicos de la FACEN*, 11 (2020), p. 48-55.

Bono, N.; Ponti, F.; Punta, C.; Candiani, G. Effect of UV Irradiation and TiO₂-Photocatalysis on Airborne Bacteria and Viruses: Na Overview. *Materials*, 14 (2021), p.1075.

Brião, G. V.; Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A.; Chu, K. H.; Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. *Colloid and Interface Science Communications*, 46 (2022), p.100557.

Brunauerl, S.; Deming, L. S.; Eming, W. E.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Soc. Am. Quím.*, 62 (1940), p. 1723–1732.

Cai, C.; Duan, X.; Xie, X.; Kang, S.; Liao, C.; Dong, J.; Liu, Y.; Xiang, S.; Dionysiou, D. D. Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using CoFe_2O_4 catalyst in water. *Journal of Hazardous Materials* 410 (2021), p. 124 – 604.

Cai, J.; Zhang, A.; Tao, H.; Li, R.; Han, J.; Huang, M. Ni-doped hybrids of TiO_2 and Ti_3C_2 MXene two-dimensional for enhanced photocatalytic performance. *Physica E: Low Dimension Systems and Nanostructures*, 145 (2023), 115476.

Câmara, A. B. F. Remoção de Contaminantes da Indústria do Petróleo por Adsorção com Paligorsquita – Uma Avaliação Cinética e Termodinâmica. 2019. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Petróleo), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.

Cao, X.; Tao, J.; Xiao, X.; Nan, J.; Hydrothermal-assisted synthesis of the multi-element-doped TiO_2 micro/nanostructures and their photocatalytic reactivity for the degradation of tetracycline hydrochloride under the visible light irradiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 364 (2018), p. 202–207.

Cartaxo, A. S. B.; Albuquerque, M. V. C.; Silva, M. C. C. P.; Rodrigues, R. M. M.; Ramos, R. O.; Sátiro, J. R.; Lopes, W. S. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. *Brazilian Journal of Development*, 6 (2020), p. 61814-61827.

Carvalho, A. C. C.; Silva, B. F.; Machado, A. A.; Santarossa, M. A. S.; Paganini, W. S. ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. *Eng Sanit Ambient*, 27 (2022), p. 845-852.

Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; Santana, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Quim. Nova*, 9 (2009), p. 2423-2428.

Cha, G.; Mazare, A.; Hwang, I.; Denisov, N.; Will, J.; Yokosawa, T.; Badura, Z.; Zoppellaro, G.; Tesler, A. B. Spiecker, E.; Schmuki, P. An easy “dark” deposition approach for single-atom Pt trapping in faceted TiO₂ anatase nanoflakes and use in photocatalytic generation of H₂. *Electrochimica Acta*, 412 (2022), 140129.

Chafyq, H.; Legrouri, K.; Aghrouch, M.; Oumam, M.; Mansouri, S.; Khouya, H.; Hannache, H. Adsorption of ciprofloxacin antibiotic on materials prepared from Moroccan oil shales. *Chemical Physics Letters*, 778 (2021), p. 138707.

Chamanehpour, E.; Hossein, M.; Sayadi, M.; Hajiani, M. Metal-organic structure coordinated with gC₃N₄ and metal ions to enhance photocatalytic production of H₂ under sunlight *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434 (2023), 114221.

Chang M-J.; Cui, W-N.; Wang, H.; Liu, J.; Li, H-L.; Du, H-L.; Peng, L-G. Recoverable magnetic CoFe₂O₄/BiOI nanofibers for efficient visible light photocatalysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562 (2019), p. 127-135.

Chávez-Bravo, E.; Cordero-Arellano, C. C.; Alonso-Calderón, A. IA.; Rivera, A. Enteropathogenic *Escherichia coli* in a treated effluent from Puebla City-Mexico, resistant to antibiotics and heavy metals. *GSC Advanced Research and Reviews*, 03(2020), p. 069–078.

Chawhan, S. S.; Barai, D. P.; Bhanvase, B. A. Investigation on thermophysical properties, convective heat transfer and performance evaluation of ultrasonically synthesized Ag-doped TiO₂ hybrid nanoparticles based highly

stable nanofluid in a minichannel. *Thermal Science and Engineering Progress*, 25 (2021), p. 100928.

Chelli, V. R.; Chakraborty, S.; Golder, A. K. Ag-doping on TiO₂ using plant-based glycosidic compounds for high photonic efficiency degradative oxidation under visible light. *Jornal de Líquidos Moleculares*, 271 (2018), p. 380-388.

Chemaxon. Calculadoras e Preditores: Cálculos físico-químicos de alta qualidade e previsões para descoberta de medicamentos. Acesso 05/06/2022. <https://chemaxon.com/products/calculators-and-predictors#pka>

Chemp, G. M.; Jurado, L. V. A.; Mendes, M. F. Evaluation of the behavior of equilibrium isothermes in adsorption processes using different biomasses. *Brazilian Journal of Development*, 7 (2021), p. 7798-7820.

Chen, M.; Yao, J.; Huang, Y.; Gong, H.; Chu, W. Enhanced Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin over Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃ Heterojunctions: Efficiency, Kinetics, Pathways, Mechanisms and Toxicity Evaluation, *Revista de Engenharia Química*, 334 (2018), p. 453-461.

Chen, Y.; Li, F.; Chen, H.; Huang, Y.; Guo, D.; Li, S. Synergistic effect of dielectric barrier discharge plasma and Ho-TiO₂/rGO catalytic honeycomb ceramic plate for removal of quinolone antibiotics in aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 281 (2021), p. 118723.

Cheng, J.; Wang, K.; Yu, J.; Yu, Z.; Yu, X.; Zhang, Z.; Distribution and fate modeling of 4-nonylphenol, 4-*t*-octylphenol, and bisphenol A in the Yong River of China. *Chemosphere* 195 (2018), p. 594-605.

Cheng, J.; Lu, T.; Huang, S.; Li, G.; Wang, J.; Kong, F.; Cheng, Q.; Zhang, Y.; Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries as the dopant of TiO₂ photocatalysts for boosting ciprofloxacin degradation. *Journal of Cleaner Production*, 316 (2021), p. 128279.

Cheng, C.; Steinman, A. D.; Zhang, k.; Lin, Q.; Xue, Q.; Wang, X.; Xie, L. Avaliação de risco e identificação de fatores que influenciam as concentrações históricas de microcistina no Lago Taihu, China. *Revista de Ciências Ambientais*, 127 (2023), p. 1-14.

Chonova, T.; Labanowski, J.; Cournoyer, B.; River biofilm community changes related to pharmaceutical loads emitted by a wastewater treatment plant. *Environ Sci Pollut Res*, 25 (2018), p. 9254–9264.

Chu, Y-M.; Javed, H. M. A.; Awais, M.; Khan, M. I.; Shafqat, S.; Khan, F. S.; Mustafa, M. S.; Ahmed, D.; Khan, S. U.; Khalil, R. M. A. Photocatalytic Pretreatment of Commercial Lignin Using TiO₂-ZnO Nanocomposite-Derived Advanced Oxidation Processes for Methane Production Synergy in Lab Scale Continuous Reactors. *Catalysts*, 11 (2021), p. 54.

Cipagauta-Díaz, S.; Estrella-González, A.; Gómez, R. Heterojunction formation on InVO₄/N-TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity for reduction of 4-NP. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89 (2019), p. 201–211.

Coromelci, C.; Neamtu, M.; Ignat, M.; Samoila, P.; Zaltario, M. F.; Palamaru, M. Ultrasound-assisted synthesis of heterostructured systems of TiO₂/ZnFe₂O₄ and TiO₂/ZnFe_{1.98}La_{0.02}O₄ as tunable photocatalysts for efficient removal of organic pollutants. *International Ceramics*, 48 (2022), p. 4829-4840.

Costa, A. C. F. M.; Vilar, M. A.; Lira, H. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, 52 (2006), p. 255-259.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Brasil. Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. *Revista de Propriedades Industrial – RPI*, BR 10 2012 002181-3, 2012.

Costa, T. M. S.; Lima, M. S.; Filho, J. F. C.; Silva, L. J.; Santos, R. S.; Luz Jr, G. E. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag₃PO₄/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 364 (2018), p. 461–471.

Costa, L. N.; Nobre, F. X.; de Oliveira, L. A.; de Matos, J. M. E. Photodegradation of ciprofloxacin using TiO₂/SnO₂ nanostructures, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and amp. Management* 16 (2021), p. 100 – 466.

Costa, M. E. L.; Carvalho, D. J.; Garnierb, J.; Koidea, S.; Qualidade das Águas Urbanas no Córrego Vicente Pires – Distrito Federal. *Gesta*, 9 (2021a), p. 47-68.

Cruz, A. A.; Hernández, J. R. L.; Flores, O. Á. Agua subterránea en Norteamérica, un caso de estudio: riesgo de contaminación y uso de los manantiales en San Simón Almolongas, Oaxaca, México. *NorteAmérica*, 17 (2022), p. 347-371.

Dantas, J.; Silva, A, S. A.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. Síntese, caracterização dos espinélios NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄ e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.7.3 (2012), p. 174-179.

Dantas, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ na produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Cmpina Grande, 2016.

Demeiry, M. E.; Ali, A.; Abouleil, Y.; Shimizud, Y.; Masujim, T.; Salame, R. A.; Hadade, G.; Emara, S.; Quantification and targeted detection of ciprofloxacin in dosage form and human urine by direct injection nano-electrospray ionization multi-stage mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 153 (2020), p. 104-534.

Deng, Y.; Tang, L.; Feng, C.; Zeng, G.; Wang, J.; Zhou, Y.; Liu, Y.; Peng, B.; Feng, H. Construction of plasmonic Ag modified phosphorous-doped ultrathin g-C₃N₄ nanosheets/BiVO₄ photocatalyst with enhanced visible-near-infrared response ability for ciprofloxacin degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 344 (2018), p. 758–769.

Deng, J.; Xu, M.; Feng, S.; Qiu, C.; Li, X.; Li, J. Iron-doped ordered mesoporous Co₃O₄ activation of peroxymonosulfate for ciprofloxacin degradation: Performance, mechanism and degradation pathway. *Science of the Total Environment*, 658 (2019), p. 343–356.

Deshmukh, S. P.; Koli, V. B.; Dhodamani, A. G.; Patil, S. M.; Ghodake, V. S.; Delekar, S. D. Ultrasonochemically Modified Ag@TiO₂ Nanocomposites as Potent Antibacterial Agent in the Paint Formulation for Surface Disinfection. *ChemistrySelect*, 6 (2021), p. 113 –122.

Dey, D.; Halder, N.; Misra, K. P.; Chattopadhyay, S.; Jain, S. K.; Bera, P.; Kumar, N.; Mukhopadhyay, A. K. Systematic study on the effect of Ag doping in shaping the magnetic properties of sol-gel derived TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International*, 46 (2020), p. 27832–27848.

Dippong, T.; Toloman, D.; Levei, E-A.; Cadar, O.; Mesaros, A. A possible formation mechanism and photocatalytic properties of CoFe₂O₄/PVA-SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 666 (2018), p. 103–115.

Djokić, V. R.; Marinković, A. D.; Petrović, R. D.; Ersen, O.; Zafeiratos, S.; Mitrić, M.; Ophus, C.; Radmilović, V. R.; Janačković, D. T. Highly Active Rutile TiO₂ Nanocrystalline Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020), p. 33058–33068.

Dodgen, L. K. et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. *Science of the Total Environment*, 578 (2017), p. 281-289.

Dong, S.; Cui, L.; Zhang, W.; Xia, L.; Zhou, S.; Russell, C. K.; Fan, M.; Feng, J.; Sun, J. Doubleshelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 384 (2020), p. 123-279.

Dorraj, M.; Goh, B. T.; Sairi, N. A.; Woi, P. M.; Basirun, W. J. Improved visible-light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Copper and Iodine. *Applied Surface Science*, 439 (2018), p. 999-1009.

Du, Y-e.; Li, W.; Bai, Y.; Huangfu, Z.; Wang, W.; Chai, R.; Chen, C.; Yang, X.; Feng, Q. Facile synthesis of TiO₂/Ag₃PO₄ composites with co-exposed high-energy facets for eficiente photodegradation of rhodamine B solution under visible light irradiation. *The Royal Society of Chemistry*, 10 (2020), p. 24555–24569.

Du, J.; Ma, S.; Yan, Y.; Li, K.; Zhao, F.; Zhou, J. Corn-silk-templated synthesis of TiO₂ nanotube arrays with Ag₃PO₄ nanoparticles for efficient oxidation of organic pollutants and pathogenic bacteria under solar light. *Colloids and Surfaces A*, 572 (2019), p. 237–249.

Du, J.; Zhao, H.; Wang, Y.; Xie, H.; Zhu, M.; Chen, J. Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 177 (2019a), p. 117-123.

Duan, F.; Liu, C.; liu, X.; Wang, L.; Zhang, S.; Liu, X. TiO₂ immobilized on polyarylene ether nitrile/Fe³⁺ complex for efficient adsorption and photocatalytic degradation towards methylene blue. *Journal of Alloys and Compounds*, 875 (2020), p. 159951.

Dursun, S.; Akyildiz, H.. Kalem, V. Production of nanoparticle heterostructures of CuCoO₂/SnO₂ nanofibers for visible light photocatalytic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434 (2023), 114233.

Dinh, Q. T.; Moreau-Guigon, E.; Labadie, P.; Alliot, F.; Teil, M.-J.; Blanchard, M.; Chevreuil, M. Occurrence of antibiotics in rural catchments. *Chemosphere*, 168 (2017), p. 483-490.

Elessawy, N. A.; Elnouby, M.; Gouda, M. H.; Hamad, H. A.; Taha, N. A.; Gouda, M.; Eldin, M. S. M. Ciprofloxacin removal using magnetic fullerene nanocomposite obtained from sustainable PET bottle wastes: Adsorption process optimization, kinetics, isotherm, regeneration and recycling studies. *Chemosphere*, 239 (2020), p. 124728.

Elwakeel, K. Z.; Elgarahy, A. M.; Khan, Z. A.; Almughamisia, M. S.; Al-Bogamia, A. S. Perspectives regarding metal/mineral-incorporating materials for water purification: with special focus on Cr(VI) removal. *Materials Advances Mater. Adv.*, 1 (2020), p. 1546—1574.

Fang, L.; Miao, Y.; Wei, D.; Zhang, Y.; Zhou Y. Efficient removal of norfloxacin in water using magnetic molecularly imprinted polymer. *Chemosphere*, 262 (2021), p.128032.

Fan, H.; Ma, Y.; Wan, J.; Wang, Y.; Li, Z.; Chen, Y. Adsorption properties and mechanisms of novel biomaterials from banyan aerial roots via simple modification for ciprofloxacin removal. *Science of the Total Environment*, 708 (2019), p. 134630.

Feng, X.; Gu, L.; Wang, N.; Pu, Q.; Liu, G. Mesoporous carbon spheres wrapped in nano-TiO₂ co-doped with Fe/N for synergistically enhanced adsorption and photocatalysis. *Journal of Materials Science and Technology*, 135 (2023), p. 54-64.

Foroutan, R.; Mohammadi, R.; Khanloo, F. M.; Sahebi, S.; Ramavandi, B.; Kumar, P. S.; Vardhan, K. H. Performance of montmorillonite/graphene oxide/CoFe₂O₄ as a magnetic and recyclable nanocomposite for cleaning methyl violet dye-laden wastewater. *Advanced Powder Technology*, 31 (2020), p. 3993–4004.

Freire, J. M. A.; Matos, M. A. F.; Abreu, Dieric, S.; Becker, H.; Diógenes, Izaura C. N.; Valentini, A.; Longhinotti, E. Nitrate photocatalytic reduction on TiO₂: Metal loaded, synthesis and anions effect. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020), p. 103-844.

Fu, C.; Xu, B.; Chen, H.; Zhao, X.; Li, G.; Zheng, Y.; Qiu, W.; Zheng, C.; Duan, L.; Wang, W. Occurrence and distribution of antibiotics in groundwater, surface water and sediments in Xiong'an New Area, China, and their relationship to antibiotic resistance genes. *Total Environmental Science*, 807 (2022), 151011.

Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238 (1972), p. 37-38.

Fukui, M.; Tanaka, A.; Kominami, H. Deoxygenation of Pyridine N-Oxides in Water at Room Temperature Using TiO₂ Photocatalyst and Oxalic Acid as a Clean Hydrogen Source. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59 (2020), p. 11412–11418.

Fuziki, M. E. K.; Brackmann, R.; Dias, D. T.; Tusset, A. M.; Specchia, S.; Lenzi, G. G. Effects of synthesis parameters on the properties and photocatalytic activity of the magnetic catalyst TiO₂/CoFe₂O₄ applied to selenium photoreduction. *Journal of Water Process Engineering*, 42 (2021), p. 102163.

Gaikwad, P. N.; Hankarea, P. P.; Wandrea, T. M.; Garadkara, K. M.; Sasikalab, R. Photocatalytic performance of magnetically separable Fe, N co-doped TiO₂-cobalt ferrite nanocomposite. *Materials Science and Engineering B*, 205 (2016), p. 40–45.

Gallagher, M. T.; Reisinger, A. J. Effects of ciprofloxacin on metabolic activity and algal biomass of urban stream biofilms. *Science of the Total Environment*, 706 (2020), p. 135-728.

Gallego-Rios, S. E.; Peñuela, G. A. Evaluation of ibuprofen and diclofenac in the main rivers of Colombia and striped catfish *Pseudoplatystoma magdaleniatum*. *Environ Monit Assess*, (2021), p. 193-210.

Gamoñ, F.; Banach-Wiśniewska, A.; Poprawa, I.; Cema, G.; Ziemińska-Buczyńska, A. Insight sobre a resposta microbiana e genética da biomassa anammox a concentrações amplas de diferentes antibióticos: vinculando desempenho e mecanismo. *Revista de Engenharia Química*, 451 (2023), 138546.

Gan, Y.; Wei, Y.; Xiong, J.; Cheng, G. Impact of post-processing modes of precursor on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous TiO₂ nanocrystallite aggregates towards ciprofloxacin removal. *Chemical Engineering Journal*, 349 (2018), p. 1–16.

Gan, Y.; Zhang, M.; Xiong, J.; Zhu, J.; Li, W.; Zhang, C.; Cheng, G. Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO₂ hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96 (2019), p. 229–242.

Gao, Z.; Li, Z.; Zhao, C.; Li, T.; Lu, Y.; Canção, Y-Y. Construction of matrices of TiO₂ nanotubes coated with bicomponent CoNi nanosheets for photocatalysis-assisted poisoning tolerance for the methanol oxidation reaction. *Catalysis Today*, 403 (2022), p. 28-38.

García, A. C. E.; Medina, J. A. A. Contaminantes emergentes en el agua: causas y efectos. *Impluvium*, publicación digital de la Red des Agua UNAM, n°17 (2021).

García-Serrano, J.; Gómez-Hernández, E.; Ocampo-Fernández, M.; Pal, U. Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO₂ nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009), p. 1097– 5271105.

Gnanasekaran, L.; Pachaiappan, R.; Kumar, P.S.; Hoang, T.K.A.; Rajendran,

S.; Durgalakshmi, D.; Soto-Moscoso, M.; Cornejo-Ponce, L.; Gracia, F. Visible light driven exotic p (CuO) - n (TiO₂) heterojunction for the photodegradation of 4-chlorophenol and antibacterial activity. *Environmental Pollution*, 287 (2021), p.117304.

Gong, H.; Chu, W. Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe₂O₄/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 314 (2016), p. 197–203.

Gonçalves, M. V. P.; Cruz, M. J. M.; Santos, R. A.; Alencar, C. M. M.; Porciúncula, D. C. L.; Ramos Junior, A. B. S. Comportamento sazonal dos níveis do fluoreto nas águas subterrâneas (2010 a 2012) e riscos à saúde bucal em Serra do Ramalho, Bahia (BR). *Revista Concilium*, 22 (2022), p. 44-63.

Gonçalves, J. M.; Beckmann, C.; Bebianno, M. J. Evaluating the effects of the cytostatic drug 5-Fluorouracil alone and a mixture of emerging contaminants on the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Quimiosfera*, 305 (2022a), 135462.

González, M.; Viteri, F.; Villacís, L.; Escobar, J.; Araujo, L.; González, A.; Medina, G.; Araque, J. Andueza, F. Perfiles de Susceptibilidad a los Antibióticos en Cepas del Genero *Bacillus* Aisladas de Ambientes Acuáticos Extremos del Ecuador. *An. Real Acad. Farm.*, 87(2021), p. 27 – 34.

Gordillo-Delgado, F.; Zuluaga-Acosta, J.; Restrepo-Guerrero, G. Effect of the suspension of Ag-incorporated TiO₂ nanoparticles (Ag-TiO₂ NPs) on certain growth, physiology and phytotoxicity parameters in spinach seedlings. *PLoS ONE*, 15 (2020), p. 0244511.

Grabowska, E.; Marchelek, M.; Klimczuk, T.; Trykowski, G.; Zaleska-Medynska, A. Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423 (2016), p. 191-206.

Guo, F.; Huang, X.; Chen, Z.; Cao, L.; Cheng, X.; Chen, L.; Shi, W. Construction of $\text{Cu}_3\text{P-ZnSnO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ p-n-n heterojunction with multiple built-in electric fields for effectively boosting visible-light photocatalytic degradation of broad-spectrum antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 265 (2021), p. 118-477.

Guo, y.; Dong, S.; Zhou, D. Optimization of photocatalyst coating and operating conditions in a closely coupled photocatalysis and biodegradation reactor: Towards stable and efficient performance. *Environmental Research*, 204 (2022), 111971.

Guo, X.; Yu, Z.; Yin, D. Sex-dependent obesogenic effect of tetracycline in *Drosophila melanogaster* deteriorated by dysrhythmia. *Journal of Environmental Sciences*, 124 (2023), p. 472-480.

Hajipour, P.; Bahrami, A.; Mehr, M. Y.; Driel, W. D.; Zhang, G. Q. Facile synthesis of Ag Nanowire/ TiO_2 and Ag Nanowire/ TiO_2 /GO nanocomposites for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Preprints*, (2021).

Hameed, T. A.; Azab, A. A.; Ibrahim, R. S.; Rady, K. E. Optimization, structural, optical and magnetic properties of $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites. *International Ceramics*, 48 (2022), p. 20418-20425.

Hao, X.; Shao, Y.; Xiang, D.; Jin, Z. Photocatalytic overall water splitting hydrogen production over ZnCdS by spatially-separated WP and Co_3O_4 cocatalysts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 248 (2022), 111970.

Hashemi, S. M.; Hasani, S.; Ardakani, K. J.; Davar, F. The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 492 (2019), p. 165714.

Haw, C.; Chiu, W.; Rahman, S. A.; Khiew, P.; Radiman, S.; Shukor, R. A.; Hamid, M. A. A.; Ghazali, N. The design of new magnetic-photocatalyst nanocomposites (CoFe₂O₄-TiO₂) as smart nanomaterials for recyclable-photocatalysis applications. *New J. Chem.*, 40 (2016), p. 1124–1136.

Hazarika, J.; Ganguly, M.; Borgohain, G.; Sarma, S.; Bhuyan, P.; Mahanta, R.; Disruption of androgen receptor signaling by chlorpyrifos (CPF) and its environmental degradation products: a structural insight. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, (2021).

Henych, J.; Stastný, M.; Nemeckova, Z.; Mazanec, K.; Tolasz, J.; Kormunda, M.; Ederer, J.; Janos, P. Bifunctional TiO₂/CeO₂ reactive adsorbent/photocatalyst for degradation of bis-*p*-nitrophenyl phosphate and CWAs. *Chemical Engineering Journal*, 414 (2021), p. 128822.

Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*, 34 (1999), p. 451-465.

Hou, L.; Fu, Y.; Zhao, C.; Fan, L.; Hu, H.; Yin, S. Ciprofloxacin and enrofloxacin can cause reproductive toxicity via endocrine signaling pathways. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 244 (2022), 114049

Hou, D.; Mao, Q.; Ren, Y.; Luo, K. H. Atomic insights into carbon coating mechanisms on titania nanoparticles during flame synthesis. *Carbon*, 201 (2023), p. 189-199.

Huang, J.; Jing, H-x.; Li, N.; Li, L-x.; Jiao, W-z. Fabrication of magnetically recyclable SnO₂-TiO₂/CoFe₂O₄ hollow core-shell photocatalyst: Improving photocatalytic efficiency under visible light irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, 271 (2019), p. 103–109.

Huang, J.; Chen, W.; Yu, X.; Fu, X.; Zhu, Y.; Zhang, Y. Fabrication of a ternary BiOCl/CQDs/rGO photocatalyst: The roles of CQDs and rGO in adsorption-

photocatalytic removal of ciprofloxacin. *Colloids and Surfaces A*, 597 (2020), p.124758.

Huang, T.; Qiu, Z.; Hu, Z.; Lu, X. Novel method of preparing hierarchical porous CoFe_2O_4 by the citric acid-assisted sol-gel auto-combustion for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 35 (2021), p. 102286.

Hu, X.; Hu, X.; Peng, Q.; Zhou, L.; Tan, X.; Jiang, L.; Tang, C.; Wang, H.; Liu, S.; Wang, Y.; Ning, Z. Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO_2 . *Chemical Engineering Journal*, 380 (2020), p. 122-366.

Hu, Y.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Lin, T.; Zeng, G.; Zhang, S.; Wang, Y.; He, W.; Zhang, M.; Long, H. An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption. *Bioresource Technology*, 288 (2019), p.121511.

Ibhadon, A. O.; Fitzpatrick, P. Fotocatálise heterogênea: avanços e aplicações recentes. *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. Catalysts*, (2013), p. 1-29.

Ibrahim, I.; Kaltzoglou, A.; Athanasekou, C.; Katsaros, F.; Devlin, E.; Kontos, A. G.; Ioannidis, N.; Perraki, M.; Tsakiridis, P.; Sygellou, L.; Antoniadou, M.; Falaras, P. Magnetically separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposites for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium pollutant under UV and artificial solar light. *Chemical Engineering Journal*, 381 (2020), p. 122730.

Ibrahim, I.; Belessiotis, G. V.; Antoniadou, M.; Kaltzoglou, A.; Sakellis, E.; Katsaros, F.; Sygellou, L.; Arfanis, M. K.; Salama, T. M.; Falaras, P. Bifunctional $\text{TiO}_2/\text{gC}_3\text{N}_4$ nanocomposites decorated with silver for photocatalytic removal of water pollutants under UV and artificial sunlight. *Engineering Results*, 14 (2022), 100470.

Isac-Guțu, T.; Tutovan, E. Studiul cineticii oxidării unor antibiotice din clasa Fluorchinolonei în sistemul FQ-H₂O₂-UV. *Studia Universitatis Moldaviae*, 131 (2020), p.53-59.

Jacinto, M. J.; Ferreira, L. F.; Silva, V. C. Magnetic materials for photocatalytic applications - a review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96 (2020), p.1–14.

Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, 40 (1981), p. 71-79.

Jandi, M.; Mishra, S. B.; Nxumalo, E. N.; Mhlanga, S. D.; Mishra, A. K. Smart pathways for the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole drug using FPD co-doped TiO₂ nanocomposites. *Appl. Catal. B Environ.* 267 (2020), p. 118716.

Jang, D.; Yu, S.; Chung, K.; Yoo, J.; Mota, F. M.; Wang, J.; Ahn, D. J.; Kim, S.; Kim, D. H. Direct deposition of anatase TiO₂ on thermally unstable gold nanobipyramid: morphology conserved plasmonic nanohybrid for combined photothermal and photocatalytic cancer therapy. *Applied Materials Today*, 27 (2022), 101472.

Jastrzębska, A.M.; Karcz, J.; Letmanowski, R.; Zabost, D.; Ciecierska, E.; Siekierski, M.; Olszyna, A. Synthesis of RGO/TiO₂ nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements. *Journal of Alloys and Compounds*, 679 (2016), p. 470-484.

Jayalakshmi, R.; Jeyanthi, J. Dynamic modelling of Alginate - Cobalt ferrite nanocomposite for removal of binary dyes from textile effluente. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021), p.104924.

Ji, W.; Wang, X.; Ding, T.; Chakir, S.; Xu, Y.; Huang, X.; Wang, H. Electrospinning preparation of nylon-6@UiO-66-NH₂ fiber membrane for

selective adsorption, enhanced photocatalysis reduction of Cr(VI) in water. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 138973.

Jia, Z.; Li, T.; Zheng, Z.; Zhang, J.; Liu, J.; Li, R.; Wang, Y.; Zhang, X.; Wang, Y.; Fan, C. The BiOCl/diatomite composites for rapid photocatalytic degradation of ciprofloxacin: Efficiency, toxicity evaluation, mechanisms and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 380 (2020), p. 122422.

Judith, J. V.; Vasudevan, N. Synthesis of nanomaterial from industrial waste and its application in environmental pollutant remediation. *Environmental Engineering Research*, 27 (2022), p. 200672.

Kajitvichyanukul, P.; Nguyen, V-H.; Boonupara, T.; Thi, L-A. P.; Phan, L-A.; Watcharenwong, A.; Sumitsawan, S.; Udomkun, P. Challenges and effectiveness of nanotechnology-based photocatalysis for pesticide-contaminated water: a review. *Environmental Research*, 212 (2022), 113336.

Kalita, P.; Boruah, P. J.; Khanikar, R. R.; Bailung, H. Fast plasma-induced crystallization and surface etching of amorphous $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ to enhance adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434 (2023), 114251.

Kanakaraju, D.; Kutiang, F. D.; Lim, Y. C.; Goh, P. S. Recent progress of Ag/TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: doping, codoping and functionalization of green materials. *Applied materials today*, 27 (2022), 101500.

Kato, S.-i.; Mashio, F. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin. *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.*, 67 (1964), p. 1136-1140.

Kaur, A.; Anderson, W. A.; Tanvir, S.; Kansal, S. K. Solar light active silver/iron oxide/zinc oxide heterostructure for photodegradation of ciprofloxacin, transformation products and antibacterial activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 557 (2019), p. 236–253.

Khan, S.; Naushad, M.; Govarathanan, M.; Iqbal, J.; Alfadul, S. M. Contaminantes emergentes de alta preocupação para o meio ambiente: tendências atuais e pesquisas futuras. *Pesquisa Ambiental*, 207 (2022), 112609.

Khan, G. R.; Malik, S. I. Ag-enriched TiO₂ nanocoating applied for self-cleaning/self-sterilization/self-disinfection of glass surfaces. *Chemistry and Physics of Materials*, 282 (2022), 125803.

Khizar, S.; Ahmad, N. M.; Ahmed, N.; Manzoor, S.; Hamayun, M. A.; Naseer, N.; Tenório, M. K. L.; Lebaz, N.; Elaissari, A. Aminodextran Coated CoFe₂O₄ Nanoparticles for Combined Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia. *Nanomaterials*, 10 (2020), p. 2182.

Kim, S. A.; Hussain, K.; Abbas, M. A.; Bang, J. H. Solid state phase transformation of rutile into high temperature anatase in TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 315 (2022), 123510.

Klein, E. Y. et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115 (2018), p. 3463-3470.

Klung, H.; Alexander, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.

Koerich, P.; Gilson, I. K.; Vieira, M. G.; Barbosa, S. C.; Silva, M. R. V.; Primel, E. G.; Radunz, A. L.; Cabrera, L. C.; Determinação de Contaminantes Emergentes no Rio Lontra (Salto Do Lontra – Paraná). *Biodiversidade*, 20 (2021), p. 106.

Koiki, B. A.; Orimolade, B. O.; Zwane, B. N.; Nkwachukwu, O. V.; Muzenda, C.; Nkosi, D.; Arotiba, O. A. The application of FTO-Cu₂O/Ag₃PO₄ heterojunction in the photoelectrochemical degradation of emerging pharmaceutical pollutant under visible light irradiation. *Chemosphere*, 266 (2021), p. 129-231.

Komaraiah, D.; Radha, E.; Sivakumar, J.; Ramana Reddy, M. V.; Sayanna R. Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films. *Optical Materials*, 108 (2020), p. 110401.

Kraupner, N.; Ebmeyer, S.; Bengtsson-Palmea, J.; Fick, J.; Kristiansson, E.; Flacha, C-F.; Larsson, D. G. J. Selective concentration for ciprofloxacin resistance in Escherichia coli grown in complex aquatic bacterial biofilms. *Environment International*, 116(2018), p. 255–268.

Kreft, S.; Wei, D.; Junge, H.; Beller, M. Recent advances on TiO₂-based photocatalytic CO₂ reduction. *EnergyChem*, 2 (2020), p. 100044.

Krishna, S.; Sathishkumar, P.; Pugazhenthiran, N.; Guesh, K.; Mangalaraja, R. V.; Kumaran, S.; Gracia-Pinilla, M. A.; Anandanh, S. Heterogeneous sonocatalytic activation of peroxomonosulphate in the presence of CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the degradation of Acid Blue in an aqueous environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020), p. 104024.

Kumar, A.; Sharma, G.; Naushad, Um.; Ahamad, T.; Veses, R. C.; Stadler, F. J. Highly visible active Ag₂CrO₄/Ag/BiFeO₃@RGO nano-junction for photoreduction of CO₂ and photocatalytic removal of ciprofloxacin and bromate ions: The triggering effect of Ag and RGO. *Chemical Engineering Journal*, 370 (2019), p. 148–165.

Kumaravel, V.; Nair, K. M.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Kennedy, J. E.; Manning, H. G.; Whelan, B. J.; Leyland, N. S.; Pillai, S. C. Antimicrobial TiO₂ nanocomposite coatings for surfaces, dental and orthopaedic implants. *Chemical Engineering Journal* 416 (2021), p. 129071.

Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlingar Band*, 24 (1898), p.1-39.

Lai, C.; Zhang, M.; Li, B.; Huang, D.; Zeng, G.; Qin, L.; Liu, X.; Yi, H.; Cheng, M.; Li, L.; Chen, Z.; Chen, L. Fabrication of CuS/BiVO₄ (040) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight. *Chemical Engineering Journal*, 358 (2019), p. 891–902.

Lal, M.; Sharma, P.; Ram, C. Synthesis and photocatalytic potential of Nd-doped TiO₂ under UV irradiation and sunlight using a sol-gel ultrasound method. *Results in Materials*, 15 (2022), 100308.

Lalliansanga, Tiwari, D.; Tiwari, A.; Shukla, A.; Shim, M. J.; Lee, S-M. Facile synthesis and characterization of Ag(NP)/TiO₂ nanocomposite: Photocatalytic efficiency of catalyst for oxidative removal of Alizarin Yellow. *Catalysis Today*, (2020)

Langhammer, D.; Kullgren, J.; Österlund, L. Photoinduced Adsorption and Oxidation of SO₂ on Anatase TiO₂(101). *J. Am. Chem. Soc.*, 142 (2020), p. 21767–21774.

Leal, E.; Dantas, J.; Santos, P. T. A.; Bicalho, S. M. C. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Silva, M. R.; Costa, A. C. F. M. Effect of the surface treatment on the structural, morphological, magnetic and biological properties of MFe₂O₄ iron spinels (M=Cu, Ni, Co, Mn and Fe). *Applied Surface Science*, 455 (2018), p. 635–645.

Leal, E.; Dantas, J.; Oliveira, P.L.; Conrado, L.S.; Costa, A.C.F.M. Avaliação da formação do híbrido NiFe₂O₄@SiO₂ e sua performance na imobilização da GOx. *Revista Matéria*, 23 (2018), e-11948.

Le, T-H.; Ng, C.; Tran, N. H.; Chen, H.; Yew-Hoong, G. K. Removal of antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in municipal wastewater by membrane bioreactor systems. *Water Research* 145 (2018), p. 498-508.

Li, C.; Sun, Z.; Song, A.; Dong, X.; Zheng, S.; Dionysiou, D. D. Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO₂/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236 (2018), p. 76–87.

Li, X.; Qian, J.; Xu, J.; Sun, Y.; Liu, L. Synthesis and electrical properties of antimony-doped tin oxide-coated TiO₂ by polymeric precursor method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 98 (2019), p. 70–76.

Li, M.; Song, C.; Wu, Y.; Wang, M.; Pan, Z.; Sun, Y.; Meng, L.; Han, S.; Xu, L.; Gan, L. Novel Z-scheme visible-light photocatalyst based on CoFe₂O₄/BiOBr/Graphene composites for organic dye degradation and Cr(VI) reduction. *Applied Surface Science*, 478 (2019a), p. 744–753.

Li, L.; Zheng, X.; Chi, Y.; Wang, Y.; Sun, X.; Yue, Q.; Gao, B.; Xu, S. Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal, *Journal of Hazardous Materials*, 383 (2020), p. 121211.

Li, B.; Cui, L.; Lei, Q.; Chengcheng, C.; Mingming, Z.; Shiyu, L.; Xigui, L.; Huan, Y.; Jiangfan, H.; Ling, L.; Minfang, L.; Liang, C. Anchoring single-unit-cell defect-rich bismuth molybdate layers on ultrathin carbon nitride nanosheet with boosted charge transfer for efficient photocatalytic ciprofloxacin degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 560 (2020a), p. 701-713.

Li, Y.; Yunzhi, F.; Mingshan, Z.; Green synthesis of 3D tripyramid TiO₂ architectures with assistance of aloe extracts for highly efficient photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 260 (2020b), p. 118149.

Li, X.; Chen, Y.; Tao, Y.; Shen, L.; Xu, Z.; Bian, Z.; Li, H. Challenges of photocatalysis and its coping strategies. *Chem Catalysis*, 2 (2022), p. 1315-1345.

Li, Q.; Ren, J.; Hao, Y-j.; Li, Y-l.; Wang, X-j.; Liu, Y.; Su, R.; Li, F-t. Insight into reactive species-dependent photocatalytic mineralization and deactivation pathways of toluene through modification of hydroxyl groups and oxygen vacancies in BiOCl. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317 (2022a), 121761.

Li, J.; Jin, Z.; Zhang, Y.; Liu, D.; Ma, A.; Sun, Y.; Li, X.; Cai, Q.; Gui, J. Ag-induced TiO_{2-x} anatase-rutile heterojunction, facilitating the separation of photogenerated carriers in visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*. 909 (2022b), 164815.

Li, X.; Wang, Y.; Qian, C.; Zheng, Z.; Shi, Y.; Cui, J.; Cai, Y. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in urban surface water of Shijiazhuang, China: Occurrence, distribution, sources and ecological risks. *Journal of Environmental Sciences*, 125 (2023), p. 185–193.

Li, H.; Tan, L.; Zhang, C.; Wei, X.; Wang, Q.; Li, Q.; Zheng, X.; Xu, Y. Spatial distribution of bacterial resistance to antibiotics in the rural sanitation system in China and its potential link to disease incidence. *Journal of Environmental Sciences*, 127 (2023a), p. 361-374.

Lian, P.; Qin, A.; Liao, L.; Zhang, K.; Progress on the nanoscale spherical TiO₂ photocatalysts: Mechanisms, synthesis and degradation applications. *Nano Select*, 2 (2021), p. 447–467.

Liang, J.; Wei, Y.; Yao, Y.; Zheng, X.; Shen, J.; He, G.; Chen, H. Constructing high-efficiency photocatalyst for degrading ciprofloxacin: Three-dimensional visible light driven graphene based NiAlFe LDH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 540 (2019), p. 237–246.

Liao, X.; Li, T-T.; Ren, H-T.; Mao, Z.; Zhang, X.; Lin, J-H.; Lou, C-W. Enhanced photocatalytic performance through the ferroelectric synergistic effect of p-n heterojunction BiFeO₃/TiO₂ under visible-light irradiation. *Ceramics International*, 47 (2021), p. 10786–10795.

Lin, Y-H.; Tseng, W. J.; Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}@\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ core-shell composite particles for dye adsorption and visible light photocatalysis. *International Ceramics*. 48 (2022), p. 13906-13913.

Ling, C.; Yue, C.; Yuan, R.; Qiu, J.; Liu, F-Q.; Zhu, J-J. Enhanced removal of sulfamethoxazole by a novel composite of TiO_2 nanocrystals in situ wrapped- Bi_2O_4 microrods under simulated solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 384 (2020), p. 123278.

Liu, Z.; Tian, J.; Zeng, D.; Yua, C.; Huang, W.; Yang, K.; Liu, X.; Liu, H. Binary-phase TiO_2 modified Bi_2MoO_6 crystal for effective removal of antibiotics under visible light illumination. *Materials Research Bulletin*, 112 (2019), p. 336–345.

Liu, X.; Zhang, Y.; Matsushima, S.; Hojo, H.; Einaga, H. Photocatalytic oxidation process for treatment of gas phase benzene using Ti_3^+ self-doped TiO_2 microsphere with sea urchin-like structure. *Chemical Engineering Journal*, 402 (2020), p. 126220.

Liu, C. M.; Gan, L.; Zhang, H. Y.; Dai, J. D.; Fang, D. Magnetism of Layered TiO_2 . *Journal of Physics: Conference Series*, 1622 (2020a), p. 012007.

Liu, L.; Mi, H.; Zhang, M.; Sun, F.; Zhan, R.; Zhao, H.; He, S.; Zhou, L. Efficient moxifloxacin degradation by CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles activated peroxymonosulfate: Kinetics, pathways and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 407 (2021), p. 127201.

Liu, C.; Chen, J.; Yang, Y.; Teng, Y.; Chen, H. Biogeography and diversity patterns of antibiotic resistomes in global lake sediments. *Journal of Environmental Sciences*, 127 (2023) p. 421-430.

Long, X.; Yang, S.; Qiu, X.; Ding, D.; Feng, C.; Chen, R.; Tan, J.; Wang, X.; Chen, N.; Lei, Q. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation using CoFe_2O_4 derived by hybrid cobalt-ion hexacyanoferrate nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 404 (2021), p. 127052.

Lourido, M.; Peluso, J.; Aronzon, C. M.; Lethal and sublethal effects of the emerging contaminant oxytetracycline on the embryo-larval development of *Rhinella arenarum*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 89 (2022), 103783.

Lu, S.; Lin, C.; Lei, K.; Wang, B.; Xin, M.; Gu, X.; Cao, Y.; Liu, X.; Ouyang, W.; He, M. Occurrence, spatiotemporal variation, and ecological risk of antibiotics in the water of the semi-enclosed urbanized Jiaozhou Bay in eastern China. *Water Research*, 184 (2020), 116187.

Luna-Sanguino, G.; Ruíz-Delgado, A.; Tolosana-Moranchel, A.; Pascual, L.; Malato, S.; Bahamonde, A.; Faraldos, M. Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO₂-rGO nanocomposites at pilot plant scale. *Science of the Total Environment*, 737 (2020), p. 140286.

Lyu, S.; Hao, H.; Li, X.; Lang, X. Cooperative TiO₂ photocatalysis with TEMPO and Nhydroxysuccinimide for blue light-driven selective aerobic oxidation of amines. *Chemosphere*, 262 (2021), p. 127873.

Machado, E. C.; Leal, C. D.; Coelho, B. L.; Chernicharo, C. A. L.; Araújo, J. C. Detecção e quantificação de bactérias resistentes aos antibióticos ampicilina e cloranfenicol em estações de tratamento de esgoto doméstico. *Eng. Sanit Ambient.*, 25 (2020), p. 847-857.

Machado, C. R. A.; Sousa, D. P. B.; Silva, G. C. S. A busca por soluções para a poluição hídrica: um estudo de caso sobre tratamento de efluentes. *Brazilian Journal of Development*, 8 (2022), p.14115-14122.

Machut, C.; Kania, N.; Léger, B.; Wyrwalski, F.; Noël, S.; Addad, A.; Monflier, E.; Ponchel, A. Fast Microwave Synthesis of Gold-Doped TiO₂ Assisted by Modified Cyclodextrins for Photocatalytic Degradation of Dye and Hydrogen Production. *Catalysts*, 10 (2020), p. 801.

Mahmood, A.; Shi, G.; Wang, Z.; Rao, Z.; Xiao, W.; Xie, X.; Sun, J. Carbon quantum dots-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of aromatic ring-containing mixed VOCs: Na experimental and DFT studies of adsorption and electronic structure of the interface. *Journal of Hazardous Materials*, 401 (2021), p. 123402.

Mahmoudian-Boroujerd, L.; Karimi-Jashni, A.; Nezamedin, H. S.; Paryan M. Optimization of rDNA degradation in recombinant Hepatitis B vaccine production plant wastewater using visible light excited Ag-doped TiO₂ nanophotocatalyst. *Process Safety and Environmental Protection*, 122 (2018), p. 328-338.

Malakootian, M.; Nasiri, A.; Asadipour, A.; Kargar, E. Facile and green synthesis of ZnFe₂O₄@CMC as a new magneticnanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. *Process Safety and Environmental Protection*, 129 (2019), p. 138–151.

Mali, H.; Shah, C.; Raghunandan, B.H.; Prajapati, A. S.; Patel, D. H.; Trivedi, U.; Subramanian, R. B. Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: pollution, toxicity, bioremediation progress and remaining challenges. *Journal of Environmental Sciences*, 127 (2023), p. 234-250.

Malinowska, I.; Ryżyńska, Z.; Mrotek, E.; Klimczuk, T.; Zielińska-Jurek, A. Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles: The Effect of Ionic Strength, Concentration, and Precursor Type on Morphology and Magnetic Properties. *Hindawi Journal of Nanomaterials*, (2020), p. 12.

Meidanchi, A. Cobalt ferrite nanoparticles supported on reduced graphene oxide sheets: optical, magnetic and magneto-antibacterial studies. *Nanotechnology*, 31 (2020), p. 445704.

Melo, A. C. C. A.; Jesus, R. A.; Olivera, A. C. M. Salazar-Banda, G. R. Andrade, H. M. C.; Yerga, R. M. N.; Fierro, J. L. G.; Bilal, M.; Iqbal, H. M. N.; Ferreira, L.

F. R.; Figueiredo, R. T. Effect of non-ionic surfactant on solvothermal synthesis of anatase TiO₂ nanoplates with high percentage of exposed facets and its role in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Environmental Research*, 214 (2022), 114094.

Mendes, L. B. P.; Monteiro, L. P. C.; Pontual, L. V. Avaliação da degradação fotocatalítica do metronidazol em solução aquosa utilizando espectrofotometria. *Brazilian Journal of Development*, 6 (2020), p.56821-56834.

Mendoza-Diaz, M-I.; Cure, J.; Rouhani, M. D.; Tan, K.; Patnaik, S-G.; Pech, D.; Quevedo-Lopez, M.; Hungria, T.; Rossi, C.; Estève, A. On the UV-Visible Light Synergetic Mechanisms in Au/TiO₂ Hybrid Model Nanostructures Achieving Photoreduction of Water. *J. Phys. Chem. C*, 124 (2020), p. 25421–25430.

Minatti, T. C. S. Nanocompósito Celulose Bacteriana e Hidroxiapatita para Remoção de Zinco de Efluentes Industriais. 2020. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. Universidade Federal de Santa Catarina. Joinville/SC.

Miranda, D. A.; Peaslee, G. F.; Zachritz, A. M.; Lamberti, G. A. A worldwide evaluation of trophic magnification of per-and polyfluoroalkyl substances in aquatic ecosystems. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 14 jan. 2022, p. on-line, 2022.

Mirzaei, R.; Yunesian, M.; Nasser, S.; Gholami, M.; Jalilzadeh, E.; Shoeibi, S.; Mesdaghinia, A. Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran. *Science of the Total Environment*, 619–620 (2018), p. 446–459.

Mmelesi, O. K.; Masunga, N.; Kuvarega, A.; Nkambule, T. T.; Mamba, B. B.; Kefeni, K. K. Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123 (2021), p. 105523.

Mohammed, A. A.; Al-Musawi, T. J.; Kareem, S. L.; Zarrabi, M.; Al-Maabreh, A. M. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2019), p. 4629-4643.

Molinari, R.; Limonti, C.; Lavorato, C.; Siciliano, A.; Argurio, P. Update of a pulp photocatalytic membrane reactor based on a vertical filter and an outer membrane and tests on the photodegradation of a model pollutant in water. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 138577.

Montagner, C. C.; Vidala, C.; Acayaba, R. D. Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas eo Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. *Quim. Nova*, 40 (2017), p. 1094-1110.

Montenegro-Ayo, R.; Morales-Gomero, J. C.; Alarcon, H.; Corzo, A.; Westerhoff, P.; Garcia-Segura, S. Photoelectrocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in a TiO₂ nanotube-coated disc flow reactor. *Chemosphere*, 268 (2021), p. 129320.

Morales-García, Á.; Valero, R.; Illas, F. Morphology of TiO₂ Nanoparticles as a Fingerprint for the Transient Absorption Spectra: Implications for Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 124 (2020), p. 11819–11824.

Moretto, V. T.; Bartley, P. S.; Ferreira, V. M.; Santos, C. S.; Silva, L. K.; Ponce-Terashima, R. A.; Blanton, R. E.; Reisa, M. G.; Barbosa, L. M. Microbial source tracking and antimicrobial resistance in one river system of a rural community in Bahia, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 82 (2022), p. 231-838.

Mou, Z.; Zhang, H.; Liu, Z.; Sun, J.; Zhu, M. Ultrathin BiOCl/nitrogen-doped graphene quantum dots composites with strong adsorption and effective photocatalytic activity for the degradation of antibiotic ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, 496 (2019), p. 143655.

Nadeem N.; Yaseen, M.; Rehan, Z. A.; Zahid, M.; Shakoor, R. A.; Jilani, A.; Iqbal, J.; Rasul, S.; Shahid, I. CoFe₂O₄ nanocomposites supported by coal fly ash: Fenton-like synergistic and photocatalytic degradation of methylene blue. *Environmental Research*, 206 (2022), 112280.

Nadella, R. K.; Panda, S. K.; Rao, B. M.; Prasad, K. P.; Raman, R. P.; Mothadaka, M. P. Antibiotic resistance of culturable heterotrophic bacteria isolated from shrimp (*Penaeus vannamei*) aquaculture ponds. *Marine Pollution Bulletin*, 172 (2021), p.112887.

Nasri, A.; Hannachi, A.; Allouche, M.; Barhoumi, B.; Saidi, I.; Dallali, M.; Halim Harrath, A.; Mansour, L.; Mahmoudi, E.; Beyrem, H.; Boufahja, F. Chronic ecotoxicity of ciprofloxacin exposure on taxonomic diversity of a meiobenthic nematode community in microcosm experiments, *Journal of King Saud University – Science*, 32 (2020) p. 1470-1475.

Nasiri, A.; Rajabi, S.; Hashemi, M. CoFe₂O₄@Methylcellulose/AC as a new, green, eco-friendly nanomagnetic adsorbent for removing Reactive Red 198 from aqueous solution. *Arabic Journal of Chemistry*, 15 (2022), 103745.

Nawaz, M.; Khan, A. A.; Hussain, A.; Jang, J.; Jung, H-Y.; Lee, D. S. Reduced graphene oxide TiO₂/sodium alginate 3-dimensional structure aerogel for enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 261 (2020), p. 127-702.

Ng, K. H. Adoption of TiO₂-photocatalysis for palm oil mill effluent (POME) treatment: Strengths, weaknesses, opportunities, threats (SWOT) and its practicality against traditional treatment in Malaysia. *Chemosphere*, 270 (2021), p. 129-378.

Nguyen, H. H.; Martinez-Oviedo, A.; Kim, T-H.; Joshi, B.; Quang, L. N. D.; Gyawali, G. Physicochemical properties and photocatalytic de-NO_x performance of TiO₂ nanostructures via microwave hydrothermal strategy. *Optical Materials*, 114 (2021), p. 110938

Nguyen, L. M.; Nguyen, N. T. T.; Nguyen, T. T. T.; Nguyen, D. H.; Nguyen, D. T. C.; Tran, T. V. Easy synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{Al})$ nanocomposite for rapid dye removal: adsorption, optimization and recyclability models. *Environmental Research*, 215 (2022), 114269.

Ningsih, L. A.; Yoshida, M.; Sakai, A.; Lin, K-Y. A.; Wu, K. C. W.; Catherine, H. N.; Ahamad, T.; Hu, C. Ag-modified $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sphere with core-shell structure for photo-assisted reduction of 4-nitrophenol. *Environmental Research*, 214 (2022), 113690.

Nisar, A.; Saeed, M.; Muneer, M.; Usman, M.; Khan, I. Synthesis and characterization of ZnO decorated reduced graphene oxide (ZnO-rGO) and evaluation of its photocatalytic activity toward photodegradation of methylene blue. *Environmental Science and Pollution Research*, (2021).

Nithya, N.; Bhoopathi, G.; Magesh, G.; Kumar, C. D. N. Neodymium doped TiO_2 nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 83 (2018), p. 70–82.

Niu, X.; Sun, L.; Zhang, X.; Sun, Y.; Wang, J. Fabrication and antibacterial properties of cefuroxime-loaded TiO_2 nanotubes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 104 (2020), p. 2947–2955.

Noël, T.; Zysman-Colman, E. The promise and pitfalls of photocatalysis for organic synthesis. *Chem catalysis*, 2 (2022), p. 468-476.

Oliveira, P. L.; Nanoestrutura Magnética $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Aplicada como Fotocatalisador na Degradação do Diuron Padrão por Fotocatálise. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Cmpina Grande*, 2017.

Oliveira, E. C.; Bento, R. T.; Correa, O. V.; Pillis, M. F. Visible-light photocatalytic activity and recyclability of N-doped TiO₂ films grown by MOCVD. *Cerâmica*, 66 (2020), p. 451-459.

Oliveira, P. L.; Lima, N. S.; Costa, A. C. F. de M.; Cavalcanti, E. B.; Conrado, L. de S. Obtaining TiO₂:CoFe₂O₄ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. *Ceramics International* 46 (2021), p. 9421-9435.

Oliveira, J. C.; Guillen, R. D. M.; Silva, D. S. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021 do ministério da saúde: o ponto de partida para enfrentamento aos contaminantes emergentes. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, 8(2022), p.30890-30901.

Omiddezyani, S.; Gharehkhani, S.; Yousefi-Asli, V.; Khazaei, I.; Ashjaee, M.; Nayebi, R.; Shemirani, F.; Houshfar, E. Experimental investigation on thermo-physical properties and heat transfer characteristics of green synthesized highly stable CoFe₂O₄/rGO nanofluid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610 (2021), p. 125923.

Ong, D. C.; Pingul-Ong, S. M. B.; Kan, C. C.; de Luna, M. D. G. Removal of nickel ions from aqueous solutions by manganese dioxide derived from groundwater treatment sludge. *J. Clean. Prod.*, 190 (2018), p. 443-451.

Onkani, S. P.; Diagboya, P. N.; Mtunzi, F. M.; Klink, M. J.; Olu-Owolabi, B. I.; Pakad, V. Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO₂, ZnO and ZnS photocatalysts. *Journal of Environmental Management*, 260 (2020), p. 110145.

Organização Mundial da Saúde. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption 2016 – 2018: Early implementation. Relatório, 2018.

Ozin, G. Accelerated photochemical engineering solutions for CO₂ photocatalysis for a sustainable future. *Matter*, 5 (2022), p. 2594-2614.

Padmanabhan, N. T.; Thomas, N.; Louis, J.; Mathew, D. T.; Ganguly, P.; John, H.; Pillai, S. C. Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere*, 271 (2021), p. 129-506.

Palanisamy, G.; Bhuvaneswari, K.; Chinnadurai, A.; Bharathi, G.; Pazhanivel, T. Magnetically recoverable multifunctional ZnS/Ag/CoFe₂O₄ nanocomposite for sunlight driven photocatalytic dye degradation and bactericidal application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 138 (2020), p. 109231.

Palza, H.; Delgado, K.; Govan, J. Novel magnetic CoFe₂O₄/layered double hydroxide nanocomposites for recoverable anionic adsorbents for water treatment. *Applied Clay Science*, 183 (2019), p. 105350.

Parrino, F.; Roda, G. C.; Loddo, V.; Palmisano, L. Green synthesis of bromine by TiO₂ heterogeneous photocatalysis and/or ozone: A kinetic study. *Journal of Catalysis*, 366 (2018), p. 167–175.

Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Álvarez-Conde, J.; Bedia, J.; García-Frutos, E. M.; Belver, C. Titanium dioxide grafted with azaindole for the photodegradation of pharmaceuticals under solar irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 629 (2023), p. 593-603.

Perumal, K.; Shanavas, S.; Ahamad, T.; Karthigeyan, A.; Murugakoothan, P. Construction of Ag₂CO₃/BiOBr/CdS ternary composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity on tetracycline molecule degradation. *Journal of Environmental Sciences*, 125 (2023), p. 47-60.

Phromma, S.; Wutikhun, T.; Kasamechonchung, P.; Sattayaporn, S.; Eksangsri, T.; Sapcharoenkun, C. Effects of Ag-modified TiO₂ on local structure investigated by XAFS and photocatalytic activity under visible light. *Materials Research Bulletin*, 148 (2022), 111668.

Pourgolmohammad, B.; Masoudpanah, S. M.; Aboutalebi, M. R. Synthesis of CoFe_2O_4 powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor. *Ceramics International*, 43 (2017), p. 3797-3803.

Qi, G.; Ren, H.; Fan, H.; Liu, Y. Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles based on high-gravity technology and application for the removal of lead. *Chemical Engineering Research and Design*, 147 (2019), p. 520–528.

Rabhi, S.; Mahtout, L.; Bououdina, M.; Khezami, L.; Belkacemi, H.; Kerrami, A.; Sakher, E. Tuning the photocatalytic activity of TiO_2 by Ag loading: Experimental and modelling studies for the degradation of amlodipine besylate drug. *Ceramics International*, 47 (2021), p. 21509-21521.

Radmansouri, M.; Bahmani, E.; Sarikhani, E.; Rahmani, K.; Sharifianjazi, F.; Irani, M. Doxorubicin hydrochloride - Loaded electrospun chitosan/cobalt ferrite/titanium oxide nanofibers for hyperthermic tumor cell treatment and controlled drug release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116 (2018), p. 378–384.

Rafieenia, R.; Sulonen, M.; Mahmoud, M.; El-Gohary, F.; Rossa, C. A. Integration of microbial electrochemical systems and photocatalysis for sustainable treatment of organic recalcitrant wastewaters: Main mechanisms, recent advances, and present prospects. *Science of The Total Environment*, 824 (2022), 153923.

Raghav, A.; Hongo, K.; Maezono, R.; Pand, E. Electronic structure and effective mass analysis of doped TiO_2 (anatase) systems using DFT+U. *Computer Science of Materials*, 214 (2022), 111714.

Raja, A.; Selvakumar, K.; Rajasekaran, P.; Arunpandian, M.; Ashokkumar, S.; Kaviyarasu, K.; Asath Bahadur, S.; Swaminathan, M. Visible active reduced graphene oxide loaded titania for photodecomposition of ciprofloxacin and its antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A*, 564 (2019), p. 23–30.

Raja, A.; Rajasekaran, P.; Selvakumar, K.; Arunpandian, M.; Kaviyarasu, K.; Bahadur, S. A.; Swaminathan, M. Visible active reduced graphene oxide-BiVO₄-ZnO ternary photocatalyst for efficient removal of ciprofloxacin. *Separation and Purification Technology*, 233 (2020), p. 115996.

Rahmani-Aliabadi, A.; Nezamzadeh-Ejehieh, A. A visible light FeS/Fe₂S₃/zeolite photocatalyst towards photodegradation of ciprofloxacin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357 (2018), p. 1–10.

Ramesh, A.; Nezamzadeh-Ejehieh, A. Nanoscale photocatalytic activity of ZnO-PbS for Allura Red AC in aqueous solution: Characterization and study of mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434 (2023), 114254.

Rao, R.; Zhang, X.; Sun, X.; Wang, M.; Ma, Y. Effects of Elemental Chemical State in NiFe₂O₄@TiO₂ on the Photocatalytic Performance. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci*, 35 (2020).

Rao, Z.; Lu, G.; Mahmood, A.; Shi, G.; Xie, X.; Sun, J. Deactivation and activation mechanism of TiO₂ and rGO/Er³⁺-TiO₂ during flowing gaseous VOCs photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284 (2021), p. 119813.

Reddy, P. V. G.; Reddy, B. R. P.; Reddy, M. V. K.; Reddy, K. R.; Shetti, N. P.; Saleh, T. A.; Aminabhavi, T. M. A review on multicomponent reactions catalysed by zero-dimensional/ one-dimensional titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials: Promising green methodologies in organic chemistry. *Journal of Environmental Management*, 279 (2021), p. 111603.

Reed, J. S. Principles of ceramics processing. New York: John Wiley & Sons, 1996. *Revista Globo Rural*. Nova moeda no campo, Ed. 299, 2010.

Ren, B.; Shen, W.; Li, L.; Wu, S.; Wang, W. 3D CoFe₂O₄ nanorod/flower-like MoS₂ nanosheet heterojunctions as recyclable visible light-driven

photocatalysts for the degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*, 447 (2018), p. 711–723.

Ren, Y.; Xing, S.; Wang, J.; Liang, Y.; Zhao, D.; Wang, H.; Wang, N.; Jiang, W.; Wu, S.; Liu, S.; Liu, C.; Ding, W.; Zhang, Z.; Pang, J. Dong, C. Photocatalyst and bactericide Ag–TiO₂ activated by dim light prepared by coprecipitation with doping and effective Ag deposition. *Optical Materials*, 124 (2022), 111993.

Renukadevi, S.; Jeyakumari, A. P. A one-pot microwave irradiation route to synthesis of CoFe₂O₄-g-C₃N₄ heterojunction catalysts for high visible light photocatalytic activity: Exploration of efficiency and stability. *Diamond & Related Materials*, 109 (2020).

Ribeiro, A. C. da S.; Martins, W. M. B. da S.; Silva, A. A.; Gales, A. C.; Rando, D. G. G.; Minarini, L. A. da R. Exposure to Sub-Inhibitory Ciprofloxacin and Nitrofurantoin Concentrations Increases recA Gene Expression in Uropathogenic *Escherichia coli*: The Role of RecA protein as a Drug Target. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 146 (2020), p. 1052-6815.

Ribeiro, E.; Plantard, G.; Goetz, V. TiO₂ grafted activated carbon elaboration by milling: Composition effect on sorption and photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 408 (2021), p. 113108.

Rietveld H. M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22 (1967), p. 151-152.

Rigoberto, C. A.; Nogales, J.; Apaza, T. N. Estudio de las propiedades moleculares y reactivas del antibiótico Ciprofloxacina a nivel de Teoría de Funcional de Densidad DFT B3LYP/6-31G*. *Revista Con-Ciencia*, 2 (2020), p. 21-28.

Riley, M. C.; Souza, A. S.; Jesus, T. B.; Santos, L. T. S. O. Análise da qualidade da água superficial das lagoas grande e salgada em Feira de

Santana-BA. Caderno Prudentino de Geografia, Presidente Prudente, 44 (2022), p. 162-193.

Rincon, G. J.; Motta, E. J. A fluidized-bed reactor for the photocatalytic mineralization of phenol on TiO₂-coated silica gel. Heliyon, 5 (2019), p.01966.

Rodríguez, H. P.; Sorto, N. L.; Raudales, A. B. Determinación de quinolonas en músculo de pollo mediante Cromatografía Líquida con detector de arreglo de diodos (LC-DAD) utilizando QuEChERS como técnica de tratamiento. Revista Ciencia y Tecnología, 25 (2020), p. 5-19.

Rodriguez, R. E. F.; Bolivar-Anillo, H.; Turcios, C. H.; Garcia, L. C.; Hernandez, M. S.; Abdellah, E.; Resistencia antibiótica: el papel del hombre, los animales y el medio ambiente. SaludUninorte 36 (2020a), p. 298-324.

Roslan, A. A.; Zaid, H. M.; Zaine, S. N. A.; Umar, M.; Guan, B. H. Characterization and nanofluid stability of CoFe₂O₄-APTES and CoFe₂O₄-PVA nanoparticles. Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences, 78, Issue 1 (2021), p. 79-87.

Routray, K. L.; Saha, S.; Behera, D. Green Synthesis Approach for Nano sized CoFe₂O₄ through Aloe Vera Mediated Sol-gel Auto Combustion Method for High Frequency Devices. Materials Chemistry and Physics, 224 (2018), p. 29-35.

Roy, N.; Kannabiran, K.; Mukherjee, A. Photocatalytic removal studies of antibiotics, ciprofloxacin and sulfamethoxazole by Fe₃O₄ -ZnO-Chitosan/Alginate nanocomposite in aqueous systems. Advanced powder technology, 33 (2022), 103691.

Rumman, G. A.; Al-Musawi, T. J.; Sillanpaa, M.; Balarak, D. Adsorption performance of an amine-functionalized MCM-41 mesoporous silica nanoparticle system for ciprofloxacin removal. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 16 (2021), p. 100536.

Safin, R.; Ghasemi, A.; Shoja-Razavi, R.; Ghasemi, E.; Sodaee, T.; Rietveld structurerefinement, cátions distribution and magnetic features of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and combustion methods *Ceramics International*, 42 (2016), p.6375–6382.

Sakti, S. C. W.; Laily, R. N.; Aliyah, S.; Indrasari, N.; Fahmi, M. Z.; Lee, H. V.; Akemoto, Y.; Tanaka, S. Re-collectable and recyclable epichlorohydrin-crosslinked humic acid with spinel cobalt ferrite core for simple magnetic removal of cationic triarylmethane dyes in polluted water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020), p. 104004.

Salazar-Villanueva, M. Morales-Juárez, L. R.; Sánchez, O. F.; López, A. C.; Tovar-Corona, A. Vázquez-Cuchillo, O. Produção de hidrogênio fotocatalítica aprimorada de divisão de água em nanoesferas de TiO_2 : Uma abordagem teórico-experimental. *Jornal de Fotoquímica e Fotobiologia A: Química*, 434 (2023), 114212.

Samal, K.; Mahapatra, S.; Ali, M. H. Pharmaceutical effluents as emerging contaminants (EC): treatment technologies, impact on the environment and human health. *Nexus Energy*, 6 (2022), 100076.

Samandra, S.; Johnston, J. M.; Jaeger, J. E.; Symons, B.; Xie, S.; Currell, M.; Ellis, A. V.; Clarke, B. O. Microplastic contamination of an unconfined groundwater aquifer in Victoria, Australia. *Science of the Total Environment*, 802 (2022), 149727.

Samavi, M.; Kosamia, N. K. M.; Vieira, E. C. S.; Mahal, Z.; Rakshit, S. K. Occurrence of MPs and NPs in freshwater environment. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering Microplastics and Nanoplastics: Occurrence, Environmental Impacts and Treatment Processes*, capítulo 6, (2023), p.125-150.

Saroj, S.; Singh, L.; Singh, S. V.; Solution-combustion synthesis of anion (iodine) doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct Blue

199 dye and regeneration of used photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 396 (2020), p. 112-532.

Scarisoreanu, M.; Ilie, A. G.; Goncarenco, E.; Banici, A. M.; Morjan, I. P.; Dutu, E.; Tanasa, E.; Fort, I.; Stan, M.; Mihailescu, C. N.; Fleaca, C. Ag, Au and Pt decorated TiO₂ biocompatible nanospheres for UV & Vis photocatalytic water treatment. *Applied Surface Science*, 509 (2019), p. 145-217.

Schrauzer, G. N.; Guth, T. D. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977), p. 7189-7193.

Selvakumar, K.; Raja, A.; Arunpandian, M.; Stalindurai, K.; Rajasekaran, P.; Sami, P.; Nagarajan, E. R.; Swaminathan, M. Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and bisphenol A under visible light using Gd₂WO₆ loaded ZnO/bentonite nanocomposite. *Applied Surface Science*, 481 (2019), p. 1109–1119.

Shafei, A.; Sheibani, S. Visible light photocatalytic activity of Cu doped TiO₂-CNT nanocomposite powder prepared by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 110 (2019), p. 198-206.

Shah, B. R.; Patel, U. D. Mechanistic aspects of photocatalytic degradation of Lindane by TiO₂ in the presence of Oxalic acid and EDTA as hole-scavengers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021), p. 105458.

Sharma, D.; Patel, R. P.; Zaidi, S. T. R.; Sarker, Md. M. R.; Lean, Q. Y.; Ming, L. C. Interplay of the Quality of Ciprofloxacin and Antibiotic Resistance in Developing Countries. *Frontiers in Pharmacology*, 8 (2017), p. 546.

Sharma, P. C.; Jain, A.; Jain, S.; Pahwa, R.; Yar, M. S. Ciprofloxacin: review on developments in synthetic, analytical, and medicinal aspects. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 25 (2010), p. 577-589.

Shevale, V. B.; Dhodamani, A. G.; Koli, V. B.; Barkul, R. P.; Jadhav, J. P.; Delekar, S. D. Efficient degradation of Azorubin S colourant in the commercial jam-jelly food samples using $\text{TiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites in visible light. *Materials Research Bulletin*, 89 (2017), p. 79–88.

Shi, W.; Li, M.; Huang, X.; Ren, H.; Guo, F.; Tang, Y.; Lu, C. Construction of $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ p-n heterojunction with nanosheets-on-microrods structure for improved photocatalytic activity towards broadspectrum antibiotics degradation. *Chemical Engineering Journal*, 394 (2020).

Shi, J.; Dong, Y.; Shi, Y.; Yin, T.; He, W.; Tang, Y.; Hou, X.; Chong, S.; Chen, D.; Qin, K.; Lin, H. Groundwater antibiotics and microplastics in a drinking-water source area, northern China: Occurrence, spatial distribution, risk assessment, and correlation. *Environmental Research*, 210 (2022), 112855.

Shukrullah, S.; Ayyaz, M.; Naz, M. Y.; Ibrahim, K. A.; El-Salam, N. M. A.; Mohamed, H. F. Post-synthesis plasma processing and activation of TiO_2 photocatalyst for the removal of synthetic dyes from industrial wastewater. *Applied Physics A*, (2021), p. 127-307.

Sib, E.; Lenz-Plet, F.; Barabasch, V.; Klanke, U.; Savin, M.; Hembach, N.; Schallenberg, A.; Kehl, K.; Albert, C.; Gajdiss, M.; Zacharias, N.; Müller, H.; Schmithausen, R. M.; Exner, M.; Kreyenschmidt, J.; Schreiber, C.; Schwartz, T.; Parčina, M.; Bierbaum, G. Bacteria isolated from hospital, municipal and slaughter house waste waters show characteristic, different resistance profiles. *Science of the Total Environment*, 746 (2020), p. 140-894.

Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; Pacífico, S. N.; Santiago, L. F.; Muniz, C. R.; Saraiva, G.D.; Nascimento, R. F.; Sousa Neto, V. O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de $\text{Pb}(\text{II})$ de Banho Sintético. *Rev. Virtual Quim.*, 10 (2018).

Silva, D. M. C.; Silva, C. D. C. Synthetic estrogens, their presence in aquatic ecosystems and effects on biota. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, 12 (2021), p. 84-101.

Silva, L. G. S.; Alves, A. K. Photoactivity and optical absorption capability by ceramic fibers of TiO₂ and TiO₂/WO₃ obtained by electrospinning. *Brazilian Applied Science Review*, 5 (2021), p.144-157.

Silva, E. C.; Bonacin, J. A.; Passos, R. R.; Pocrifka, L. A. The effect of an external magnetic field on the photocatalytic activity of CoFe₂O₄ particles anchored in carbon cloth. *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry*, 416 (2021), p. 113317.

Silva, T. C.; Jankowitsch, J.; Silva, U. P. Norovírus e suas inferências nas gastroenterites. *Revista Científica Cognitionis*, 5 (2022), p. 82 – 95.

Simbolon, T. R.; Sinuhaji, P.; Hamid, M.; Sembiring, T.; Rianna, M.; Ginting, M. Influences of Co compositions in CoFe₂O₄ on Microstructures, Thermal, and Magnetic Properties. *Case Studies in Thermal Engineering*, 26 (2021), p. 101040.

So, H. L.; Chu, W. New column reactor design for simultaneous photocatalysis and adsorption of 1-naphthol by FeOOH/peroxymonosulfate: Modeling kinetics and concentration gradient. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 138598.

Sohail, M.; Xue, H.; Jiao, Q.; Li, H.; Khan, K.; Wang, S.; Feng, C.; Zhao, Y. Synthesis of well-dispersed TiO₂/CNTs@CoFe₂O₄ nanocomposites and their photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin*, 101 (2018), p. 83–89.

Son, K. N.; Richardson, T-M. J.; Cmarik, G. E. Equilibrium Adsorption Isotherms for H₂O on Zeolite 13X. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64 (2019), p.1063-1071.

Song, S.; Xing, Z.; Zhao, H.; Li, Z.; Zhou, W. Recent advances in bismuth-based photocatalysts: Environment and energy applications. *Green Energy and the Environment*, Disponível on-line em 28 de abril de 2022.

Sorkhabi, S.; Ghadermazi, M.; Mozafari, R. Adhesive functionalized ascorbic acid on CoFe_2O_4 : a core-shell nanomagnetic heterostructure for the synthesis of aldoximes and amines. *RSC Adv.*, 10 (2020), p. 41336.

Stavbar, S.; Hrnčičb, M. K.; Premzl, K.; Kolard M.; Turk, S. Š. Sub- and supercritical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin. *The Journal of Supercritical Fluids*, 128 (2017), p. 73–78.

Steinbach, F. Photosensitized oxidation of carbon monoxide on semiconductors supported on silver. *Nature*, 215 (1967), 152-153.

Suárez-Escobar, A.; Rodríguez-González, V.; Gallardo-Vega, C.; Sarria, E.; Clavijo, L. Ketoprofen degradation by surface reactive species on TiO_2 , $\text{Ag}_x\text{O}_y/\text{MoxO}_y$ /catalysts. *Materials Letters*, 294 (2021), p. 129687.

Sukidpaneenid, S.; Chawengkijwanich, C.; Pokhum, C.; Isobe, T.; Opaprakasit, P.; Sreearunothai, P. Multifunctional MXene- TiO_2 adsorbent-photocatalyst composites for removing the antibiotic enrofloxacin from water. *Journal of Environmental Sciences*, 124 (2023), p. 414-428.

Sun, B.; Li, Q.; Zheng, M.; Su, G.; Lin, S.; Wu, M.; Li, C.; Wang, Q.; Tao, Y.; Dai, L.; Qin, Y.; Meng, B. Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials: a review. *Environmental Pollution*, 265 (2020), p. 114-908.

Sun, X.; Yu, T.; Wang, X.; Xu, M.; Wang, W. Effect of TiO_2 addition and high magnetic field sintering on properties of vitrified bond CBN composites. *Ceramics International*, 44 (2018), p. 16307-16313.

Szekeres, E.; Baricz, A.; Chiriac, C. M.; Farkas, A.; Opris, O.; Soran, M-L.; Andrei, A-S.; Rudi, K.; Balctazar, J. L.; Dragos, N.; Coman, C. Abundance of antibiotics, antibiotic resistance genes and bacterial community composition in wastewater effluents from diferente Romanian hospitals. *Environmental Pollution*, (2017), p. 1-12.

Taiwo, A. M. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa. *Chemosphere*, 220 (2019), p. 1126 – 1140.

Tamilselvan, A.; Durgalakshmi, D.; Rakkesh, R. A.; Balakumar, S. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays decorated with Ag and Pt nanoparticles. *Materials today Proceedings*, 64 (2022), p. 1822-1831.

Tamoradi, T.; Karmakar, B.; Kamalzare, M.; Bayat, M.; Kal-Koshvandi, A. T.; Maleki, A. Synthesis of Eu(III) fabricated spinel ferrite based surface modified hybrid nanocomposite: Study of catalytic activity towards the facile synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans. *Journal of Molecular Structure*, 1219 (2020), p.128598.

Tang, K. Y.; Chen, J. X.; Legaspi, E. D. R.; Owh, C.; Lin, M.; Tee, I. S. Y.; Kai, D.; Loh, X. J.; Li, Z.; Regulacio, M. D.; Ye, E. Gold-decorated TiO₂ nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation. *Chemosphere*, 265 (2021), p. 129114.

Tao, E.; Xiao, X.; Yang, S. A new synthesizing method of TiO₂ with montmorillonite: Effective photoelectron transfer to degrade Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, 258 (2021), p. 118070.

Tapia-Salazar, M.; Diaz-Sosa, V. R.; Cárdenas-Chávez, D. L.; Toxicological effect and enzymatic disorder of non-studied emerging contaminants in *Artemia salina* model. *Toxicology Reports*, 9 (2022), p. 210-218.

Tatarchuk, T.; Mironyuk, I.; Kotsyubynsky, V. Structure, morphology and adsorption properties of titania shell immobilized onto cobalt ferrite nanoparticle core. *Journal of Molecular Liquids*, 297 (2020), p. 111757.

Timmermann, E. O.; Chirife, J.; Iglesias, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, 48 (2001), p. 19±31.

Tolosana-Moranchel, A.; Pecharromán, C.; Faraldos, M.; Bahamonde A. Strong effect of light scattering by distribution of TiO₂ particle aggregates on photocatalytic efficiency in aqueous suspensions. *Chemical Engineering Journal*, 403 (2021), p. 126186.

Torresi, E.; Christensson, M.; Nussbaum, B.; Tang, K.; Andersen, H. R.; Sund, C.; Shaw, K. eXeno: Eliminación sostenible de microcontaminantes de efluentes de EDAR municipales con reactores biológicos de lecho móvil. Resultados de estudios de laboratorio y piloto. *Farmespaña Industrial*, 20 (2020), p. 96-100.

Tran, M. L.; Fu, C.-C.; Juang, R-S. Effects of water matrix components on degradation efficiency and pathways of antibiotic metronidazole by UV/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Molecular Liquids*, 276 (2019), p. 32–38.

Tuncer, A. D.; Khanlari, A.; Sözen, A.; Gürbüz, E. Y.; Variyenli, H. I. Upgrading the performance of shell and helically coiled heat exchangers with new flow path by using TiO₂/water and CuO–TiO₂/water nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 183 (2023), 107831.

Valadez-Renteria, E.; Perez-Gonzalez, R.; Gomez-Solis, C.; Diaz-Torres, L. A.; Encinas, A.; Oliva, J.; Rodriguez-Gonzalez, V. A new, elastic carbon nanotube/Ni@TiO₂:W photocatalytic composite for the complete removal of the drug diclofenac from drinking water. *Journal of Environmental Sciences*, 126 (2023), p. 575-589.

Varghese, J. CuS-ZnS Decorated Graphene Nanocomposites: Synthesis and Photocatalytic Properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 156 (2020), p. 109-911.

Vijayalakshmi, S. Elaiyappillai, E.; Johnson, P. M.; Lydia, S. Multifunctional magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles for the photocatalytic discoloration of aqueous methyl violet dye and energy storage applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (2020), p. 10738–10749.

Villabona-Ortíz, A.; Tejada-Tovar, C.; De-La-Rosa-Jiménez, L. Evaluation of Parameters in the Removal of Linear Alkylbenzene Sulfonate Anionic Surfactant Using Electrocoagulation. *Revista Facultad de Ingeniería*, 30 (2021).

Wagstaffe, M.; Noei, H.; Stierle, A. Elucidating the Defect-Induced Changes in the Photocatalytic Activity of TiO₂. *J. Phys. Chem. C*, 124 (2020), p. 12539–12547.

Wang, H.; Hu, C.; Liu, L.; Xing, X. Interaction of ciprofloxacin chlorination products with bacteria indrinking water distribution systems. *Journal of Hazardous Materials*, 339 (2017), p. 174–181.

Wang, M.; Ma, Y.Q.; Sun, X.; Geng, B.Q.; Wu, M.Z.; Zheng, G.H.; Dai, Z.X.; Building of CoFe₂/CoFe₂O₄/MgO architectures: Structure, magnetism and surface functionalized by TiO₂. *Applied Surface Science*, 392 (2017a), p. 1078–1087.

Wang, J.; Wei, H.; Zhou, X.; Li, K.; Wu, W.; Guo, M. Occurrence and risk assessment of antibiotics in the Xi'an section of the Weihe River, northwestern China. *Marine Pollution Bulletin*, 146 (2019), 794–800.

Wang, Y.; Zhu, C.; Zuo, G.; Guo, Y.; Xiao, W.; Dai, Y.; Kong, J.; Xu, X.; Zhou, Y.; Xie, A.; Sun, C.; Xian, Q. 0D/2D Co₃O₄/TiO₂ Z-Scheme heterojunction for boosted photocatalytic degradation and mechanism investigation. *Appl. Catal. B Environ.*, 278 (2020), p. 119298.

Wang, A.; Peng, X.; Shi, N.; Lu, X.; Yang, C.; He, P.; Wu, Y. Study on the preparation of the hierarchical porous CX-TiO₂ composites and their selective degradation of PHE solubilized in soil washing eluent. *Chemosphere*, 260 (2020a), p. 127588.

Wang, J.; Svoboda, L.; Nemeckova, Z.; Sgarzi, M.; Henych, J.; Licciardello, N.; Cuniberti, G. Enhanced visible-light photodegradation of fluoroquinolone-based antibiotics and *E. coli* growth inhibition using Ag-TiO₂ nanoparticles. *RSC Adv.*, 11 (2021), p. 13980.

Wang, X.; Wang, K.; Wang, H.; Wang, Z.; Chen, X.; Dai, W.; Fu, X. H₂-oxidation driven by its behavior of losing an electron over B-doped TiO₂ under UV irradiation. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 23 (2021a), p. 186.

Wang, X.; Wang, X.; Ma, R.; Zhang, J.; Song, J.; Wang, J.; Chen, F. Efficient elimination of the pollutants in eutrophicated water with carbon strengthened expanded graphite based photocatalysts: Unveiling the synergistic role of metal sites. *Journal of Hazardous Materials*, 416 (2021b), p. 125729.

Wang, Y.; Ma, S.; Yu, H.; Liu, Y.; Gao, J.; Yang, L.; Zhang, M.; He, G.; Sun, Z. Effect of TiO₂ arrays on surface enhanced Raman scattering (SERS) performance for Ag/TiO₂ substrates. *Nanotechnology*, 32 (2021c), p. 075708.

Wang, H.; Li, X.; Zhao, X.; Li, C.; Song, X.; Zhang, P.; Huo, P.; Li, X. A review of heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: from semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43 (2022), p.178-214.

Wang, T.; Zhao, C.; Meng, L.; Li, Y.; Chu, H.; Wang, F.; Tao, Y.; Liu, W.; Wang, C-C. In situ construction of BiOI/UiO-66 heterostructure via nanoplate on octahedron: a novel pn heterojunction photocatalyst for efficient sulfadiazine elimination. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 138624.

Wang, Y.; He, W.; Xiong, J.; Tang, Z.; Wei, Y.; Wang, X.; Xu, H.; Zhang, X.; Zhao, Z.; Liu, J. Heterojunction of MIL-68 (In)-derived $\text{In}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ S-scheme with hierarchical hollow structure for selective photoconversion of CO_2 to hydrocarbon fuels. *Fuel*, 331 (2023a), 125719.

Welter, R. A.; Santana, H. S.; Carvalho, B. G.; Melani, N.; Oelgemöller, M.; Torre, L. G.; Taranto, O. P. Droplet microfluidics for double lipase immobilisation using TiO_2 and alginate microbeads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 110 (2022), p. 576-586.

Wen, X-J.; Niu, C-G.; Zhang, L.; Liang, C.; Guo, H.; Zeng, G-M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgBr}$ photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight. *Journal of Catalysis*, 358 (2018), p. 141–154.

Wolkenstein, T. The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors. *Advances in Catalysis*, (1973), p. 157-208.

Wu, Q.; Ye, J.; Qiao, W.; Li, Y.; Niemantsverdriet, J. W. Richards, E.; Pan, F.; Su, R. Inhibit the formation of toxic methylphenolic by-products in photo-decomposition of formaldehyde–toluene/xylene mixtures by Pd cocatalyst on TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 291 (2021), p. 118-120.

Wu, Y.; Xu, L.; Shi, J.; Cui, J.; Han, S.; Xia, C; Gan, L. Catalytic syringe filter embedded in cobalt/cellulose ferrite membrane for easy in-situ filtration/degradation of emerging organic pollutants in water via peroxymonosulfate activation. *Materials and Design*, 220 (2022), 110817.

Xie, Z.; Zhang, X.; Xie, Y.; Wu, J.; Wu, Y. Ocorrências e potenciais efeitos disruptores de lipídios de metabólitos de ftalatos em golfinhos jubarte do Mar da China Meridional. *Jornal de Materiais Perigosos*, 441 (2023), 129939.

Xing, S.; Li, T.; Gao, Y.; Liu, J. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO₂. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 183 (2019), p. 266–272.

Xiong, J. Q.; Kurade, M. B.; Kim, J. R.; Roh, H. S.; Jeon, B. H. Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*. *J. Hazard. Mater.*, 323 (2017), p. 212–219.

Yahia, B.; Faouzi, S.; Ahmed, C.; Iounis, S.; Mohamed, T. A new hybrid process for amoxicillin elimination by combination of adsorption and photocatalysis in (CuO/AC) under solar irradiation. *Journal of Molecular Structure*, 1261 (2022), 132769.

Yan, Y.; Pengmao, Y.; Xu, X.; Zhang, L.; Wang, G.; Jin, Q.; Chen, L. Migration of antibiotic ciprofloxacin during phytoremediation of contaminated water and identification of transformation products. *Aquatic Toxicology*, 219 (2020), p. 105-374.

Yang, Y.Y.; Toor, G. S.; Wilson, P. C.; Williams, C. F. Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. *Water Research*, 123 (2017), p. 258-267.

Yang, X.; Sun, H.; Li, G.; An, T.; Choi, W. Fouling of TiO₂ induced by natural organic matters during photocatalytic water treatment: Mechanisms and regeneration strategy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 294 (2021), p. 120252

Yang, H.; Dai, K.; Zhang, J.; Dawson, G. Hybrid inorganic-organic photocatalysts: syntheses, mechanisms and applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 43 (2022), p. 2111-2140.

Yang, Z.; Chen, C.; Li, B.; Zheng, Y.; Liu, X.; Shen, J.; Zhang, Y.; Wu, S. A 2D-MoS₂@MOF core-shell heterostructure for rapid therapy of bacterially infected

wounds by enhanced photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 139127.

Yerli-Soylu, N.; Akturk, A.; Kabak, Ö.; Erol-Taygun, M.; Karbancioglu-Guler, F.; Küçükbayrak, S. TiO₂ nanocomposite ceramic doped with silver nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity against *Escherichia coli*. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Disponível on-line em 18 de maio de 2022, 101175.

Yin, Q.; Cao, Z.; Wang, Z.; Zhai, J.; Li, M.; Guan, L.; Fan, B.; Liu, W.; Shao, G.; Xu, H.; Wang, H.; Zhang, R.; Lu, H. Z-scheme TiO₂@Ti₃C₂/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanocomposites with efficient photocatalytic performance via one-step hydrothermal route. *Nanotecnologia*, 32 (2020), p. 015706.

Yoneyama, H.; Toyoguchi, Y.; Tamura, H. Reduction of methylene blue on illuminated titanium dioxide in methanolic and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 76 (1972), p. 3460-3464.

Younis, G. A.; Elkenanya, R. M.; Dowidarb, H. A. Virulence genotyping and antimicrobial resistance profiles of *Yersinia enterocolitica* isolated from meat and meat products in Egypt. *Brazilian Journal of Biology*, 81 (2021), p. 424-436.

Yu, X.; Jin, X.; Chen, X.; Wang, A.; Zhang, J.; Zhang, J.; Zhao, Z.; Gao, M.; Razzari, L.; Liu, H. A Microorganism Bred TiO₂/Au/TiO₂ Heterostructure for Whispering Gallery Mode Resonance Assisted Plasmonic Photocatalysis. *ACS Nano*, 14 (2020), p. 13876–13885.

Yu, J.; Zhang, C.; Yang, Y.; Su, T.; Yi, G.; Zhang, X. Facile synthesis of molecularly imprinted black TiO₂-x/carbon dots nanocomposite and its recognizable photocatalytic performance under visible-light. *Applied Surface Science*, 551 (2021), p. 149476.

Yu, P.; Li, N.; Zou, W.; Wei, X.; Ji, J.; Han, L.; Cai, Y.; Tan, W.; Gao, B.; Dong, L. K⁺ and CeO₂ nanoparticles modified OMS-2 nanorods for enhanced activity

and stability of toluene photocatalytic oxidation: K^+ charge modulation and mechanistic investigation. *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023), 138943.

Zadi, T.; Azizic, M.; Nasrallah, N.; Bouzaza, A.; Maachi, R.; Wolbert, D.; Rtimi, S.; Assadi, A. A. Indoor air treatment of refrigerated food chambers with synergetic association between cold plasma and photocatalysis: Process performance and photocatalytic poisoning. *Chemical Engineering Journal*, 382 (2020), p. 122-951.

Zahraei, M. S. N.; Fazaeli, R.; Aliyan, H.; Richeson, D. Photocatalytic degradation capabilities of core-shell $SiO_2@mZrO_2/TiO_2$ binary nanocomposites: Characterization, kinetic and thermodynamic study of metoclopramide (MCP) eradication for water purification. *Materials Research Bulletin*, 157 (2023), 112029.

Zamani, A.; Mahjoub, A. R.; Seyed, S. M. A. Synthesis and Characterization of $MnFe_2O_4@ZnO-GO$ and $MnFe_2O_4@ZnOrGO$ Nanocomposites with Evaluation of Improved Photocatalytic Performance under Sun Light. *J Nanostruct*, 10 (2020), p. 581-606.

Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A.; Feyzi, M.; Zinadini, S.; Bahnemann, D. W. Photomineralization of recalcitrant wastewaters by a novel magnetically recyclable boron doped- TiO_2-SiO_2 cobalt ferrite nanocomposite as a visibledriven heterogeneous photocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018), p. 6370–6381.

Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A.; A.; Zinadini, S.; Feyzi, M.; Bahnemann, D. W. A novel photocatalytic self-cleaning PES nanofiltration membrane incorporating triple metal-nonmetal doped TiO_2 (K-B-N- TiO_2) for post treatment of biologically treated palm oil mill effluente Reactive and Functional. *Polymers*, 127 (2018a), p. 139–152.

Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A.; Zinadini, S.; Feyzi, M.; Bahnemann, D. W. Preparation and characterization of a novel photocatalytic self-cleaning PES

nanofiltration membrane by embedding a visible-driven photocatalyst boron doped-TiO₂-SiO₂/CoFe₂O₄ nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 209 (2019), p. 764-775.

Zhang, M.; Lai, C.; Li, B.; Huang, D.; Liu, S.; Qin, L.; Yi, H.; Fu, Y.; Xu, F.; Li, M.; Li, L. Ultrathin oxygen-vacancy abundant WO₃ decorated monolayer Bi₂WO₆ nanosheet: A 2D/2D heterojunction for the degradation of Ciprofloxacin under visible and NIR light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556 (2019), p. 557–567.

Zhang, H.; Wu, W.; Li, Y.; Wang, Y.; Zhang, C.; Zhang, W.; Wang, L.; Niu, L. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin using novel C-dot@ Nitrogen deficient g-C₃N₄: Synergistic effect of nitrogen defects and C-dots. *Applied Surface Science*, 465 (2019a), p. 450–458.

Zhang, P.; Xiong, J.; Wei, Y.; Li, Y.; Zhang, Y.; Tang, J.; Song, W.; Zha, Z.; Liu, J. Exposed {001} Facet of Anatase TiO₂ Nanocrystals in Ag/TiO₂ Catalysts for Boosting Catalytic Soot Combustion: The Facet-dependent Activity. *Journal of Catalysis*, 398 (2021), p. 109-122.

Zhang, Y.; Wu, M.; Wang, Y.; Kwok, Y. H.; Pan, W.; Szeto, W.; Huang, H.; Leung, D. Y.C. Fluorinated TiO₂ coupling with α-MnO₂ nanowires supported on diferente substrates for photocatalytic VOCs abatement under vacuum ultraviolet irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280 (2021a), p. 119388.

Zhang, X.; Zhu, Z.; Rao, R.; Chen, J.; Han, X.; Jiang, S.; Yang, Y.; Wang, Y.; Wang, L. Highly efficient visible light driven photocatalytic degradation of toluene gas by rutile anatase TiO₂ @MIL-101 composite with two heterojunctions. *Journal of Environmental Sciences*, Disponível on-line em 18 de março de 2022.

Zhang, J.; Zhang, X.; Zhou, Y.; Han, Q.; Wang, X.; Song, C.; Wang, S.; Zhao, S. Occurrence, distribution and risk assessment of antibiotics at various stages of

aquaculture in typical aquaculture areas around the Yellow Sea. *Journal of Environmental Sciences*, 126 (2023), p. 621-632.

Zhang, X.; Wang, Y.; Chang, K.; Yang, S.; Liu, H.; Chen, Q.; Xie, Z.; Kuang, Q. Constructing hollow porous Pd/H-TiO₂ photocatalyst for highly selective photocatalytic oxidation of methane to methanol with O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 320 (2023a), 121961.

Zhao, B.; Yu, H.; Liu, Y.; Lu, Y.; Fan, W.; Qin, W.; Huo, M. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of acetaminophen using a bifacial electrode of praseodymium-polyethylene glycol-PbO₂//Ti//TiO₂-nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 410 (2021) p.128337.

Zhao, C.; Li, B.; Zhou, X.; Chen, J.; Tang, H. Comparative Study on Electronic Structure and Optical Properties of Fe₂O₃, Ag/Fe₂O₃ and S/Fe₂O₃. *Metals*, 11 (2021a), p. 424.

Zhou, P.; Shen, Y.; Zhao, S.; Bai, J.; Han, C.; Liu, W.; Wei, D. Facile synthesis of clinoptilolite-supported Ag/TiO₂ nanocomposites for visible-light degradation of xanthates. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000 (2021), p. 1-10.

Zhou, Z.; Yin, H.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Li, Y.; Yuan, J.; Tang, J.; Wang, F. Synthesis of Magnetic Fe₂O₃/Rutile TiO₂ Hollow Spheres for Visible-Light Photocatalytic Activity. *Catalysts*, 11 (2021a), p. 396.

Zhu, L.; Opuencia, M. J. C.; Bokov, D. O.; Krasnyuk, I. I.; Su, C-H.; Nguyen, H. C.; Mohamed, A.; Zare, M. H.; Zwawi, M.; Algarni, M. Synthesis of coated Ag on a crinkled SiO₂@TiO₂ architectural photocatalyst : Novel crinkled shell method for semiconductor use in the visible light range and penicillin antibiotic degradation. *Alexandria Engineering Magazine*, 61 (2022), p. 9315-9334.

Zhuang, J.; He, C.; Wang, K.; Teng, K.; Ma, Z.; Zhang, S.; Lu, L.; Li, X.; Zhang, Y.; Na, Q. Nanoscopically-optimized carrier transportation and utilization in

immobilized AuNP-TiO₂ composite HER photocatalysts. *Applied Surface Science*, 537 (2021), p. 148055.

Ziulli, R. L.; Jardim, W. F. mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21 (1998).

Zou, C.; Geng, Q-J.; Zhu, J-T.; Jing, C.; Zhong, W.; Hou, Z-S. Effects of KBr and KI on Photocatalytic Degradation of Dye W-7G with Nano-TiO₂ as Catalyst. *International Journal of Photoenergy*, (2021), p. 8.

Zouzelka, R.; Martiniakova, I.; Duchacek, T.; Muzikova, B.; Mikyskova, E.; Rathousky, J. Photocatalytic reduction of atmospheric pollutants: focus on their interference in mixtures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434 (2023), 114235.

Zuo, R.; Liu, X.; Zhang, Q.; Wang, J.; Yang, J.; Teng, Y.; Chen, X.; Zhai, Y. Sulfonamide antibiotics in groundwater and their migration in the vadose zone: a case in a freshwater resource. *Ecological Engineering*, 162 (2021), 106175.

4. ANEXO I

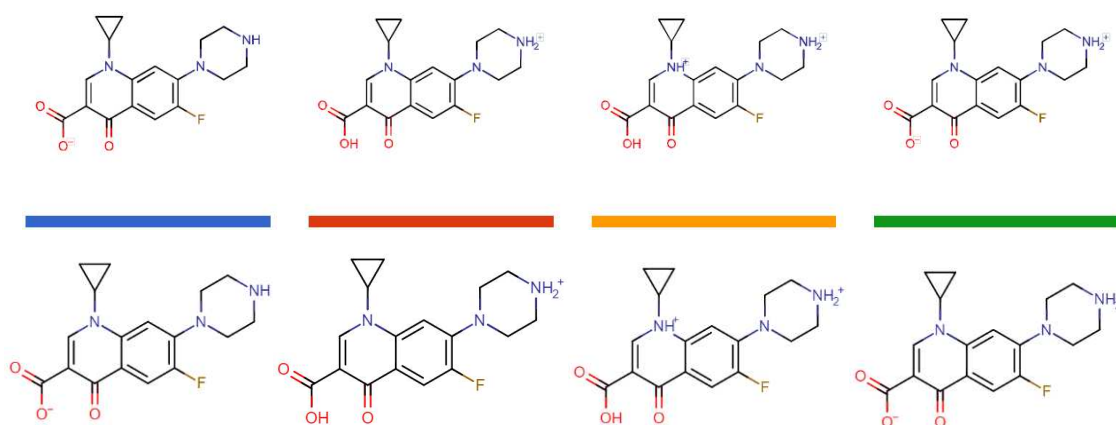
- Propriedades das moléculas do cloridrato de ciprofloxacino:

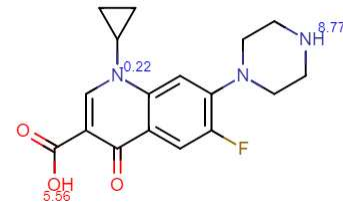
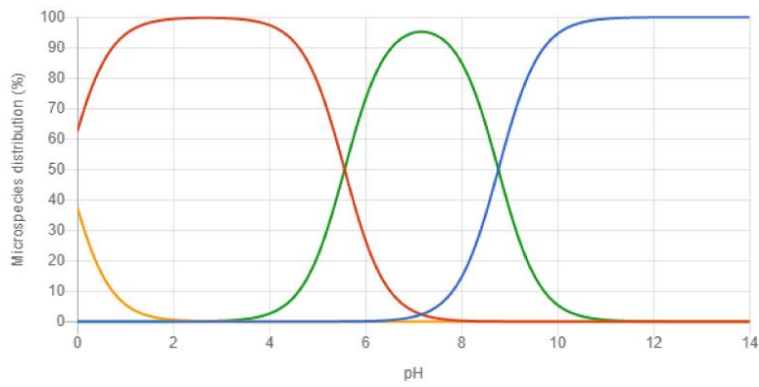
Tabela I 1- propriedades da molécula do ciprofloxacino

Fórmula	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
PM (g/mol)	331,347
Energia HOMO (eV)	-6,04
Energia LUMO (eV)	-1,39
Gap (eV)	4,65
Potencial de ionização (eV)	6,04
Eletroafinidade (eV)	1,39
Eletronegatividade (χ) (eV)	3,715
Dureza total (η) (eV)	2,325
Brandura (σ) (eV)	0,43
Potencial químico (μ) (eV)	-4
pKa ácido	5,56
pKa alcalino	8,77
ponto isoelétrico	7,31
Solubilidade em água a 25 ° C (mg.L ⁻¹)	30
log Kow	0,30

PM -peso molécul. Fonte: Chemaxon, 2022; Rigoberto et al., 2020; Sharma et al., 2010; Wang et al., 2017a)

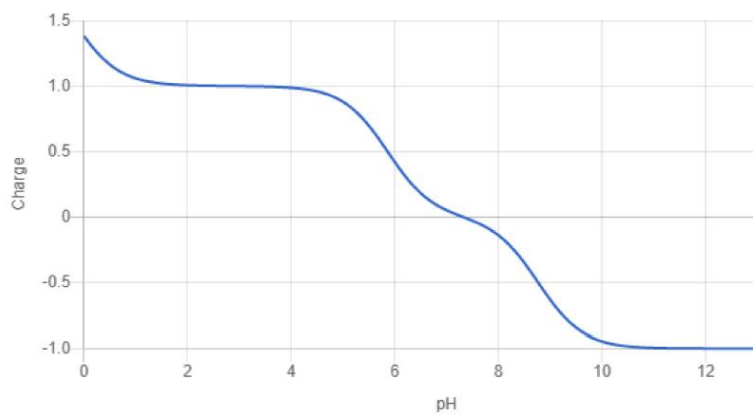
Figura I 1 – Especiação das moléculas de CIP de acordo com o pH





. Fonte: Chemaxon, 2022

Figura I 2 – Ponto isoelétrico (PI) do CIP



Ponto isoelétrico: 7,31

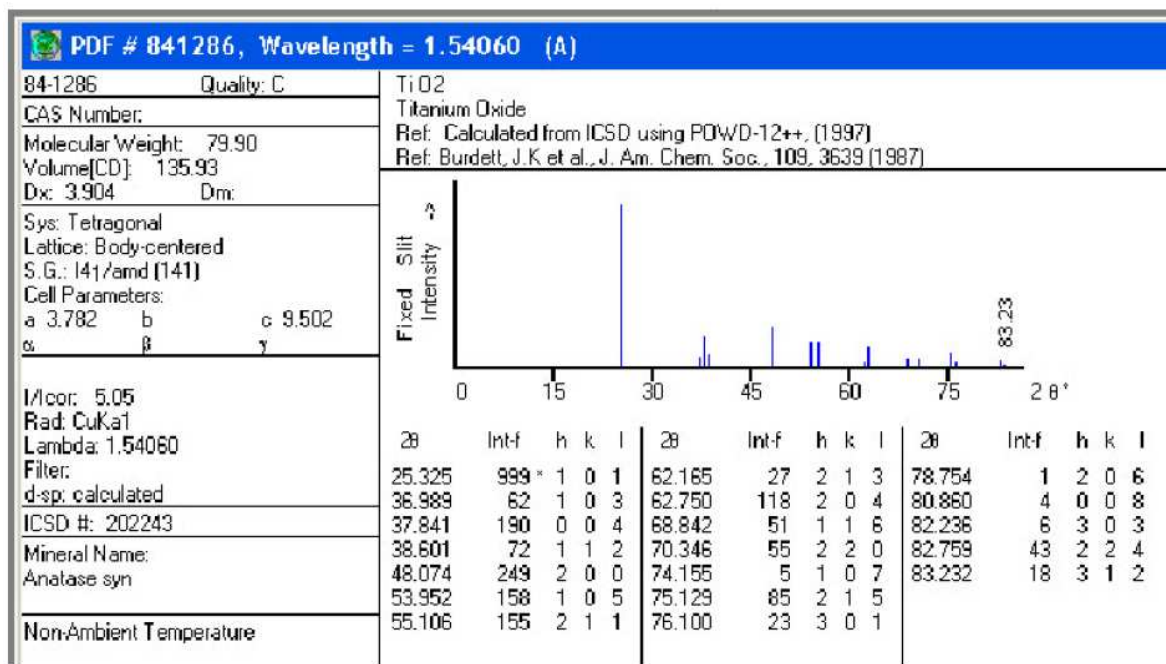
pH	Carregar
1,7	1,01
4,6	0,95
6,5	0,18
7,4	-0,01
8,0	-0,14

Fonte: Chemaxon, 2022

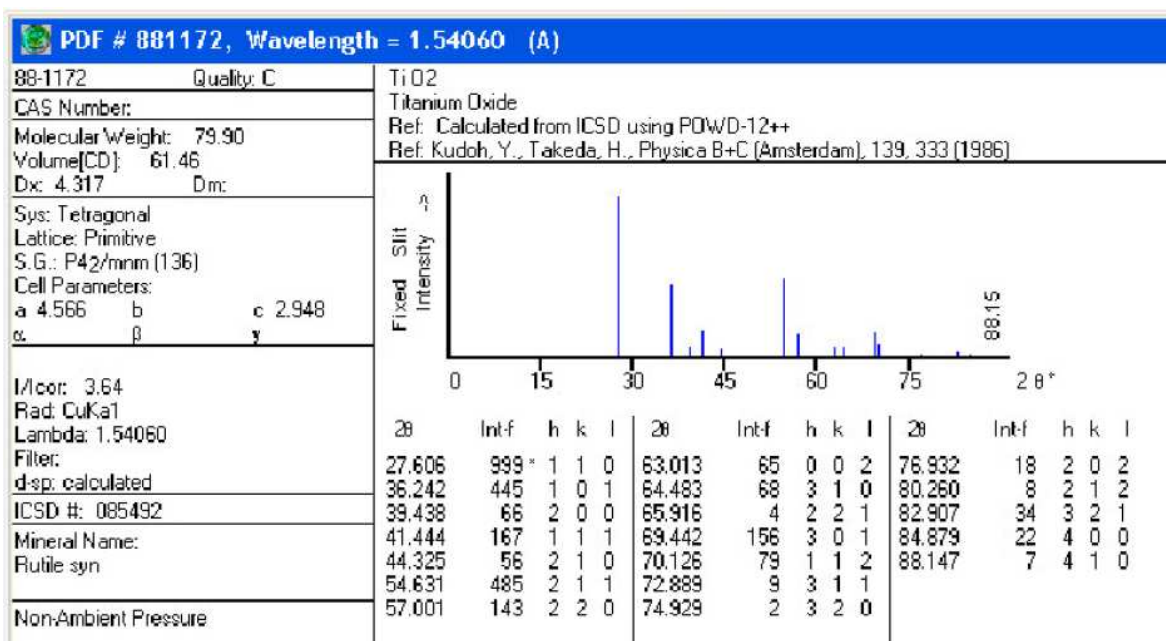
5. ANEXO II

Fichas catalográficas utilizadas nas análises de DRX.

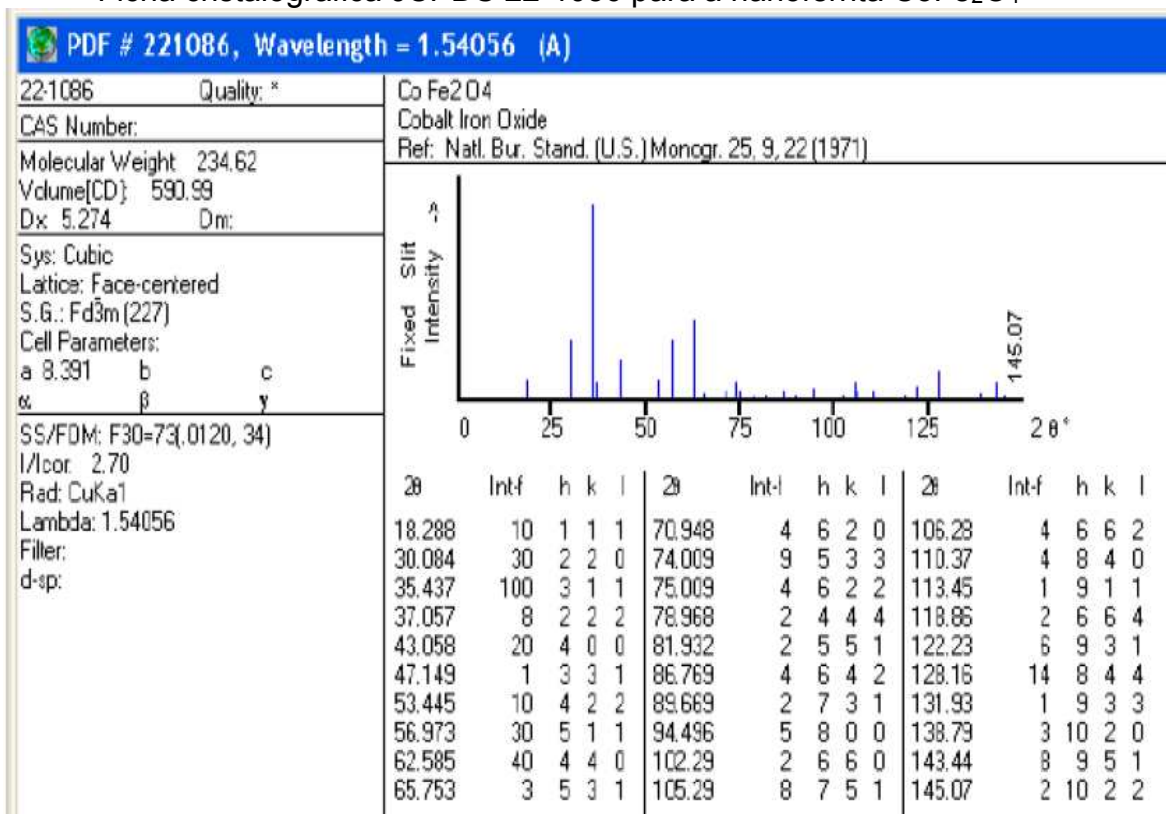
- Ficha cristalográfica ICSD 84-1286 para a fase anatase do TiO₂



- Ficha cristalográfica ICSD 84-1286 para a fase rutilo do TiO₂

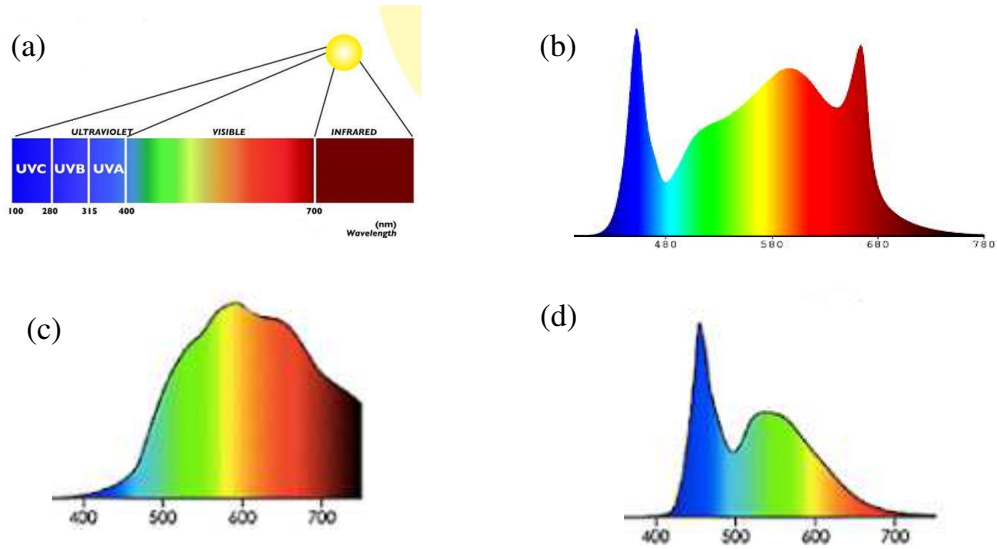


- Ficha cristalográfica JCPDS 22-1086 para a nanoferrita CoFe_2O_4



6. ANEXO III

Figura III 1– Espectro de luz (a) solar, (b) Led Grow, (c) Led Cool e (d) Halôgena



7. APÊNDICE A

Experimentos de cinética de adsorção e resultados complementares de cinética e isotermas:

Tabela A 1 - Análise de variância do planejamento experimental

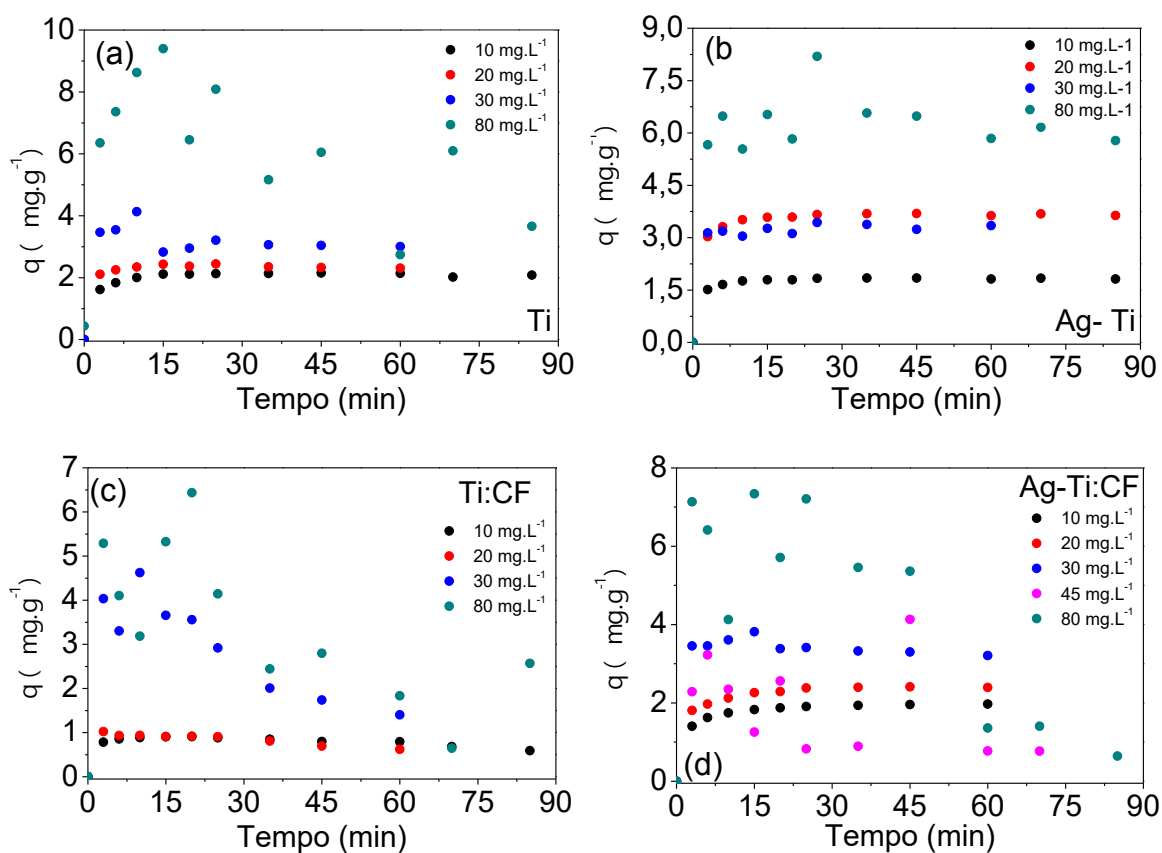
	Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Teste F calc
Ti	Regressão	36,46	6	6,08	6,54
	Resíduo	7,43	8	0,93	
	Falta de ajuste	7,4	6	1,23	
	Erro puro	0,026	2	0,0128	
	Total (SS)	43,89	14		
	R ²	83,08			
Ag-Ti	Regressão	25,36	6	4,23	3,81
	Resíduo	8,88	8	1,11	
	Falta de ajuste	8,84	6	1,47	
	Erro puro	0,033	2	0,0167	
	Total (SS)	34,24	14		
	R ²	74,07			
Ti:CF	Regressão	18,45	6	3,08	11,7
	Resíduo	2,1	8	0,26	
	Falta de ajuste	2,1	6	0,35	
	Erro puro	0,00147	2	0,00074	
	Total (SS)	20,5591	14		
	R ²	89,77			
Ag-Ti:CF	Regressão	107,327	6	17,88783	5,36
	Resíduo	26,67837	8	3,3347961	
	Falta de ajuste	26,64012	6	4,4400206	
	Erro puro	0,038245	2	0,0191226	
	Total (SS)	134,0054	14		
	R ²	80,09			
CF	Regressão	14,65886	6	2,4431435	2,69
	Resíduo	7,256944	8	0,907118	
	Falta de ajuste	7,235435	6	1,2059058	
	Erro puro	0,021509	2	0,0107543	
	Total (SS)	21,9158	14		
	R ²	66,89			

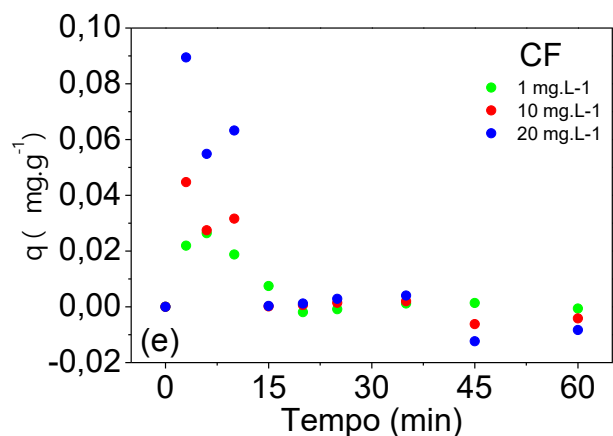
- Testes cinéticos preliminares

As cinéticas dos fotocatalisadores estudados foi realizada em diversas concentrações a fim verificar o efeito das concentrações de CIP no processo e identificar o tempo de contato necessário entre os fotocatalisadores estudados e o CIP, para atingir a saturação.

Os gráficos da cinética de adsorção do CIP, com distintas concentrações, que estão ilustrados na Figura A1, revelam que na concentração de CIP igual a 30 mg.L⁻¹, o Ti:CF não entra no equilíbrio. Na concentração mais alta de 80 mg.L⁻¹ só o Ag:Ti demonstra entrar no equilíbrio. O CF não apresentou resultados adsorptivos significativos em nenhuma condição estudada. O Ag-Ti:CF também foi analisado na concentração de 45 mg.L⁻¹ e mostrou que a eficiência cai nessa condição, indicando que concentrações inferiores são mais favoráveis para adsorção do CIP.

Figura A 1 – Cinéticas dos fotocatalisadores (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF, (d) Ag-Ti:CF e (e) CF, no período de 90 min e concentrações distintas.

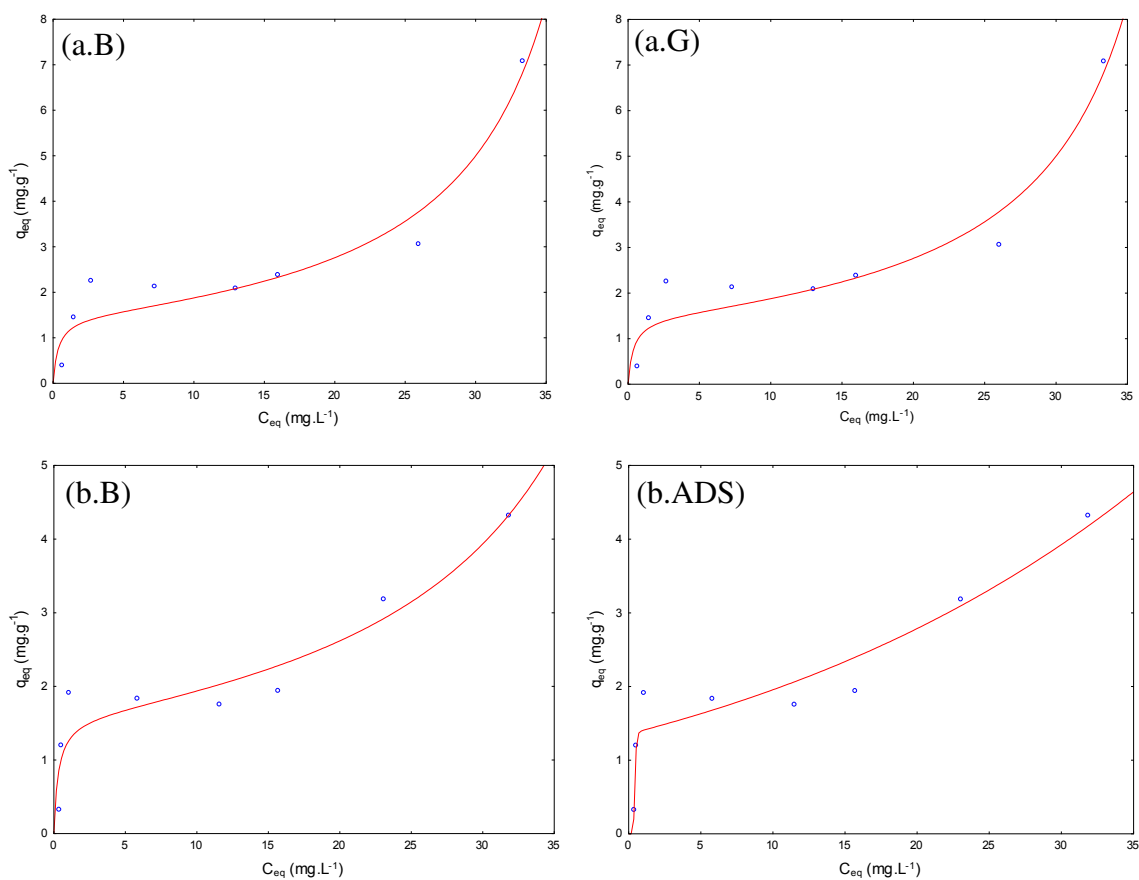




- Resultados complementares dos estudos de cinética e isoterma de adsorção

As curvas de isotermas de adsorção utilizadas para ajuste dos dados experimentais do Ti, Ag-Ti, Ti:CF e Ag-Ti:CF.

Figura A 2- Dados experimentais ajustados as isotermas de adsorção de GAB (G) BET (B) e AD/Sips (ADS) para o (a) Ti, (b) Ag-Ti, (c) Ti:CF e (d) Ag-Ti:CF



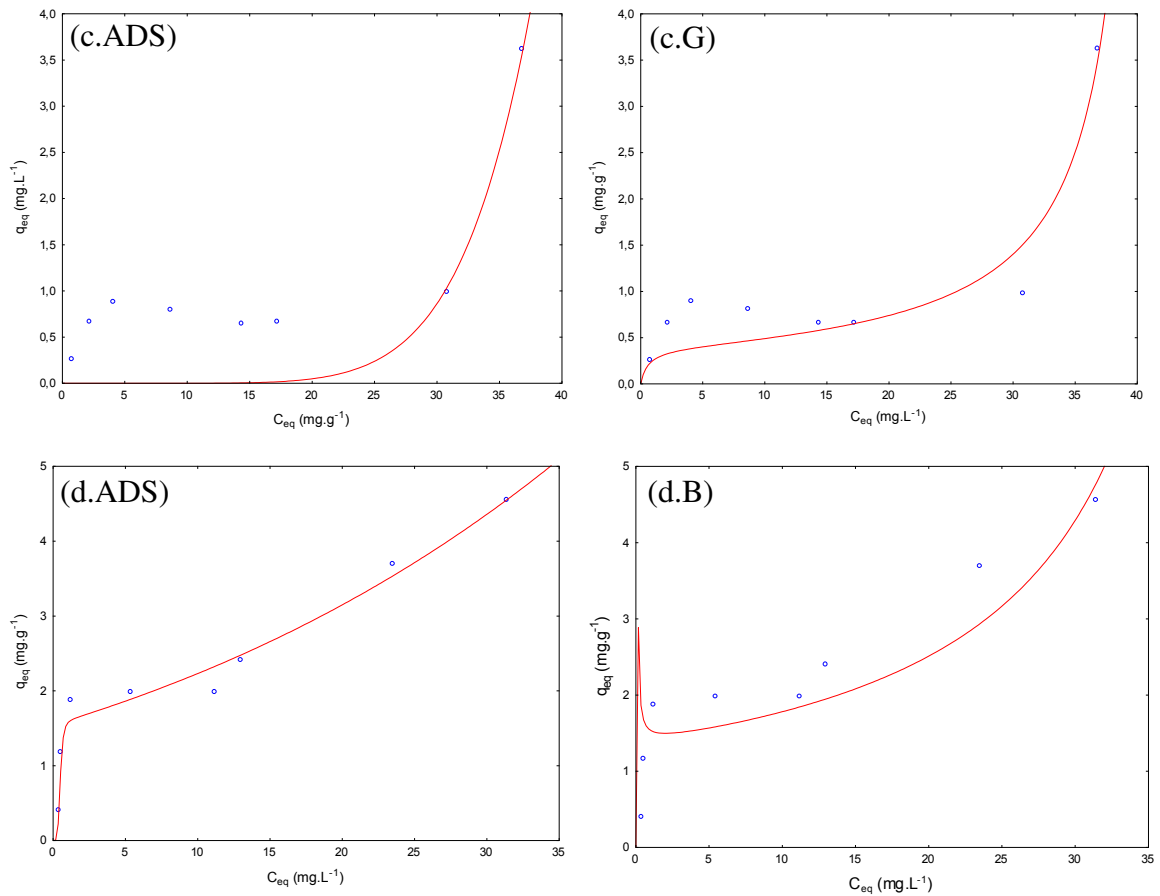
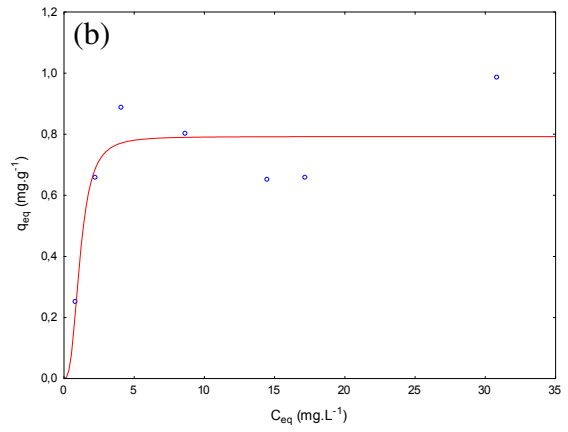
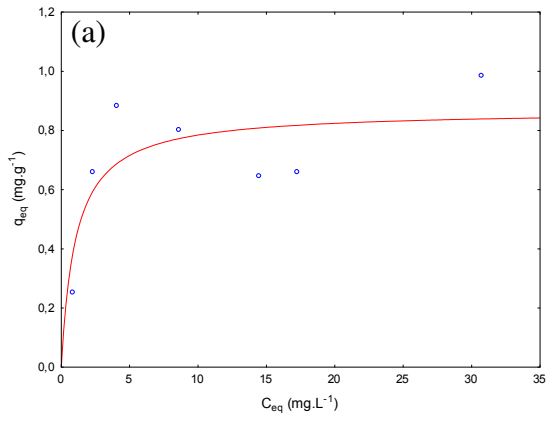


Tabela A 2 - Parâmetros isotermicos, coeficiente de determinação e desvios padrão dos modelos monocamadas, aplicados ao sistema CIP-Ti:CF

Parâmetro	Modelos	
	Sips	Langmuir
R^2	0,90	0,74
q_m	$0,74 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,11$
K_a	$0,95 \pm 0,23$	Nse
n_1	Nse	----

nse – não significativo estatisticamente; q_m (mg.g^{-1}) - capacidade de adsorção da monocamada; K_a - constante dos modelos; n_1 - parâmetro de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema.

Figura A 3 – Dados experimentais do sistema com Ti:CF, ajustados as isotermas de adsorção de (a) Langmuir e (b) SIPS

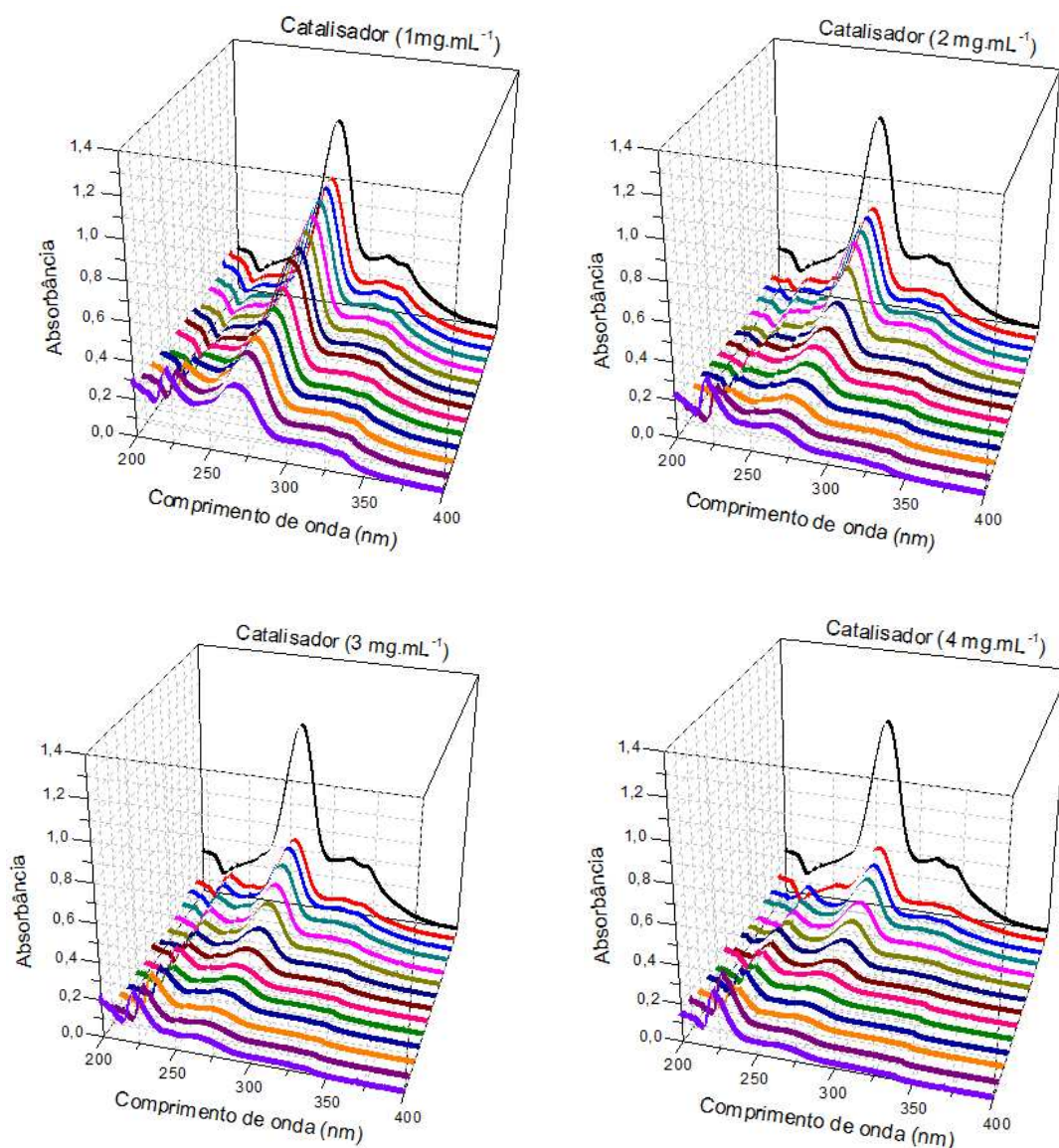


8. APÊNDICE B

Tabela B 1– Áreas abaixo das curvas espectrais dos sistemas com diferentes fontes de irradiação.

Sistemas	Área					
	Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF	CF	Fotólise
CIP pH 5	56,81	60,97	60,99	60,99	56,80	56,71
Ads	38,89	47,69	54,1	47,69	58,6	---
Led Grow	27,11	39,93	51,23	39,25	70,13	63,01
Led	26,88	39,42	56,39	37,99	63,91	65,18
Halógena	41,27	65,92	72,50	62,42	91,81	90,76
Infra	84,14	117,47	129,46	114,41	143,32	144,35

Figura B 1- Mudanças dos espectros UV, ao longo do tempo, para os sistemas com carga de Ag-Ti:CF distintas.



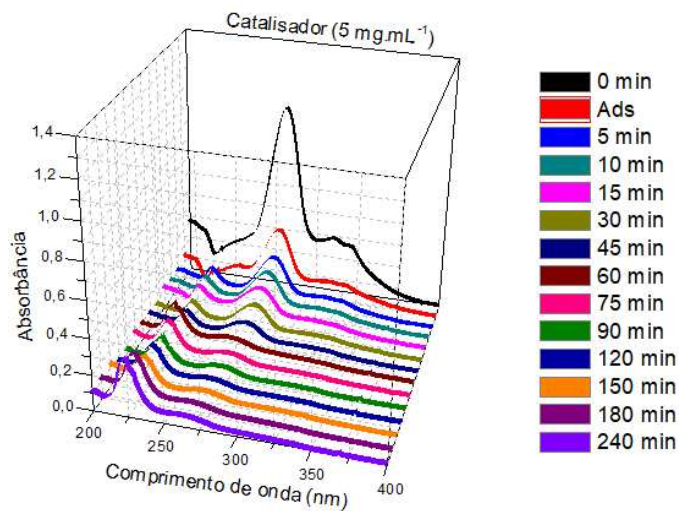
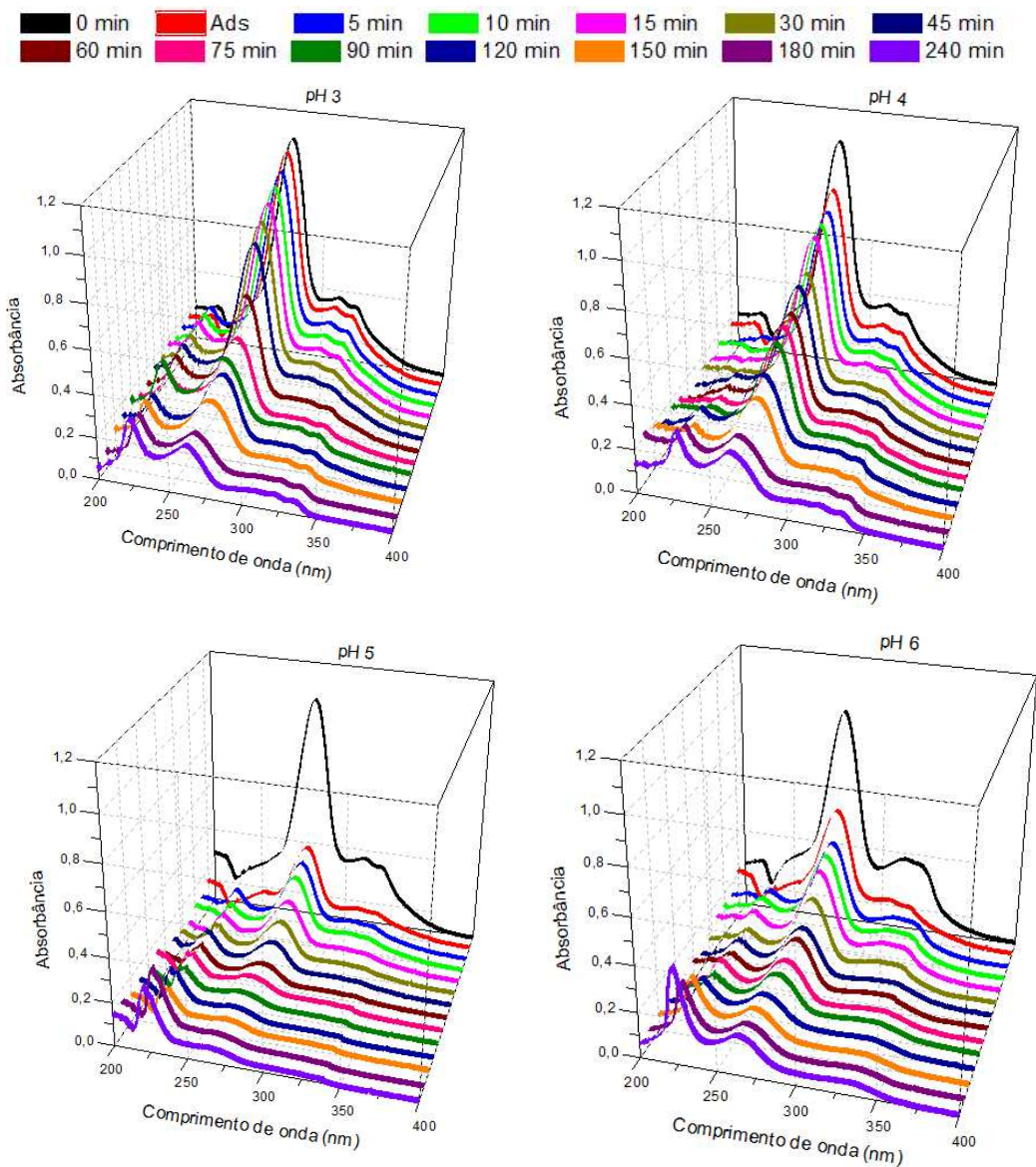


Figura B 2- Mudanças dos espectros UV, ao longo do tempo, para os sistemas com pH da solução igual a 3, 4, 5, 6, e 7. Assim como para o sistema sem tampão (St)



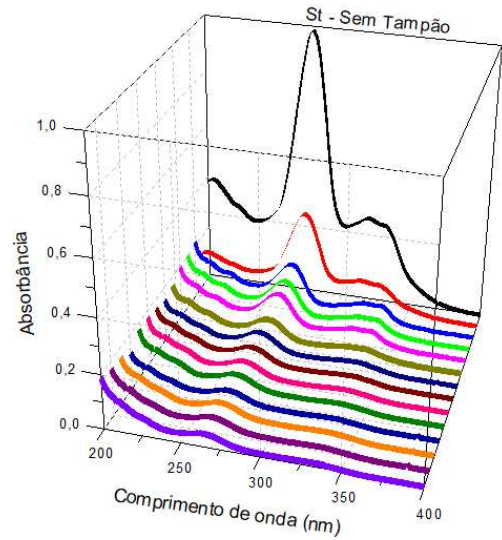
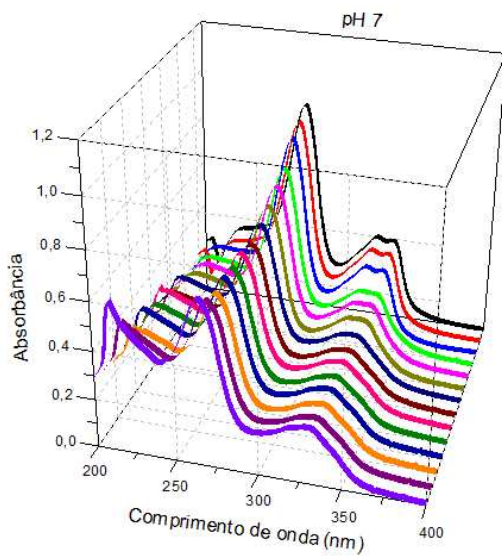


Figura B 3 – (a) Cinética do pH do sistema St e (b) espectros de absorvância dos tampões utilizados para ajuste do pH

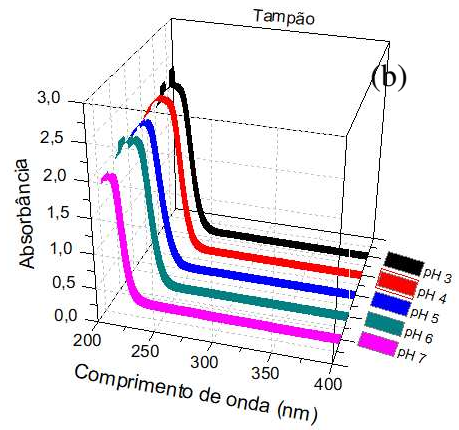
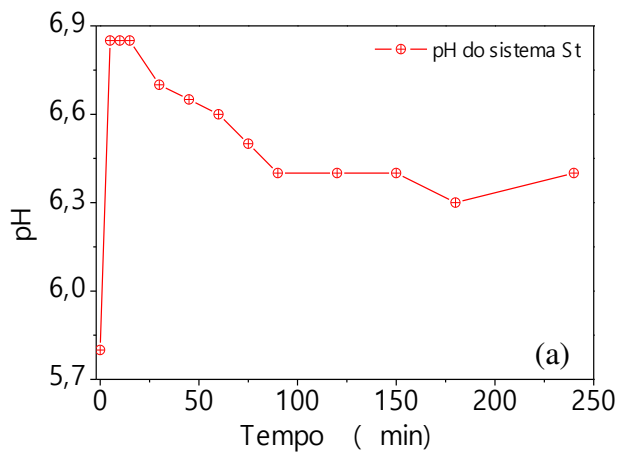
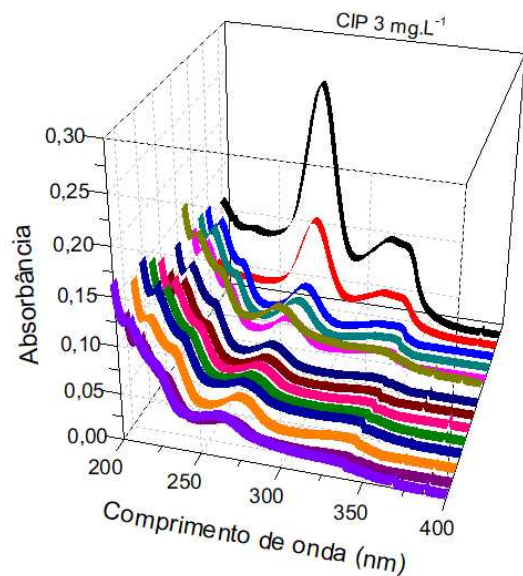
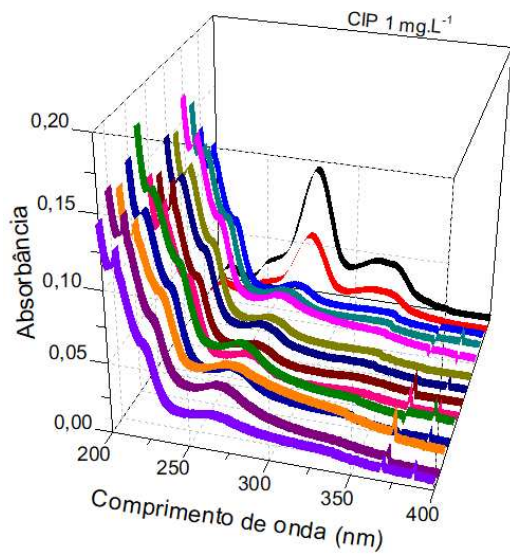


Figura B 4 – Mudanças nos espectros de absorvância, em função do tempo de irradiação, para concentrações iniciais de CIP 1, 3, 5, 7 e 10 mg.L⁻¹.



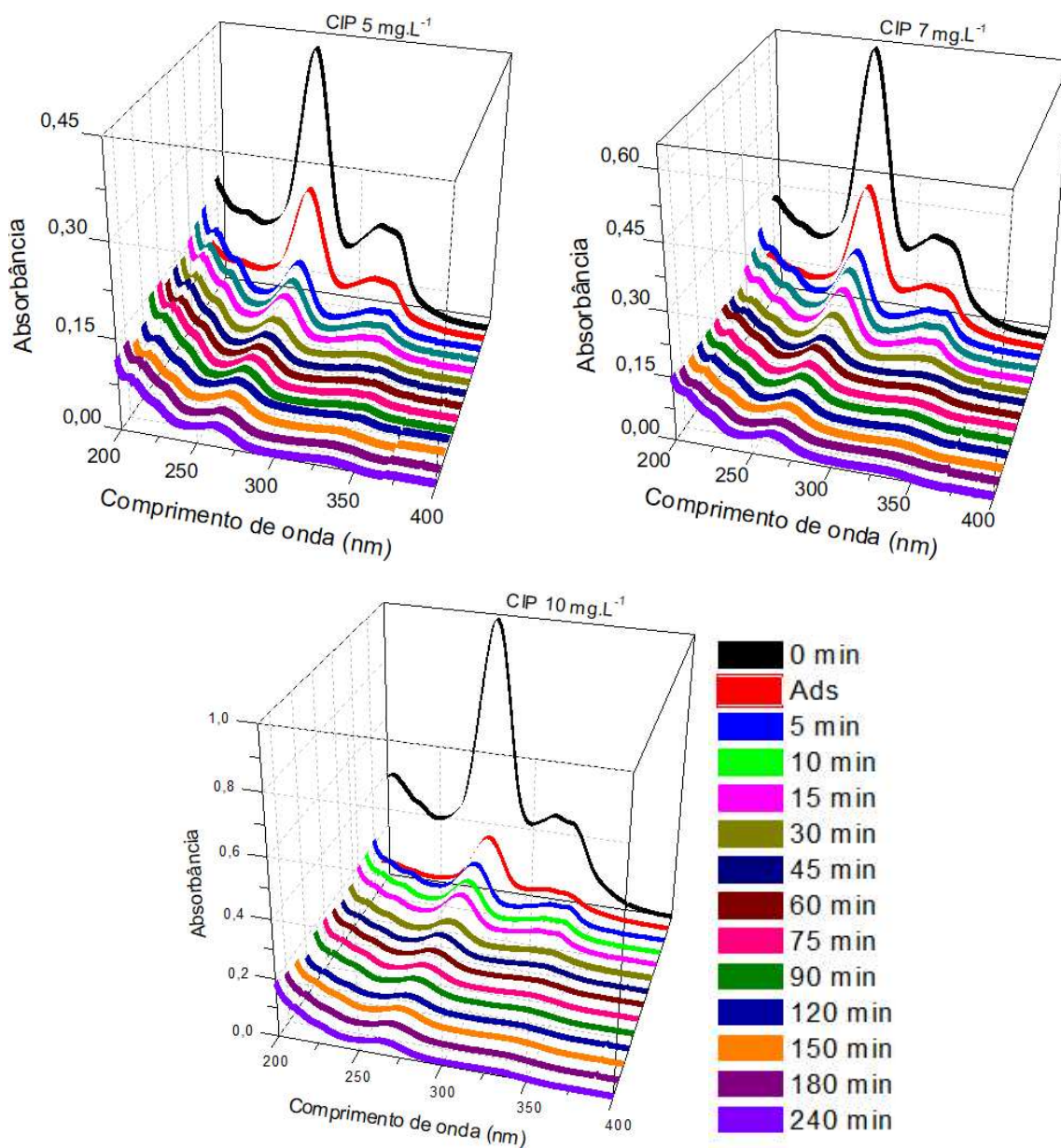
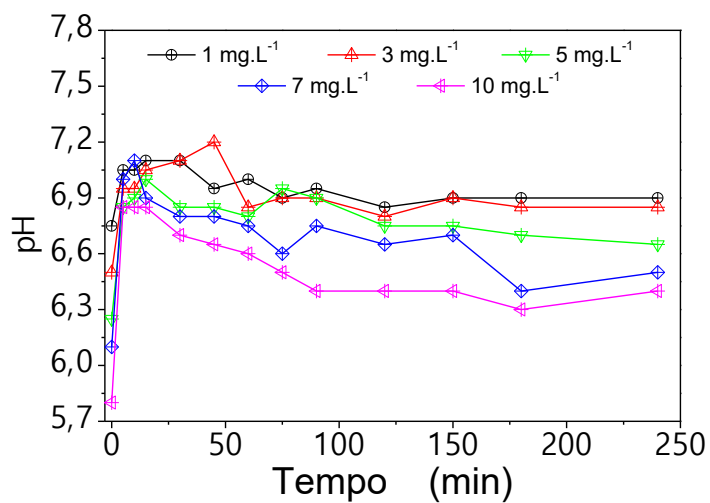


Figura B 5 – Variações do pH durante a fotodegradação do CIP nas concentrações de 1 mg.L⁻¹, 3 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, 7 mg.L⁻¹ e 10 mg.L⁻¹.



9. APÊNDICE C

Tabela C 1- Caracterização Físico-química da água da torneira coletada na UFCG, campus de Campina Grande

Parâmetros	Resultados
Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho.cm}^{-1}$ a 25°C	328,1
Potencial Hidrogeniônico, pH a 24,4°C	7,7
Turbidez, (uT)	1,4
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co.L ⁻¹)	7
Dureza em Cálcio (Ca ⁺⁺), mg.L ⁻¹	21,4
Dureza Magnésio (Mg ⁺⁺), mg.L ⁻¹	15,1
Dureza Total (CaCO ₃), mg.L ⁻¹	116,5
Sódio (Na ⁺), mg.L ⁻¹	33,3
Potássio (K ⁺), mg.L ⁻¹	5,7
Alumínio (Al ³⁺), mg.L ⁻¹	0,04
Ferro Total, mg.L ⁻¹	0,07
Alcalinidade em Hidróxidos, mg.L ⁻¹ (CaCO ₃)	0
Alcalinidade em carbonatos, mg.L ⁻¹ (CaCO ₃)	0
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg.L ⁻¹ (CaCO ₃)	90,8
Alcalinidade Total, mg.L ⁻¹ (CaCO ₃)	90,8
CO ₂ livre mg.L ⁻¹	3,2
Sulfato (SO ₄ ⁻), mg.L ⁻¹	25,4
Fósforo Total, mg.L ⁻¹	0
Cloreto (Cl ⁻), mg.L ⁻¹	52,5
Nitrato (N-NO ₃ ⁻), mg.L ⁻¹	0,03
Nitrito (N-NO ₂ ⁻), mg.L ⁻¹	0,001
Âmonia (NH ₃), mg.L ⁻¹	0,08
Sílica, mg.L ⁻¹ (SiO ₂)	7,3
ILS (Índice de Saturação de Langelier)	-0,5
STD (Sólidos Totais Dissolvidos a 180°C), mg.L ⁻¹	271,7

Figura C 1 - Espectros de absorvância UV antes e após a fotodegradação da solução salina de CIP, sem tampão, e variação de pH para cada sistema.

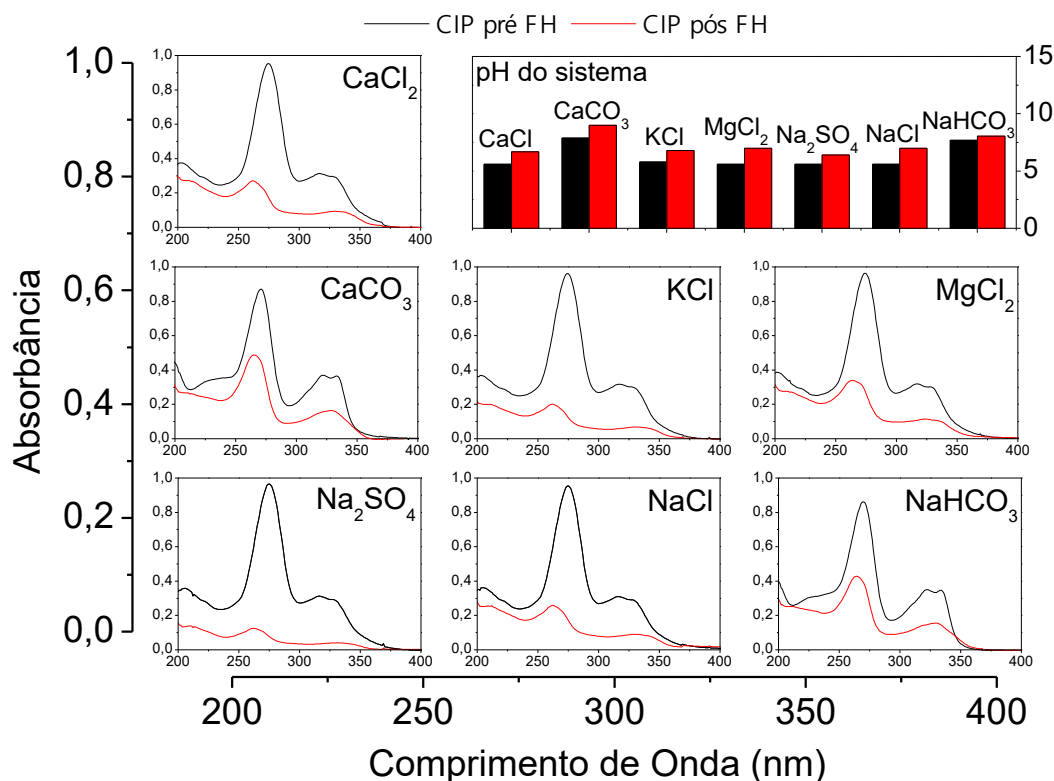


Figura C 2 - Espectros de absorvância UV antes e após a fotodegradação da solução salina de CIP, com tampão acetato pH5, e espectro de absorvância UV da solução tampão com os diferentes sais.

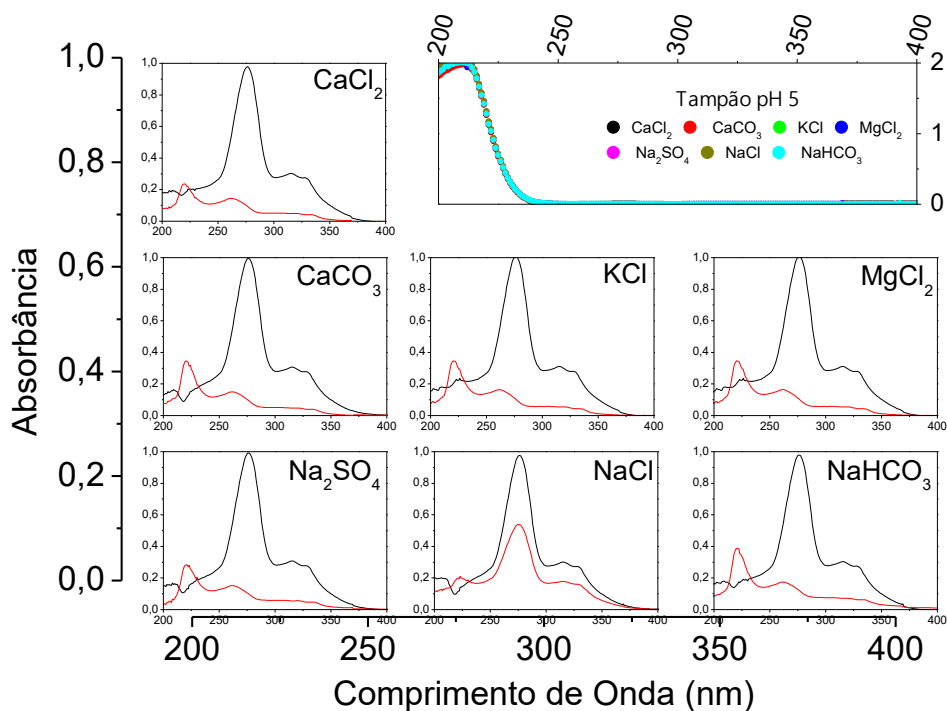


Figura C 3 - Espectro de absorvância UV da solução de IPA, EDTA e AgNO₃.

