



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JAYNNE DOS SANTOS MARTINS

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURA À BASE DE HIDROXIAPATITA
E MAGADIÍTA PARA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM MEIO AQUOSO**

SÃO LUÍS – MA

2025

JAYNNE DOS SANTOS MARTINS

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURA À BASE DE HIDROXIAPATITA
E MAGADIÍTA PARA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara

Coorientador: Marco Aurélio Suller

São Luís - MA

2025

Ficha da Biblioteca

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Martins, Jaynne dos Santos.

DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURA À BASE DE
HIDROXIAPATITA E MAGADIÍTA PARA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA
EM MEIO AQUOSO / Jaynne dos Santos Martins. - 2025.
73 f.

Coorientador(a) 1: Marco Aurélio Suller.

Orientador(a): Ana Clécia Santos de Alcântara.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis,
2025.

1. Materiais Heteroestruturados. 2. Hidroxiapatita.
3. Magadiíta. 4. Fotocatálise. I. Alcântara, Ana Clécia
Santos de. II. Suller, Marco Aurélio. III. Título.

JAYNNE DOS SANTOS MARTINS

Aprovada em: 17 de Julho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara (Orientadora)
UFMA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
UFMA

Prof. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini
UFPI

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus primeiramente, fonte de força, sabedoria e inspiração, por ter me sustentado em cada etapa desta jornada.

Aos meus orientadores, Dra. Ana Clécia Alcântara e Dr. Marco Suller, pela dedicação, paciência e apoio ao longo deste percurso. Suas orientações foram essenciais para meu crescimento acadêmico e pessoal, em especial a professora Ana por sempre estar ao meu lado e por sua amizade. Sou muito grata por todo o aprendizado!

Ao Programa Estratégico Emergencial de Combate a Surtos, Endemias, Epidemias e Pandemias”. (Projeto Eletrotreat) aprovado pela capes, pelo financiamento da pesquisa.

À Dra. Mayara Teixeira, por toda ajuda durante essa etapa oferecendo apoio, sugestões valiosas e incentivo constante, indo além da vida acadêmica. Sua ajuda foi fundamental em meu crescimento. Obrigada por sua amizade!

Agradeço a minha família: Nívia Maria Coelho, Natanael Sousa, Jaylla Martins e Layne Martins, por todo o amor, apoio e por estarem sempre ao meu lado, nos momentos bons e nos difíceis. Sou imensamente grata a presença de vocês em minha vida.

Gostaria de agradecer ao meu pai, Jaimes Martins (in memoriam), que durante todos os seus dias ao meu lado apoiou meu sonho de estudar.

Aos meus amigos do laboratório Bionanos, Josefa, Lucas, Elaine, Fernanda, agradeço a todos os membros pelos momentos especiais, pelos cafés e pelas muitas conversas. Vocês tornaram essa caminhada mais leve!

E a todos que contribuíram direta e indiretamente durante a minha formação!

Obrigada a todos!

RESUMO

A crescente preocupação com a poluição ambiental tem impulsionado o estudo de contaminantes emergentes, como os antibióticos, devido aos seus impactos adversos nos ecossistemas aquáticos. Nesse cenário, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma abordagem promissora para a degradação desses poluentes. Com base nisso, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um fotocatalisador eficiente, combinando hidroxiapatita dopada com prata (Hap-Ag) e suportado magadiíta (Mag), visando a aplicação em processos de remediação. Os materiais foram sintetizados por método hidrotérmico (para a Magadiíta) e precipitação in situ (para os derivados de Hap), sendo caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET) e espectroscopia de refletância difusa (DRS), para determinar material mais eficaz. A atividade fotocatalítica foi avaliada na degradação do antibiótico ciprofloxacina, com a otimização dos parâmetros reacionais. Sob radiação UV, utilizando 50 mL de solução (10 ppm) a pH 4 e 30 mg de catalisador, a heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 alcançou 100% de remoção em 90 minutos. O material também apresentou boa estabilidade, mantendo eficiência superior a 50% após cinco ciclos de reutilização. O menor valor de Carbono orgânico não purgável obtido para essa amostra indica uma maior eficiência de mineralização do contaminante. Nos testes eletroquímicos, o diagrama de Nyquist revelou menor semicircunferência para a amostra Hap-Ag1/Mag5, sugerindo menor resistência à transferência de carga, possivelmente associada à melhor dispersão da prata e à formação de uma rede condutora mais eficiente. A resposta transiente de fotocorrente demonstrou maiores picos de corrente sob iluminação, indicando separação mais eficiente dos pares elétron-lacuna. Por fim, testes com sequestradores de radicais apontaram que lacunas fotoexcitadas (h^+) são as principais espécies reativas envolvidas no mecanismo de degradação. Esses resultados evidenciam o potencial da heteroestrutura desenvolvida para aplicações em processos de tratamento de águas contaminadas por fármacos.

Palavras-chave: Materiais Heteroestruturados, Hidroxiapatita, Magadiíta, Fotocatalise.

ABSTRACT

The growing concern about environmental pollution has driven the investigation of emerging contaminants, such as antibiotics, due to their adverse impacts on aquatic ecosystems. In this context, heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising approach for the degradation of these pollutants. Based on this, the present work proposes the development of an efficient photocatalyst by combining silver-doped hydroxyapatite (Hap-Ag) supported on magadiite (Mag), aiming at its application in remediation processes. The materials were synthesized using a hydrothermal method (for Magadiite) and in situ precipitation (for Hap derivatives), and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET), and diffuse reflectance spectroscopy (DRS), to determine the most efficient composition. The photocatalytic activity was evaluated for the degradation of the antibiotic ciprofloxacin, with optimization of the reaction parameters. Under UV irradiation, using 50 mL of solution (10 ppm) at pH 4 and 30 mg of catalyst, the heterostructure Hap-Ag1/Mag5 achieved 100% removal within 90 minutes. The material also exhibited good stability, maintaining over 50% efficiency after five reuse cycles. The lowest Non-purgeable organic carbon value observed for this sample indicates a more efficient contaminant mineralization. In the electrochemical tests, the Nyquist plot showed a smaller semi-circle radius for the Hap-Ag1/Mag5 sample, suggesting lower charge transfer resistance, possibly associated with better silver dispersion and the formation of a more efficient conductive network. The transient photocurrent response showed the highest current peaks under illumination, indicating more effective separation of electron-hole pairs. Finally, radical scavenger tests indicated that photoexcited holes (h^+) are the main reactive species involved in the degradation mechanism. These results highlight the potential of the developed heterostructure for applications in the treatment of water contaminated by pharmaceuticals.

Keywords: Heterostructured Materials, Hydroxyapatite, Magadiite, Photocatalysis.

Integração da Pesquisa aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

O presente trabalho possui grande relevância social e ambiental ao propor uma solução eficiente e sustentável para a degradação de contaminantes emergentes, como os antibióticos. A fotocatalise heterogênea, utilizando materiais como a hidroxiapatita dopada com prata e suportada em magadiíta, demonstra não apenas elevada eficiência na remoção de ciprofloxacina, mas também estabilidade e reutilização, o que a torna uma alternativa economicamente viável e ambientalmente responsável. Nesse contexto, o estudo contribui diretamente para o Objetivo de desenvolvimento Sustentável (ODS) 6 (Água Potável e Saneamento), ao oferecer tecnologias para melhorar a qualidade da água por meio da redução da poluição e do tratamento de efluentes. Além disso, alinha-se ao ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), ao promover o desenvolvimento de tecnologias limpas e sustentáveis para o tratamento de resíduos farmacêuticos. Também há contribuição para o ODS 3 (Saúde e Bem-Estar), pois a mitigação da presença de antibióticos em corpos hídricos reduz o risco de desenvolvimento de bactérias resistentes, protegendo a saúde pública. Dessa forma, a proposta do trabalho não apenas avança no campo da ciência e tecnologia, como também oferece impactos positivos para a sociedade, alinhando-se aos princípios de sustentabilidade e preservação ambiental.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Contaminantes Emergentes classificados por categorias com base em sua origem, uso e características químicas.

Figura 2: Esquema baseado na excitação de materiais semicondutores no mecanismo de Fotocatálise.

Figura 3: Representação estrutural da célula unitária da hidroxiapatita pura.

Figura 4: Representação estrutural da magadiíta pura, a) representação superior da lamela, b) visão lateral da lamela.

Figura 5: DRX da Hap com diferentes dopagens da prata.

Figura 6: DRX para a Mag, Hap-Ag1, Hap/Mag e Hap-Ag1/MagY (y = 5, 10, 20%).

Figura 7: Infravermelho para as estruturas: Hap, Mag, Hap/Ag1, Hap1/Mag5;

Figura 8: Imagens da morfologia para as amostras: a) Magadiíta, b) Hidroxiapatita, c) Hap-Ag1 e d) Hap-Ag1/Mag5.

Figura 9: Imagens de mapeamento elementar e EDS para as amostras: a) Magadiíta, b) Hidroxiapatita, c) Hap-Ag1/Mag5 e d) Hap-Ag1/Mag5;

Figura 10: Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio para: a) Mag, b) Hap c) Hap-Ag1 e d) Hap-Ag1/Mag5.

Figura 11: a) Espectros de absorção UV-Vis dos materiais e b) diagrama de Tauc para determinar a energia de banda proibida para Hap-pura, Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5.

Figura 12: Estudo do comportamento anfótero e determinação do pKa do antibiótico ciprofloxacino.

Figura 13: Ponto de carga zero dos materiais Hap, Mag, Hap/Mag, Hap-Ag1/Mag5.

Figura 14: Teste fotocatalítico para Hap pura, Hap-Ag1 e fotólise sob luz UV com o poluente ciprofloxacino.

Figura 15: Teste fotocatalítico da modificação Hap-Ag1/Mag5 suportada em diferentes porcentagens de magadiíta (5, 10 e 20%).

Figura 16: Estudo da concentração do catalisador Hap-Ag1/Mag5 com o poluente ciprofloxacino.

Figura 17: Estudo do efeito de pH do meio na presença do contaminante ciprofloxacino.

Figura 18: Influência de sequestradores de radicais na fotodegradação de ciprofloxacino na presença de Hap-Ag1/Mag5 em 90min e pH 4.

Figura 19: Diagrama de Nyquist EIS

Figura 20: Análises de fotocorrente em luz UV para Hap, Hap-Ag1, Hap-Ag1/Mag5 à temperatura ambiente

Figura 21: Análises de fotocorrente em luz UV para Hap, Hap-Ag1, Hap-Ag1/Mag5 à temperatura ambiente.

Figura 22: Teste de reciclo do fotocatalisador Hap-Ag1/Mag5 em 90 min e pH 4.

Figura 23: Difratoograma de raio X do material Hap-Ag5/Mag5 após os testes de reciclo

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Código dos materiais desenvolvidos.

Tabela 2: Área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros dos materiais sintetizados: Hap, Mag, Hap-Ag1, Hap-Ag1/Mag5.

Tabela 3: Dados da análise quantitativa, de fluorescência de raio X, da heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5.

Tabela 4: Comparação entre a eficiência da heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 e outros catalisadores apresentados na literatura para a degradação da ciprofloxacina.

ÍNDICE DE SIGLAS

Hap: Hidroxiapatita

Mag: Magadiíta

Hap-Ag: Hidroxiapatita dopada com prata

Hap-Ag1/Mag5: Hidroxiapatita dopada com 1% prata suportada em 5% de Magadiíta

UV-Vis: Ultravioleta e visível

DRX: Difração de raios X

FTIR: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

UV: Radiação Ultravioleta

e⁻: Elétron

h⁺: Lacuna ou Buraco

Cipro: Ciprofloxacino

RPM: Rotações por Minuto

BET: Brunauer, Emmett e Teller

BJH: Barret, Joyner e Halenda

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

u.a.: Unidades Arbitrárias

DRS: Espectroscopia de Reflectância Difusa

PCZ: Ponto de Carga Zero

TOC: Carbono Orgânico Total

NPOC: Carbono Orgânico não Purgável

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1. Contaminantes Emergentes	5
2.2. Fotocatálise.....	7
2.3. Heteroestrutura	10
2.4. Hidroxiapatita como fotocatalisador	12
2.5. Silicato Lamelar Magadiíta	14
3. OBJETIVO.....	17
3.1. Objetivo Geral:.....	17
3.2. Objetivos específicos.....	17
4. METODOLOGIA	18
4.1. Materiais.....	18
4.2. Síntese da Magadiíta	18
4.3. Síntese da Hidroxiapatita	18
4.4. Modificação da Hap com prata (Hap-Agx).....	19
4.5. Síntese da Heteroestrutura.....	19
4.6. Caracterizações dos Materiais	20
4.6.1. Espectroscopia na região do UV-Visível.....	20
4.6.2. Difração de Raio X (DRX).....	20
4.6.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	20
4.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
4.6.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	21
4.6.6. Fluorescência de Raio X.....	21
4.6.7. Adsorção-Dessorção de Nitrogênio.....	21
4.6.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	22
4.7. Análises Eletroquímicas.....	22
4.8. Atividade Fotocatalítica	23
4.8.1. Análise de carga superficial (Ponto de carga Zero – pH pcz)	23
4.8.2. Teste de reciclo.....	23
4.8.3. Teste de inibidores de radicais.....	24
4.8.4. Análise de Mineralização de Ciprofloxacina.....	24

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1. Caracterizações Físico-Químicas	25
5.1.1. Estudo da Modificação de Ag em hidroxiapatita	25
5.1.2. Estudo do percentual de suporte Magadiíta	26
5.2. Atividade Fotocatalítica	37
6. CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação com a poluição ambiental tem se expandido para além dos contaminantes tradicionais, como metais pesados e compostos orgânicos persistentes, abrangendo uma nova categoria de substâncias conhecidas como contaminantes emergentes. Esses poluentes incluem produtos farmacêuticos, hormônios, pesticidas, produtos de higiene pessoal e outros compostos sintéticos que, mesmo em baixas concentrações, podem representar riscos significativos para os ecossistemas e a saúde humana. Dentre os diversos contaminantes emergentes, os antibióticos merecem atenção especial, o descarte inadequado de antibióticos no meio ambiente é uma preocupação crescente devido aos graves impactos que esses compostos podem causar (Bouyarmane et al., 2021; Morin-Crini et al., 2022; Richardson; Ternes, 2022; Tong et al., 2022).

Os antibióticos podem entrar em cadeias alimentares, quando lançados em corpos d'água ou solos, gerando bioacumulação em organismos aquáticos e terrestres, causando intoxicações, desenvolvimento de resistência bacteriana dificultando o tratamento de infecções em humanos e animais, além de poder alterar o equilíbrio microbiológico dos ecossistemas, afetando a biodiversidade e comprometendo a qualidade ambiental. No período da pandemia, os riscos de intoxicação ambiental foram amplificados pela falta de sistemas adequados para o manejo de resíduos hospitalares e domésticos. Muitos países não estavam preparados para lidar com o descarte massivo de medicamentos, aumentando a urgência de estratégias globais para o gerenciamento sustentável desses resíduos (Kong et al., 2024; Singh; Singh; Kumar Mishra, 2024; Wu; Tong; Liu, 2025).

Diante desse cenário, é fundamental investir em tecnologias avançadas para a remoção de contaminantes emergentes, aprimorar a regulamentação sobre o uso e descarte de antibióticos e conscientizar a população sobre os impactos ambientais desses compostos. O desenvolvimento de novas técnicas para tratamentos de ambientes aquáticos, vem se intensificando ao longo dos anos e uma alternativa promissora para o tratamento de poluentes emergentes é por meio da fotocatalise, que é um processo oxidativo avançado heterogêneo, que são baseados na geração de espécies altamente reativas que possuem elevado potencial oxidante, e diante disso, apresenta uma alta eficiência na degradação de substâncias tóxicas e recalcitrantes. (Bouyarmane et al., 2021; Fernandes Júnior et al., 2021; Luan; Chang, 2024; Santos et al., 2023)

Diferentes métodos podem ser utilizados para a geração dessas espécies reativas, incluindo processos fotoquímicos, como é o caso da fotocatalise heterogênea. O uso de nanomateriais modificados, na fotocatalise heterogênea, representa uma abordagem promissora para a degradação de fármacos em ambientes aquáticos. A versatilidade destes materiais, aliada à possibilidade de alterações em suas propriedades através de modificações e formação de compósitos, oferece aplicações no tratamento de efluentes contendo poluentes farmacêuticos (Guo et al., 2024b; Tarannum et al., 2024; Zhang et al., 2022).

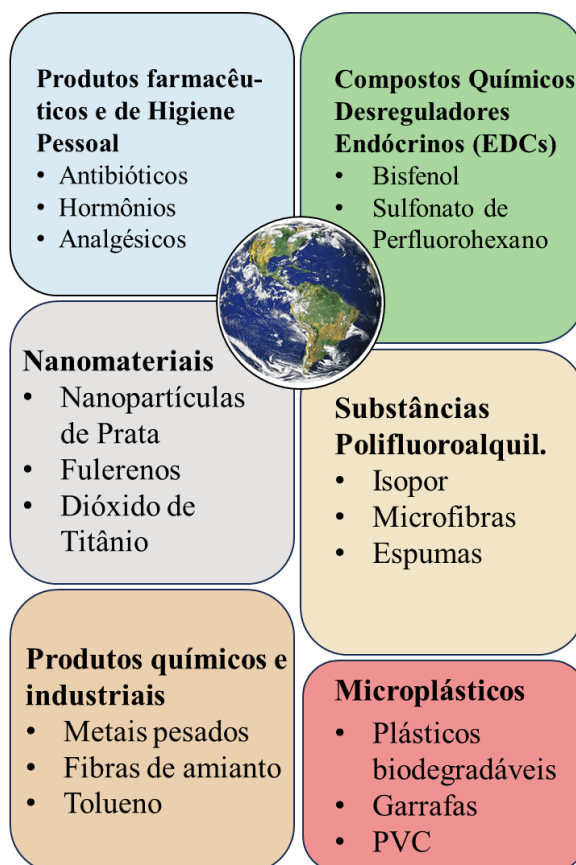
O trabalho em questão, visa trabalhar na construção de um sistema heteroestruturado que explora de forma sinérgica os mecanismos de adsorção e fotocatalise, otimizando a eficiência na remoção de contaminantes emergentes. A combinação da hidroxiapatita com o material lamelar Magadiíta, busca descontaminação através da degradação fotocatalítica da ciprofloxacina por meio da geração de espécies reativas, além de também usar a adsorção no processo de remoção, promovendo maior concentração do poluente na interface ativa. Essa dupla funcionalidade permite que o contaminante seja primeiro retido na superfície do catalisador e, em seguida, eficientemente degradado sob irradiação, resultando em maior taxa de remoção e possível redução da formação de subprodutos tóxicos. Assim, o material desenvolvido demonstra um comportamento multifuncional inovador, unindo propriedades estruturais e eletrônicas que o tornam promissor para aplicações em tratamentos avançados de águas contaminadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Contaminantes Emergentes

Nas últimas décadas, o avanço da ciência e da tecnologia permitiu a detecção de uma ampla gama de substâncias químicas em ambientes aquáticos, conhecidas como contaminantes emergentes. Esses representam uma categoria de poluentes presentes no meio ambiente que não são amplamente monitorados e regulamentados. Esses contaminantes podem ser classificados por categorias dependendo de sua origem, como pode ser observado na Figura 1, destacam-se os fármacos, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, químicos industriais e nanomateriais que são amplamente detectados em águas superficiais e subterrâneas devido ao uso crescente e à eliminação inadequada (Richardson; Kimura, 2020). A falta de estrutura para regulamentação dessa questão, leva a consequência de insuficiência de dados sobre sua real proporção de contaminação.

Figura 1: Contaminantes emergentes classificados por categorias com base em sua origem, uso e características químicas.



Fonte: Adaptação de (Li et al., 2024)

O principal problema dos contaminantes emergentes é que, mesmo em baixas concentrações, eles podem interferir nos sistemas biológicos. Diferente de poluentes convencionais como metais pesados ou derivados do petróleo, os contaminantes emergentes muitas vezes passam despercebidos pelas estações de tratamento de esgoto convencionais, pois não foram projetadas para removê-los. Como resultado, essas substâncias são continuamente lançadas em rios, lagos e reservatórios. Na fauna aquática, a exposição prolongada a esses contaminantes pode causar alterações endócrinas, reprodutivas e comportamentais. Há casos documentados de feminilização de peixes, desenvolvimento anômalo de larvas e alterações genéticas decorrentes da presença de fármacos e hormônios sintéticos nos ambientes aquáticos. Esses também podem afetar a flora, causando inibição de processos metabólicos essenciais, como a fotossíntese, além de interferência na disponibilidade de nutrientes e no equilíbrio das comunidades microbianas (Baaloudj et al., 2021; Meng et al., 2025).

Dentre os diversos contaminantes emergentes, os antibióticos merecem atenção especial devido ao risco associado à seleção de bactérias resistentes e à alteração da microbiota ambiental. Um exemplo particularmente preocupante é a ciprofloxacina, um antibiótico da classe das fluoroquinolonas amplamente utilizado no tratamento de infecções humanas e veterinárias. Por ser amplamente consumida e excretada em grande parte na forma ativa, a ciprofloxacina é comumente detectada em águas residuárias, rios, lagos e até mesmo em águas subterrâneas. A presença contínua da ciprofloxacina no ambiente pode afetar microrganismos essenciais aos ciclos biogeoquímicos, além de promover a disseminação de genes de resistência, configurando uma ameaça à eficácia futura dos antibióticos. Além disso, sua estrutura química complexa e estabilidade frente aos processos convencionais de tratamento tornam sua remoção um desafio técnico (Ebert et al., 2011).

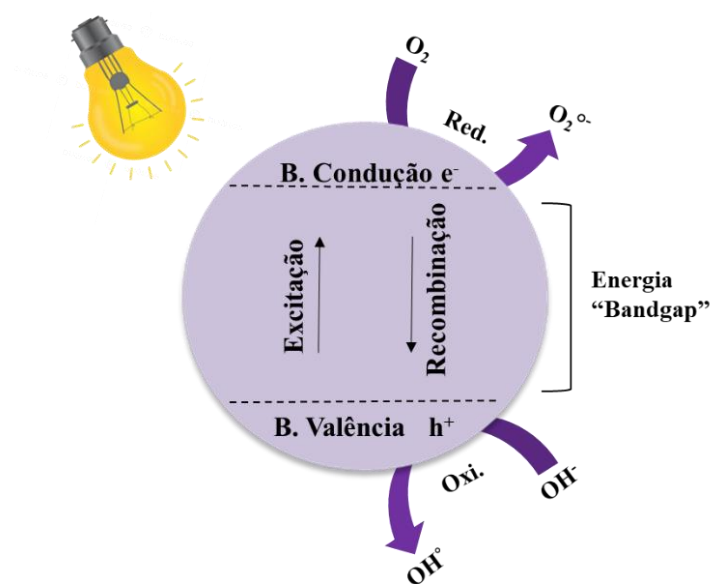
Com base nisso, podemos observar que estudos vêm sendo desenvolvidos para remoção de cipro de ambientes aquáticos, porém ainda é um desafio devido à sua persistência e resistência aos processos convencionais de tratamento de água (Zahoor et al., 2022). Entre as tecnologias disponíveis, a fotocatalise apresenta vantagens consideráveis por permitir a completa degradação do contaminante sem a geração de subprodutos tóxicos. O desenvolvimento de novos fotocatalisadores e a otimização das condições reacionais são essenciais para tornar essa tecnologia ainda mais eficiente e economicamente viável, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais dos fármacos no meio ambiente.

2.2. Fotocatálise

Dentre as alternativas para descontaminação ambiental uma das que vem chamando atenção no campo de remoção é a fotocatálise, que se destaca como uma das estratégias mais eficientes e sustentáveis. Esse processo baseia-se na ativação de um fotocatalisador por radiação UV ou solar para a geração de espécies oxidantes capazes de degradar contaminantes orgânicos. O mecanismo ocorre por meio da excitação de elétrons na superfície do material semiconductor, resultando na formação de radicais livres que quebram a estrutura molecular do contaminante orgânico até sua mineralização (Krakowiak et al., 2021; Tan et al., 2023; Zawadzki, 2022).

A fotocatálise heterogênea é um processo químico que se baseia na interação entre a luz e materiais, que geralmente é um semiconductor sólido para promover reações químicas, tais como o dióxido de titânio (TiO_2) ou óxido de zinco (ZnO) (Bayan et al., 2021; Mohamed et al., 2023; Zeinali Heris et al., 2023), que atuam como catalisadores na presença de luz, como a ultravioleta ou visível. Essa tecnologia tem despertado grande interesse devido ao seu potencial para diversas aplicações, entre as principais destaca-se, o tratamento de efluentes industriais e águas contaminadas. A capacidade do processo de degradar compostos recalcitrantes, como corantes, pesticidas e produtos farmacêuticos, contribui para a preservação ambiental (Bharali et al., 2024; EL-Saeid; BaQais; Alshabanat, 2022; Yang et al., 2025).

Figura 2: Esquema baseado na excitação de materiais semicondutores no mecanismo de fotocatálise.



Fonte: Autoria Própria

Esse fenômeno de degradação por meio da fotocatalise baseia-se na absorção de fótons por meio de semicondutores quando o material é irradiado com luz de comprimento de onda adequado. A Figura 2 representa o esquema de excitação de semicondutores no processo fotocatalítico, onde se a energia for maior ou igual à largura da banda proibida (*band gap*) do semicondutor, um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna (h^+) na BV, fazendo com que inicie reações químicas que produzem espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila ($\cdot OH$) ou superóxido ($\cdot O_2^-$) entre outras. Essas espécies altamente oxidativas atacam as moléculas do contaminante orgânico, promovendo a quebra de suas estruturas químicas complexas e resultando em subprodutos menos tóxicos e, idealmente, em compostos inofensivos, como dióxido de carbono e água (Pichat, 1994; Zhang et al., 2023).

No entanto, apesar dos avanços significativos, ainda existem desafios a serem superados para ampliar sua eficiência e viabilidade comercial. A fotocatalise heterogênea enfrenta a baixa eficiência na absorção de luz visível pelos semicondutores convencionais, isso restringe a utilização da luz solar como fonte energética, exigindo modificações estruturais de materiais para ampliar o espectro de absorção (Luan; Chang, 2024; Yue et al., 2024). Além disso, a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna reduz a eficiência do processo, sendo necessário o desenvolvimento de estratégias para prolongar a vida útil dessas espécies reativas. Outro obstáculo é a dificuldade na recuperação e reutilização do catalisador, o que impacta a viabilidade econômica da tecnologia.

A fotocatalise oferece vantagens significativas, como alta eficiência na remoção de contaminantes resistentes e capacidade de mineralização completa dos compostos. Essa técnica é especialmente relevante para antibióticos, que, quando descartados inadequadamente, contribuem para a resistência bacteriana e a contaminação ambiental. Estudos demonstram que a fotocatalise é eficaz na degradação de diversos tipos de antibióticos, incluindo fluoroquinolonas, tetraciclina e sulfonamidas, frequentemente encontrados em águas residuais de hospitais e indústrias farmacêuticas. (El Bekkali et al., 2022; Guo et al., 2024b; Zeinali Heris et al., 2023)

Além disso, avanços no desenvolvimento de semicondutores, como a modificação com metais ou a combinação com outros materiais, têm melhorado a eficiência do processo, permitindo sua aplicação com luz solar, reduzindo custos e ampliando sua viabilidade ambiental. A dopagem é um método que introduz impurezas na rede cristalina de um semicondutor de maneira que modifica as propriedades intrínsecas do material (Raudonyte-Svirbutaviciene et al., 2024). O dopante também pode contribuir com atribuição de novos níveis de energia no *band*

gap, e como vantagem tem-se a redução do intervalo entre a BV e a BC. Assim, por meio desse processo pode-se mudar a região de absorção do semicondutor, fazendo com que sejam excitados com fótons de menor energia.

AlMohamadi et al., realizaram um estudo de revisão a fim de comparar ZnO e TiO₂ e estudar suas combinações, (AlMohamadi et al., 2024), o estudo mostra que devido à suas faixas de *band gap* esses materiais sofrem limitações no processo de fotocatalise e para aprimorar essas propriedades esses são combinados com outros materiais, usando carbono como suporte ou realizando heterojunções como Pb/ZnO, Fe₃O₄/ TiO₂, e o estudo conclui que essas combinações aumentam a eficiência de degradação, além da reutilização, mostrando aumento na estabilidade.

Em um estudo realizado por TRIPATHY et al., 2022, os autores mostram um fotocatalisador baseado em MOF bimetálico de Ce/Zr para remoção de cipro, com uma eficiência de 90,8% de degradação em 60 min, os autores consideram a melhora na atividade por conta da incorporação de íons de valência (Ce³⁺/Ce⁴⁺), que contribuíram no aumento na densidade de elétrons ao redor dos íons Zr⁴⁺, juntamente com a geração de vacâncias. Um outro fotocatalisador que mostra uma boa atividade para degradação de cipro (99,4% em 120 min, sob luz visível) foi o desenvolvido por Zhang et al. (2022). O material foi baseado em nanofolhas de bismuto-molibdato 2D, e os autores atribuem essa atividade ao estreita lacuna de energia e ótimas atividades fotoeletroquímicas e boa separação de cargas do nanomaterial (Tripathy et al., 2022; Zhang et al., 2022).

Um trabalho de revisão também foi realizado por Mohtar et al., onde os autores apresentam os impactos da dopagem nas propriedades de fotocatalisadores para remoção de poluentes orgânicos, como melhorar as propriedades da superfície e interface, modificar o *band gap* e o podendo direcionar a estrutura eletrônica para uma coleta mais visível ou reduzir o processo de recombinação (Mohtar et al., 2021). Bouras apresenta algumas dessas propriedades em seu trabalho ao realizar a dopagem de um pó cerâmico local (mulita-cristobalita e mulita-zircão) dopado com MgO. Os autores afirmam que a dopagem trouxe uma atividade fotocatalítica melhor (92,95% em 45 min para degradação do corante Laranja II) e que isso está diretamente ligado à maior taxa de porosidade e em consequência fornece uma superfície mais ativa. (Bouras et al., 2023)

Um outro método que beneficia o desempenho de semicondutores para o processo fotocatalítico, é a combinação com outros materiais que atuam como suportes fotocatalíticos, for-

mando materiais heteroestruturados. Esse processo atribui ao novo material uma série de propriedades significativas como, uma maior eficiência na separação de cargas, contribuindo com redução da recombinação de elétrons e lacunas, aumentando o tempo de vida das cargas foto-geradas. A combinação de materiais pode estender a absorção para uma faixa maior do espectro eletromagnético, incluindo a região visível, tornando o processo mais eficiente sob iluminação natural. Alguns materiais suportes oferecem também maior área superficial, permitindo melhor dispersão dos semicondutores e aumentando o contato com os reagentes. Essas vantagens tornam os materiais heteroestruturados altamente promissores para aplicações em degradação de poluentes (Bezu; Taddesse; Diaz, 2024; Ge et al., 2022; Hong et al., 2012).

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia inovadora com grande potencial para diversas aplicações ambientais e industriais. No entanto, para que sua implementação em larga escala seja viável, é necessário avançar no desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos, otimizar as condições de reação e reduzir os custos associados ao processo. A utilização de semicondutores eficazes encontrados na literatura como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , apresentam problemas, como sua fotoestabilidade durante a incidência da luz. Mas com o contínuo progresso das pesquisas espera-se soluções eficazes para os problemas em questão e que o avanço da tecnologia desempenhe um papel fundamental na sustentabilidade e na transição para um futuro mais limpo e eficiente.

2.3. Heteroestrutura

Nos últimos anos, os materiais heteroestruturados têm ganhado destaque na área de ciência dos materiais como uma abordagem versátil e eficaz para potencializar diversas aplicações, especialmente em processos fotoquímicos. Esses materiais são formados pela junção de dois ou mais componentes com características eletrônicas, estruturais ou morfológicas distintas, resultando em sistemas capazes de exibir propriedades superiores às de seus constituintes isolados. A formação de heteroestruturas permite, por exemplo, otimizar a absorção de luz, melhorar a separação e o transporte de cargas elétricas, além de conferir maior estabilidade química e funcional ao sistema. Essa sinergia entre os componentes amplia significativamente o desempenho de materiais utilizados em tecnologias sustentáveis, como a fotocatalise, o tratamento de efluentes e a conversão de energia. (Lu et al., 2023; Santos et al., 2024; Zhu et al., 2023)

A construção de heteroestruturas tem se mostrado uma estratégia eficaz para a modificação e aprimoramento das propriedades de materiais. Ao combinar dois ou mais materiais com características complementares, é possível não apenas aumentar a área superficial específica,

fator diretamente relacionado à capacidade de adsorção de contaminantes, mas também melhorar significativamente a separação das cargas fotoinduzidas. Essa separação mais eficiente entre elétrons (e^-) e lacuna (h^+) reduz a taxa de recombinação, favorecendo a geração de espécies reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são fundamentais na degradação de poluentes orgânicos. Além disso, a heteroestrutura pode apresentar porosidade otimizada, distribuição de sítios ativos mais acessíveis e efeitos sinérgicos entre os componentes, resultando em maior afinidade por moléculas-alvo e maior desempenho fotocatalítico. Essas melhorias tornam as heteroestruturas não apenas mais eficientes, mas também mais seletivas e estáveis, consolidando-se como alternativas promissoras para o tratamento avançado de águas contaminadas (Campos et al., 2024; Zhang et al., 2023; Zhu et al., 2023).

No trabalho publicado por Teixeira e colaboradores, tem-se o desenvolvimento de duas heteroestruturas denominadas de Ag_3PO_4/MMT e Ag_3PO_4/SEP . Os autores relatam que a integração do Ag_3PO_4 à montmorillonita (MMT) promoveu uma notável melhoria na separação das cargas fotoinduzidas, com destaque para a geração mais eficiente de espécies oxidativas, o que favoreceu a degradação da ciprofloxacina, alcançando 99,7% de remoção em apenas 20 minutos, desempenho superior ao observado na heteroestrutura Ag_3PO_4/SEP (60,4%). (Teixeira et al., 2025) Em outro estudo, realizado por Santos et al., os autores realizaram a síntese de Zif-8 suportado na zeólita sodalita, para obter, após tratamento térmico, um material rico em ZnO. A heteroestrutura foi usada para degradação de Ciprofloxacina, obtendo um resultado de 98% em 120 min (Santos et al., 2023). Ambos autores fazem menção ao efeito sinérgico, entre os mecanismos de adsorção e fotocatalise, e como esse contribui significativamente para ampliação da eficiência do processo de remoção de contaminantes.

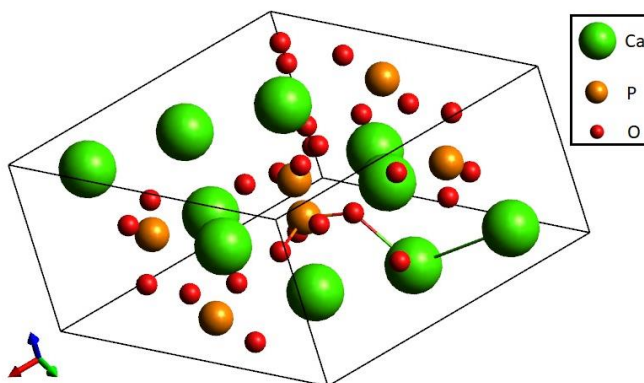
Feitosa et al. (2025) desenvolveram uma heteroestrutura baseada em nanocompósitos de TiO_2 dopados com cério, suportados em sepiolita, material argiloso. O estudo também combina os processos de adsorção e fotocatalise para a remoção de tetraciclina (40 ppm), alcançando uma eficiência de remoção de 70,45%, com base nos resultados os autores afirmam que o efeito sinérgico mostrasse uma estratégia promissora para remoção de componentes orgânicos. (Feitosa et al., 2025). Em outro trabalho, Trigueiro et al. (2025) propuseram um novo material composto por ZnO, alginato e hectorita para a degradação de compostos farmacêuticos. Os autores destacam que a combinação desses componentes promove alterações significativas no band gap, favorecendo a atividade fotocatalítica. Os testes realizados sob irradiação UV demonstraram eficiências de degradação de 65,55% para furosemida e 93% para ciprofloxacina. (Trigueiro et al., 2025)

Pode-se observar que as heteroestruturas representam uma estratégia inovadora e altamente eficiente para desenvolvimento de materiais funcionais, especialmente voltados para aplicações ambientais. A combinação de diferentes semicondutores ou suportes estruturais permite não apenas a superação das limitações de materiais individuais, mas também a obtenção de novas propriedades sinérgicas. Essas características favorecem significativamente a atuação dos materiais em processos como a fotocatalise e o tratamento de contaminantes emergentes, oferecendo soluções mais sustentáveis, seletivas e eficazes. Assim, o desenvolvimento racional de heteroestruturas abre caminho para tecnologias avançadas no enfrentamento de desafios ambientais, com potencial para promover a purificação da água e a mitigação da poluição de forma economicamente viável e ambientalmente segura.

2.4. Hidroxiapatita como fotocatalisador

O composto inorgânico, Hidroxiapatita (Hap), representado na Figura 3, é produzido a partir de uma fonte de cálcio e fosfato e tem como fórmula estrutural $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$, a mesma pertence ao grupo das apatitas e compõe a principal fase mineral dos ossos e dentes dos vertebrados, contribuindo com a melhora da rigidez e resistência mecânica (Biedrzycka; Skwarek, 2024). Esse material possui propriedades únicas que o torna altamente desejável para inúmeras aplicações, por conta de suas características como biocompatibilidade que reduz a rejeição pelo organismo, sua bioatividade, que permite sua interação e integração com tecidos biológicos, a osteocondutividade e rigidez (Bystrov et al., 2015).

Figura 3: Representação estrutural da célula unitária da hidroxiapatita pura.



Fonte: Autoria Própria

Ao longo dos anos o principal foco do uso da Hap foi na área da medicina, (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Ielo et al., 2022; Munir et al., 2022), mas com os avanços nas técnicas de sínteses e o crescente estudo de suas relações estrutura e propriedade, a Hap sofreu uma série de transformações significativas, levando os estudos a reconhecerem o potencial desse material além das aplicações biomédicas, abrindo caminho para uma ampla gama de aplicações para sua utilização (George; Mehta; Saharan, 2020; Ibrahim et al., 2020; Piccirillo; L. Castro, 2017; Rocha et al., 2025; Varadavenkatesan et al., 2021; Zhang et al., 2021). Assim, aproveitaram suas propriedades para desenvolver materiais funcionais e inovadores nas áreas que exploram suas propriedades químicas e estruturais para diferentes finalidades tecnológicas que abordam diversos desafios como é o caso da fotocatalise.

A introdução de um novo material tecnológico e biocompatível impulsionou seu estudo em tratamentos ambientais. A Hap é um material que apresenta um *band gap* em torno de 5 eV, mas ela se destaca por sua capacidade de promover a substituição de íons, o que possibilita a criação de defeitos estruturais e alterações controladas, que podem modelar o intervalo entre bandas beneficiando para a obtenção de um material altamente multifuncional. Por isso, também tem sido estudada suas modificações para aplicação na atividade fotocatalítica com vários óxidos e materiais semicondutores, como o TiO_2 , ZnO , NiO , Ag_3PO_4 , Ag (Bharali et al., 2024; Elbasuney et al., 2023; Rocha et al., 2025; Sha et al., 2021; Tanji et al., 2023).

Um forte exemplo dessas alterações é o processo de troca de cátions metálicos com cálcio, ou a dopagem de metais na Hap, onde características dos íons devem ser consideradas, como o raio iônico, eletronegatividade e carga, para uma dopagem eficaz (Biedrzycka; Skwarek, 2024). Além disso, a presença de grupos hidroxila (^-OH) na sua composição pode contribuir para reações de oxidação avançadas, ampliando sua aplicação na remoção de contaminantes persistentes, como corantes, antibióticos e pesticidas.

Estudo realizado por Hossain et al, analisou o aumento da atividade fotocatalítica ao explorarem a dopagem de Hap com átomos de cobre. O trabalho mostra a degradação do corante vermelho Congo e os autores relacionam esse fator, a redução da concentração do contaminante, onde houve uma diferença de 32% em relação a Hap-pura e Hap-dopada, a diminuição do *band gap* do material (Hossain et al., 2022). Tarannum et al., realizaram a dopagem de Hap com átomos de sódio, agora para degradação de antibióticos (amoxicilina e ciprofloxacino) em luz solar, obtendo taxas de 60% e 41,59%, respectivamente, o autor diz que o processo de degradação do antibiótico acontece quando o contaminante é adsorvido na superfície da Hap e irradiado por luz visível gera radicais ativos (Tarannum et al., 2024). A combinação de baixa

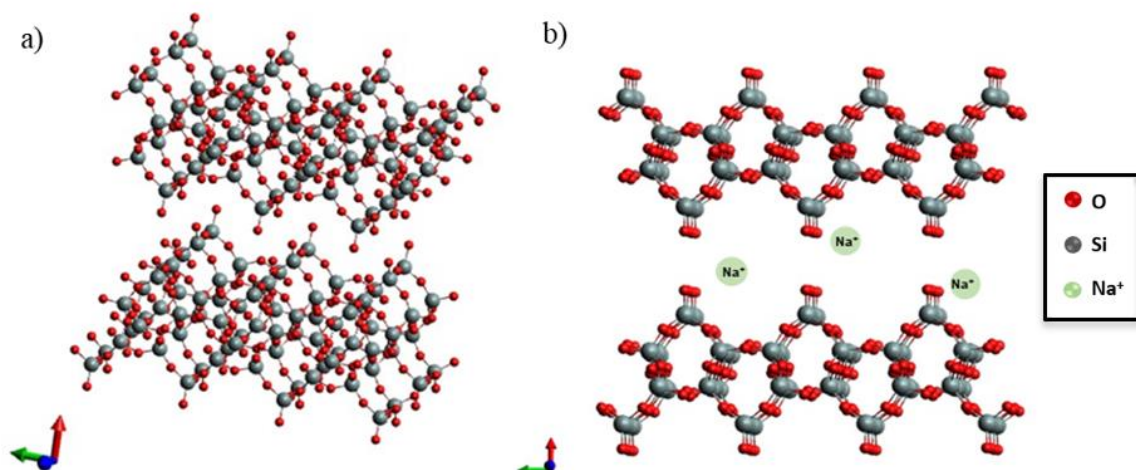
toxicidade, custo reduzido e aderência aos princípios da Química Verde posiciona as Hap dopadas como alternativas sustentáveis para processos de remediação ambiental.

Apesar de suas vantagens, a Hap apresenta algumas limitações, uma delas sua fragilidade mecânica, o que pode ser um desafio na área da fotocatalise por conta da excitação da luz sob o material, exigindo assim, sua associação com polímeros, silicatos ou metais para melhorar sua estabilidade. Além disso, sua síntese em larga escala requer controle preciso das condições de processamento para obter cristais com as propriedades desejadas. E como forma de otimizar as propriedades da Hap para o processo fotocatalítico tem-se a combinação com suportes catalíticos, que além de conferir estabilidade, contribui com o processo de adsorção de contaminantes (Laabd et al., 2021).

2.5. Silicato Lamelar Magadiíta

A magadiíta (Mag) é um mineral argiloso e macio (dureza de Mohs = 2), descoberta em 1976 no Quênia, no Lago Magadi, de onde deriva seu nome. Esse pertence ao grupo de silicatos de camada hidratada (HLSs) como representado na Figura 4, que são caracterizados por sua estrutura lamelar, constituídos por folhas tetraédricas que se sobrepõem um ao outro formando camadas. Esta apresenta, como o próprio grupo já sugere, camadas altamente hidratadas e intercaladas por cátions trocáveis, configuração essa que confere ao mineral uma elevada capacidade de adsorção e estabilidade térmica. Sua superfície específica elevada e sua habilidade em reter moléculas polares e não polares fazem com que seja um excelente suporte para estabilizar outros materiais, como catalisadores, polímeros e compostos bioativos (Marler et al., 2022).

Figura 4: Representação estrutural da magadiíta pura, a) representação superior da lamela, b) visão lateral da lamela.



Fonte: Autoria Própria

O silicato lamelar apresentava uma recorrente questão sobre sua fórmula estrutural não ser totalmente definida e como consequência diferentes modelos vêm sendo relatadas na literatura $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Auerbach; Carrado; Dutta, 2004), $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{Si}_{14}\text{O}_{30}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Oumi et al., 2009), $\text{Na}_2[\text{Si}_4\text{O}_{26}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Pring, 2001). Recentemente, Krysiak (Krysiak et al., 2021) afirma que foi possível elucidar a estrutura atômica da Mag através de difração de elétrons 3D, por meio da desidratação do material para remoção do sódio.

O silicato teve sua rede indexada como ortorrômbica de face centrada com parâmetros de rede aproximados a 10,04 Å, um grupo espacial $F2dd$ e espaçamento basal de 15,5 Å. A Mag apresenta inúmeras propriedades e entre elas podemos citar sua alta cristalinidade, pureza, porosidade, hidrofobicidade, além da possibilidade de troca iônica, que melhora sua capacidade de adsorção. Um comportamento que vem chamando atenção é a capacidade de expansão de suas lamelas, pois pode melhorar suas aplicações levando a uma maior versatilidade para o uso na área de adsorção (Dos Santos et al., 2023; Ide et al., 2018).

A Mag tem despertado grande interesse devido às suas propriedades físico-químicas únicas, tornando-se um material promissor para diversas aplicações (Belkadi et al., 2023; Liu et al., 2021; Ma et al., 2024; Mokhtar et al., 2020; Santos et al., 2024). Na fotocatalise seu foco tem sido como suporte para semicondutores (Ge et al., 2022), aumentando a eficiência de processos fotocatalíticos contribuindo com a diminuição de taxa de recombinação e maior durabilidade do material. No estudo publicado por Fernandes et al., os autores usaram o material para suportar “metais baratos, como MgAl e ZnAl e assim revelar que a presença de magadiíta como

suporte de nanopartículas de óxido metálico contribui para aumentar a atividade fotocatalítica de azul de metileno (84% em 60 min), estabilidade e reciclabilidade das nanopartículas com uma recuperação mais rápida” (Fernandes Júnior et al., 2021).

Na indústria farmacêutica e ambiental, sua capacidade troca iônica auxilia o processo de adsorção que pode ser explorada na formulação de liberação controlada de fármacos (Guo et al., 2024a) e na sua capacidade de troca iônica a tornam útil na remoção de poluentes de efluentes líquidos (Kebir-Medjhoua et al., 2023; Kim et al., 2021). Partindo dessas premissas a magadiíta tem sido estudada como reforço em materiais compósitos, contribuindo para melhorar suas propriedades mecânicas, adsorptivas e térmicas.

Assim, a formação da heteroestrutura Hap-Ag/Magadiíta pode oferecer uma plataforma multifuncional capaz de promover simultaneamente adsorção, transporte de carga e geração de espécies reativas, configurando-se como um material eficiente para a fotodegradação de contaminantes emergentes, como a ciprofloxacina. A estabilidade estrutural desses materiais após múltiplos ciclos de uso, bem como sua capacidade de mineralização parcial ou total dos poluentes, tem sido foco de crescente interesse na área de tratamento de águas residuais e sustentabilidade ambiental.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral:

O presente trabalho propõe desenvolver novos materiais heteroestruturados à base de silicato de Magadiíta e Hidroxiapatita e explorar suas aplicações no campo da remediação ambiental.

3.2. Objetivos específicos

- Realizar levantamento bibliográfico;
- Sintetizar a magadiíta e hidroxiapatita;
- Avaliar a concentração de prata na estrutura da hidroxiapatita;
- Preparar a heteroestrutura contendo hidroxiapatita modificada com prata suportada em magadiíta;
- Avaliar concentração de magadiíta na heteroestrutura;
- Caracterizar o material produzidos quanto suas propriedades físico-químicas, morfológicas;
- Aplicar o material heteroestruturado obtido a fim de verificar sua atividade fotocatalítica.
- Avaliar os mecanismos de fotodegradação dos materiais sintetizados na degradação do fármaco ciprofloxacino;
- Avaliar a estabilidade do material heteroestruturado diante do processo fotocatalítico.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Tabela 1: Código dos materiais desenvolvidos.

Código	Magadiíta (Mag%)	Prata (Ag%)
Hap-Ag0,5	--	0,5
Hap-Ag1	--	1
Hap-Ag2	--	2
Hap-Ag5	--	5
Hap-Ag10	--	10
Hap/Mag	100	--
Hap-Ag1/Mag5	5	1
Hap-Ag1/Mag10	10	1
Hap-Ag1/Mag20	20	1

Fonte: Autoria Própria

4.2. Síntese da Magadiíta

A síntese do Silicato Lamelar Na-Magadiíta (MAG), foi desenvolvida baseando-se no método otimizado de síntese por meio hidrotermal de acordo com as informações do trabalho de Santos (Santos; Silva; Meneghetti, 2019). Para o procedimento foi necessário Sílica coloidal Ludox® HS-40 (O₂Si 40%) Sigma-Aldrich, Hidróxido de Sódio, como fonte Na (NaOH) 97%, Synth com uma relação para NaOH: SiO₂: H₂O de 0,15:1:14,2857 e com o pH por volta de 12. Colocou-se a sílica em agitação e homogeneizou-se com o NaOH e H₂O, em seguida foi colocada no teflon da autoclave, e levada à estufa para o tratamento hidrotérmico, a 150 °C durante 72 h. Ao fim da reação o sólido obtido foi lavado com água deionizada para remoção do excesso de NaOH e seco na estufa a 60°C por 24h.

4.3. Síntese da Hidroxiapatita

Para a síntese das nanopartículas de Hap usou-se o método de precipitação química similar ao relatado por (Soares da Silva et al., 2019). O procedimento baseou-se no uso de 10 mmol de nitrato de cálcio tetra-hidratado (Ca(NO₃)₂ · 4H₂O; 99,0%, Isofar; CAS Reg. No. 13477-34-4) foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Separadamente, 6 mmol de fosfato de sódio (Na₂HPO₄·12H₂O; 99,0%, Dinâmica; CAS Reg. No. 10039-82-5) foram dissolvidos em 100

mL de água deionizada. Os valores de pH de ambas as soluções foram ajustados para 9,0 - 10,0 com NH_4OH , e aquecidas a 90 °C e posteriormente misturadas, onde a mistura deu-se pelo gotejamento da solução precursora de fosfato sobre a solução precursora de cálcio com auxílio de uma pipeta pasteur. Após a precipitação, a solução foi mantida a 90 °C com agitação durante 2 h e o pH do sobrenadante foi mantido na faixa de 9,0 a 10,0 com amônia. Em seguida, o precipitado formado foi centrifugado e lavado com água deionizada e etanol para neutralizar o pH e seco a temperatura ambiente por 48h, para evitar contaminação.

4.4. Modificação da Hap com prata (Hap-Agx)

A síntese previamente descrita no tópico 4.3 foi empregada para realizar diferentes modificações na estrutura da Hap, visando estudar o material mais adequado. O método utilizado, denominado é de precipitação *in situ*, consiste na dissolução dos precursores da Hap e do metal (prata) para formar uma solução homogênea. As concentrações foram calculadas com base na quantidade de cálcio presente na estrutura. Assim, proporções menores de nitrato de cálcio tetra-hidratado foram dissolvidas em 50 mL de água deionizada, considerando a quantidade de prata a ser adicionada. Após atingir a temperatura de 90 °C, adicionou-se a quantidade necessária de nitrato de prata (AgNO_3 ; 99,0%, Sigma-Aldrich; CAS Reg. No. 7761-88-8) para modificar a estrutura com diferentes concentrações em mol de $x = 0,5\%$; 1%; 2%; 5% e 10% de prata, formando assim o material Hap-Agx como citado na Tabela 1. Em outro recipiente, 6 mmol de fosfato de sódio foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada e aquecidos até 90 °C. O pH da solução foi ajustado para 9,0-10,0 com NH_4OH . Em seguida, iniciou-se o gotejamento da solução precursora de fosfato sobre a solução precursora de cálcio e prata. Após a precipitação, a mistura foi mantida a 90 °C sob agitação por 2 h, lavada com água deionizada e etanol para neutralizar o meio, e posteriormente seca à temperatura ambiente.

4.5. Síntese da Heteroestrutura

Para a síntese da heteroestrutura inicialmente preparou-se um material composto de magadiíta e hidroxiapatita, em uma proporção de 1:1 (Hap/Mag), para uma análise estrutural do suporte a ser usado. Assim, verificou-se o rendimento em massa da Hap pura e adicionou-se a mesma quantidade de magadiíta, a mesma foi colocada em 50 mL de água deionizada e colocado no banho ultrassom, após foi adicionado o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e levado para aquecimento seguindo os mesmos procedimentos da síntese da Hap pura no tópico 4.3.

Após avaliar a melhor proporção de Ag, partiu-se para sintetizar a heteroestrutura **Hap-Agx/Magy**, onde y refere-se às diferentes proporções de 5%, 10% ou 20% de magadiíta em Hap-Agx (Tabela 1). O cálculo da porcentagem de Mag está relacionada com o rendimento da síntese da Hap-Agx, seguindo o procedimento da Hap. Para isso, o suporte Mag foi disperso em 50 mL de água deionizada por ultrassom, e em seguida, é adicionado o nitrato de cálcio tetra-hidratado. A suspensão formada foi submetida a aquecimento a 90 °C, sendo então adicionado $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, após completa homogeneização, foi gotejado o fosfato de sódio, com o controle de pH e temperatura, sempre seguindo o procedimento da Hap. O sistema permaneceu sob agitação magnética constante a 90 °C por 2 h. O sólido foi isolado utilizando-se o mesmo procedimento empregado na síntese da Hap pura.

4.6. Caracterizações dos Materiais

4.6.1. Espectroscopia na região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível dos contaminantes usados no trabalho foram obtidos utilizando o espectrômetro Shimadzu UV-1800 de duplo feixe operando com resolução de 1 nm. No registro dos espectros, foi necessário o uso de uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Para os contaminantes em questão, a varredura foi realizada na faixa de 400-190 nm.

4.6.2. Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos a partir dos materiais em pó por meio de um difratômetro de marca Bruker modelo D8-ADVANCE, equipado com fonte de cobre, raios-X gerados por um ânodo de Cu ($K\alpha$), trabalhando a 40 kV e corrente de 40 mA. As análises foram obtidas em um intervalo de ângulo variando de 4° a 80° (2 θ).

4.6.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos presentes na superfície da Mag, da Hap e dos híbridos foram identificados pela espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro de FTIR, modelo IR-Prestige-21 (Shimadzu). Os espectros foram obtidos empregando-se dispersões diluídas das amostras em pastilhas de KBr (~ 2% m/m), no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , número de varreduras igual a 40 e resolução de 4 cm^{-1} , o sinal obtido a partir de KBr puro foi retirado como branco.

4.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de analisar a morfologia e a distribuição das partículas nos materiais obtidos. As análises foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO HD15, da marca Zeiss, acoplado a um detector Bruker. As amostras foram previamente metalizadas, a fim de aumentar sua condutividade elétrica e garantir a obtenção de imagens de alta resolução. Essa técnica permitiu a observação detalhada da morfologia superficial das amostras Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5, contribuindo para a compreensão das características estruturais das heteroestruturas desenvolvidas.

4.6.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As análises de composição elementar foram realizadas por meio da técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), acoplada à Microscopia Eletrônica de Varredura. Os dados foram obtidos utilizando o sistema EDS da marca Bruker, modelo XFlash 410-M, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO HD15. As imagens morfológicas foram registradas empregando detector de elétrons secundários (SE). O mapeamento e a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras foram obtidos com base nos espectros fornecidos pelo EDS, permitindo uma análise semiquantitativa da distribuição superficial dos elementos constituintes das heteroestrutura.

4.6.6. Fluorescência de Raio X

A caracterização elemental das amostras foi realizada por meio de fluorescência de raios X (FRX), utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720. As análises foram conduzidas em atmosfera de vácuo, com colimador de 10 mm e suporte de amostra confeccionado em polipropileno. As amostras analisadas foram Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5, previamente preparadas em forma de pó seco e acondicionadas nos copos de amostra para garantir uma superfície homogênea e estável durante a análise. Essa técnica permitiu a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes, contribuindo para a verificação da incorporação dos elementos metálicos na estrutura das heteroestruturas sintetizadas.

4.6.7. Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento Micromeritics. Utilizado para determinação da área superficial específica (método Brunauer, Emmett e Teller - BET), distribuição do tamanho de poros (método Barrett, Joyner e Halenda - BJH) e o

volume total dos poros dos materiais sintetizados. Para as análises, uma amostra de aproximadamente 150 mg foi previamente seca em uma estufa a vácuo, para desgaseificação do material por 4 horas a 100 °C.

4.6.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível das amostras na forma de pó, foi realizada com um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com comprimento de onda na faixa de 800 a 200 nm e programado para o modo reflectância difusa. Com base nos resultados obtidos dos espectros de reflectância, foi possível estimar o valor de energia do band gap dos materiais. As bandas foram estimadas pela extrapolação da porção linear determinadas por meios dos espectros de UV-Vis utilizando a função proposta por Kubelka-Munk: (Makuła; Pacia; Macyk, 2018)

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad + \quad \text{Equação 1}$$

Onde $F(R_{\infty})$ é a reflectância absoluta da amostra, k é o coeficiente de absorção molar e s é o coeficiente de espalhamento.

4.7. Análises Eletroquímicas

As análises eletroquímicas deste trabalho foram realizadas utilizando uma estação de trabalho eletroquímica (Autolab Potenciostato-Galvanostato modelo 302 N), operando em um sistema convencional de três eletrodos com solução eletrolítica de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Foram empregados uma folha de platina como contraeletrodo, um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e a amostra em estudo como eletrodo de trabalho. Para as medições de fotocorrente, foram depositados 20 μL da dispersão do material em uma área delimitada de $0,5 \text{ cm}^2$ sobre eletrodo de carbono vítreo. Em seguida, o eletrodo foi imerso em eletrólito previamente purgado com nitrogênio. As análises foram conduzidas sob potencial aplicado de 1,1 V para as amostras Hap, Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5, sob irradiação de uma fonte de luz LED ultravioleta. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas na faixa de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz, utilizando-se novamente a folha de platina como contraeletrodo, o eletrodo de Ag/AgCl saturado como referência e a amostra como eletrodo de trabalho.

4.8. Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados frente ao fármaco ciprofloxacino, utilizou-se um reator encamisado de 100 mL sob agitação constante à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$), todo o processo foi realizado em uma caixa de madeira, onde sua parte interna é revestida com papel alumínio, para incidência mais uniforme dos raios. Além disso, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem bulbo foi usada como fonte de radiação ultravioleta com uma distância aproximada de 15 cm do reator emitindo uma radiação de 354 nm.

Para cada experimento, 50 mL da solução do ciprofloxacino ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na presença de 30 mg do fotocatalisador. Inicialmente, o processo de adsorção mantido no escuro durou 40 min, para atingir um ponto de equilíbrio, após incidir a luz durante 90 min. Nesse período retirou-se alíquotas de 2,0 mL em diferentes intervalos de tempo pré-determinados (5, 15, 30, 60 e 90 min), centrifugadas a 4000 rpm durante 10 min usando centrífuga. Em seguida foi analisado o sobrenadante em um espectrofotômetro UV-vis, no comprimento de onda de 272 nm, como uma forma de acompanhar o processo de degradação do poluente.

4.8.1. Análise de carga superficial (Ponto de carga Zero – pH_{pzc})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}) dos materiais sintetizados foi realizada por meio do método da adição de sal inerte. Para as medições de pH, utilizou-se um potenciômetro da marca Hanna. Foram preparadas diferentes soluções de KCl $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com valores iniciais de pH (pH_i) ajustados entre 2 e 11, utilizando HCl ou NaOH diluídos. A cada solução, adicionaram-se 5 mg do respectivo material, em um volume de 25 mL de KCl por amostra. As suspensões foram mantidas sob agitação magnética constante por 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, os valores finais de pH (pH_f) foram registrados, e a diferença $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_i - \text{pH}_f)$ foi calculada para cada ponto. O valor do pH_{pzc} foi determinado a partir do ponto de interseção da curva ΔpH versus pH_i, correspondente à condição em que não há variação de pH ($\Delta\text{pH} = 0$), indicando a neutralidade de carga da superfície do material.

4.8.2. Teste de reciclo

O teste baseado na reutilização do material fotocatalítico ao longo de múltiplos ciclos de reação foi realizado nas condições ideais para fotocatalise estabelecidas neste trabalho. Assim, estabeleceu-se a proporção de 30 mg de semicondutor em 50 mL de cipro 10 ppm com pH 4, e após cada ciclo de fotocatalise, o material foi recuperado, centrifugado e lavado com água deionizada para remover resíduos e seco em estufa a 50°C durante a noite. Em seguida, o material foi reutilizado sob as mesmas condições experimentais iniciais. Esse procedimento foi repetido

por três ciclos consecutivos, sempre adicionando uma nova solução de cipro 10 ppm, permitindo observar possíveis perdas de atividade fotocatalítica e mudanças na eficiência do processo ao longo do tempo.

4.8.3. Teste de inibidores de radicais

Para realizar o teste de inibidores de radicais foi usado diferentes agentes sequestrantes, também em condições ideais. Os sequestradores foram o nitrato de prata – AgNO_3 (inibidor de elétrons), álcool isopropílico - ISO (inibidor de radicais hidroxila), e ácido etilenodiaminotetracético – EDTA (inibidor de lacunas positivas), foram adicionados ao sistema em concentrações adequadas. A eficiência fotocatalítica foi então avaliada na presença de cada inibidor, permitindo determinar quais espécies reativas desempenham papéis chave na degradação dos poluentes em questão. Os resultados foram avaliados em relação à menor taxa de degradação do substrato, indicando qual espécie foi inibida e a que apresenta maior influência no processo fotocatalítico.

4.8.4. Análise de Mineralização de Ciprofloxacina

A análise de Carbono Orgânico Total (TOC) foi realizada para avaliar a mineralização completa durante o processo de fotocatalise. Esse método permite quantificar a redução do conteúdo de carbono orgânico na solução, indicando a degradação de compostos orgânicos em produtos finais inorgânicos, como CO_2 e H_2O . A diminuição dos valores de TOC ao longo do tempo reflete a eficiência do processo fotocatalítico em promover a mineralização dos poluentes presentes no meio reacional.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterizações Físico-Químicas

5.1.1. Estudo da Modificação de Ag em hidroxiapatita

O presente trabalho remete a síntese de um novo material heteroestruturado à base de hidroxiapatita modificada com prata (Hap-Ag) crescido sob o silicato de magadiíta (Mag) por meio do método de precipitação *in situ* do Hap-Ag ao silicato de forma direta. A estrutura da Hap é formada por aglomerados de unidades tetraédricas de $[PO_4]$, organizadas em um arranjo cristalino de formato hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3/m$, configuração essa contribui para a estabilidade e simetria do material (Soares da Silva et al., 2019).

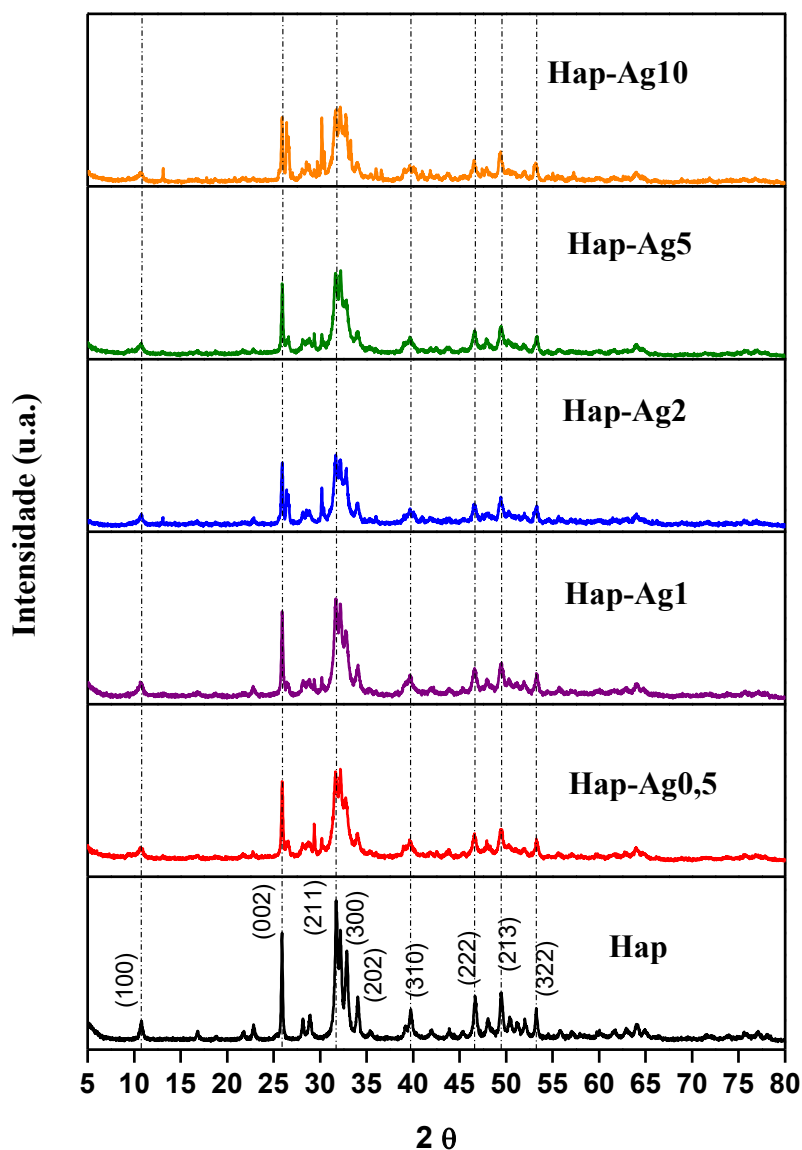
A Figura 5 representa o padrão de DRX da hidroxiapatita (Hap) pura e modificada com prata, onde o dígito final denota a porcentagem da quantidade de prata na forma dopante (Hap-Ag0,5; Hap-Ag1; Hap-Ag2; Hap-Ag5; Hap-Ag10). Observa-se que a Hap-pura apresenta planos de reflexões com alta intensidade correspondentes às posições (002), (211), (300), (310), (222) e (213) nos valores aproximados de 2θ de 26; 31,8; 32,8; 40; 46,6; 49,5; respectivamente. Os padrões coincidem com a referência estabelecida pela ficha cristalográfica JCPDS nº 9-432, não foram observados picos de outras fases cristalinas, indicando que foi obtido a estrutura hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$.

Para a síntese do material, Hap-Agx, utilizou-se o procedimento *in situ* da Hap pura, variando as proporções de prata (0,5; 1; 2; 5; 10%) de acordo com a quantidade em massa de $Ca(NO_3)$. Esse estudo tem como principal objetivo avaliar qual a melhor concentração de Ag na estrutura na Hap, experimentalmente, para atividade fotocatalítica. Pode-se observar que houve uma diminuição na intensidade dos principais picos após as dopagens, isso ocorre pois quando o raio iônico maior do Ag^+ (1,28 Å) é substituído pelo raio iônico menor do Ca^{2+} (0,99 Å) na rede cristalina da hidroxiapatita, ocorre a geração de tensões e deformações na estrutura cristalina (SHANNON, 1976). Embora o limite teórico para a substituição de Ag^+ por Ca^{2+} seja de até 20%, o limite prático é significativamente inferior (Prekajski et al., 2016).

É possível observar que porcentagens limitadas de Ag em Hap, como Hap-Ag0,5 e 1%, não alterou consideravelmente a estrutura cristalina dos produtos modificados, enquanto porcentagens acima de 1% provocaram maiores distorções na rede, uma vez que é evidenciado picos secundários indicando a formação de fase extra, além de menor definição no padrão de DRX devido diminuição da intensidade dos planos de reflexão. Diante disso, de acordo com o

padrão de DRX, foi estabelecido que a porcentagem de 1% é a mais eficiente para a estrutura da hidroxiapatita.

Figura 5: DRX da Hap com diferentes dopagens da prata.



Fonte: Autoria Própria

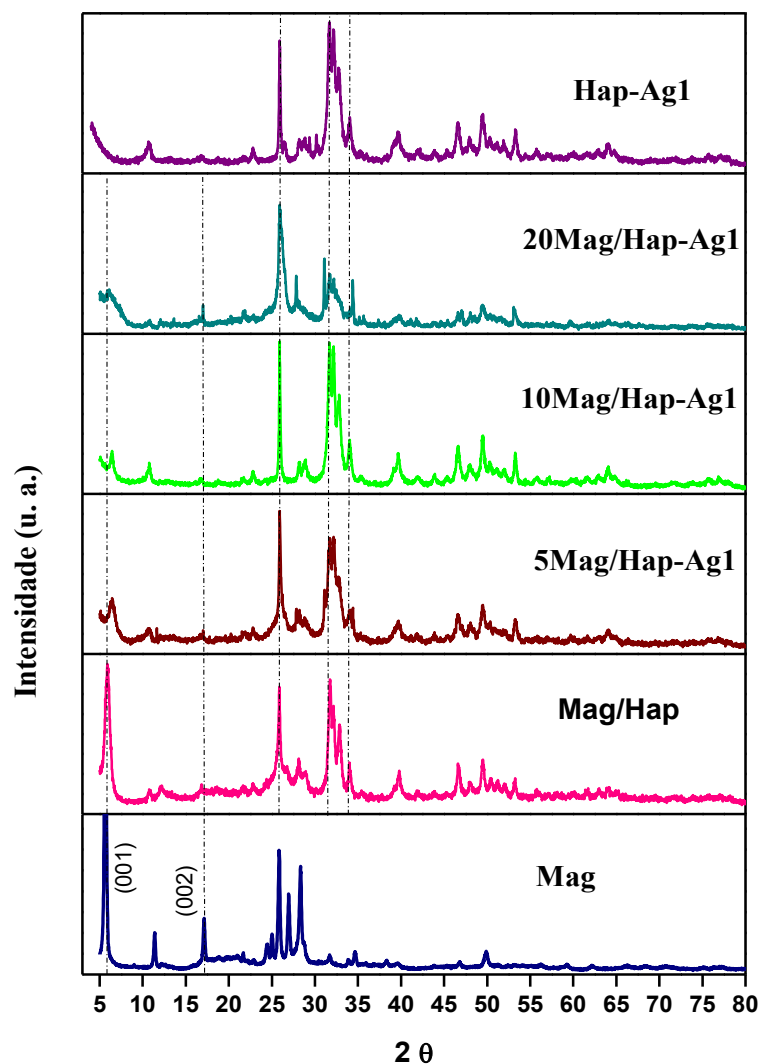
5.1.2. Estudo do percentual de suporte Magadiíta

Para a formação da heteroestrutura foi considerada a modificação da hidroxiapatita com 1% de prata, e foi avaliado a porcentagem do suporte magadiíta em Hap-Ag1/MagY (y = 5, 10, 20%). As estruturas cristalinas das amostras Hap-Ag1, Mag e as heteroestruturas foram analisadas por DRX (Figura 6). O silicato alcalino lamelar hidratado magadiíta apresentou planos

de reflexão característicos de acordo com a ficha JCPDS n° 42-1350. De acordo com Marler et al. (2022), a estrutura analisada é composta por várias camadas densamente compactadas de silicato (Marler et al., 2022).

A área entre essas camadas, chamada de região intercamada, possui espaços vazios que se organizam em uma formação que lembra bandas de octaedros interconectados. Esses octaedros são formados por unidades de $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]$, ou seja, moléculas de água associadas a íons de sódio ou prótons, que são organizadas em um arranjo de bicamadas que conferem estabilidade e organização à estrutura (Rojo; Ruiz-Hitzky; Sanz, 1988). A intensidade dos planos de difração (001) e (002), indicam a formação do silicato, além de uma boa cristalinidade que pode ser observado pelos picos com alta intensidade (Fernandes Júnior et al., 2021).

Figura 6: DRX para a Mag, Hap-Ag1, Hap/Mag e Hap-Ag1/MagY (y = 5, 10, 20%).



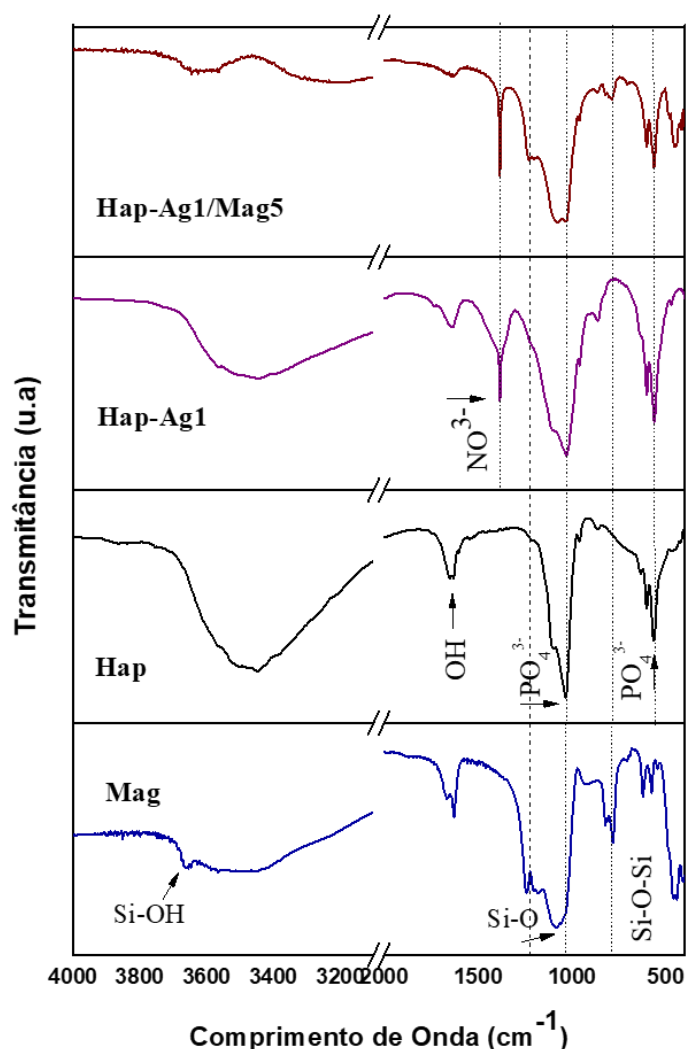
A formação da hidroxiapatita com prata (Hap-Ag1) na presença da magadiíta com diferentes proporções é confirmada pela detecção do principal plano de difração em (001), que é característico da Mag. Além disso, a Mag pura tem camadas de silicato bidimensionais com uma estrutura tetraédrica, apresentando uma espessura de 1,12 nm. Essas camadas são separadas por espaços interlamelares de 0,44 nm, geralmente preenchidos por cátions de sódio hidratados, e isso lhe confere um espaçamento basal de d_{001} de cerca de 1,56 nm (Mokhtar et al., 2017). Porém, na heteroestrutura formada, Hap-Ag1/Mag5, observa-se um leve deslocamento para ângulos de difração maiores, o que indica uma diminuição no espaçamento basal entre as camadas da estrutura. Esse deslocamento sugere uma modificação estrutural devido à interação entre a hidroxiapatita e a magadiíta. Apesar dessas alterações, todos os picos de difração nas amostras mantêm-se semelhantes aos da Hap pura, indicando que a fase hexagonal original permanece estável na nova estrutura. Contudo, com o aumento da proporção de Mag para 20%, observa-se uma diminuição na intensidade dos planos de difração correspondentes tanto a Hap-Ag1 quanto a Mag, indicando que nessa proporção houve um aumento da desordem estrutural de ambos os materiais. Diante disso, a heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 foi selecionada para caracterizações subsequentes.

Para complementar a análise estrutural dos materiais em questão, realizou-se também análises por espectroscopia de infravermelho (Figura 7). A técnica FTIR é uma técnica muito útil para observar composição molecular e estrutural de substâncias, assim como justificar possíveis interações e mudanças que ocorrem durante a formação da heteroestrutura. No espectro referente a Mag pura, pode-se observar que suas bandas de vibrações são vistas em duas regiões: a primeira banda pode ser observada por volta de 3600 cm^{-1} é devido à presença de grupos silanóis isolados Si-OH, e em 1620 cm^{-1} devido à vibração de ligação de moléculas de água fisissorvidas; enquanto que na segunda região, abaixo de 1600 cm^{-1} , nota-se as bandas características do material, onde entre 1300 e 950 cm^{-1} que são atribuídas a estiramento assimétricos das ligações Si-O-Si e ao estiramento simétrico Si-O, respectivamente. (Chen et al., 2014; Huang; Jiang; Schwieger, 1999; Nunes; Moura; Prado, 2011)

Também foi realizado estudo de FTIR para a Hap pura, e analisou-se que bandas típicas do material podem ser identificadas, tais como aquelas referentes a vibrações de estiramento PO, em 963 e 1033 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , e o duplete em 473 cm^{-1} , 564 e 604 cm^{-1} , vibrações OPO que se originam de grupos fosfato (Padmanabhan; Ul Haq; Licciulli, 2014). Além disso, pode-se notar em modos vibracionais relacionados a moléculas de H_2O que ocorrem em 1636 cm^{-1} e na faixa de 3500 cm^{-1} (Fowler, 1974; Sudarsanan; Young, 1969). Na Figura 7 nota-se que o

material Hap-Ag1, ou seja, o modificado com prata, apresenta as principais bandas do material puro. Quanto ao espectro da Hap-Ag1 há uma a que pode ser observada na faixa de 1380 cm^{-1} e que está relacionada às vibrações de estiramento assimétricas de NO_3^- que são devidas a ânions nitrato residuais derivados do sal de um dos precursores da síntese. (Jarvin et al., 2022)

Figura 7: Espectros de infravermelho para as estruturas: Hap, Mag, Hap/Ag1, Hap1/Mag5.



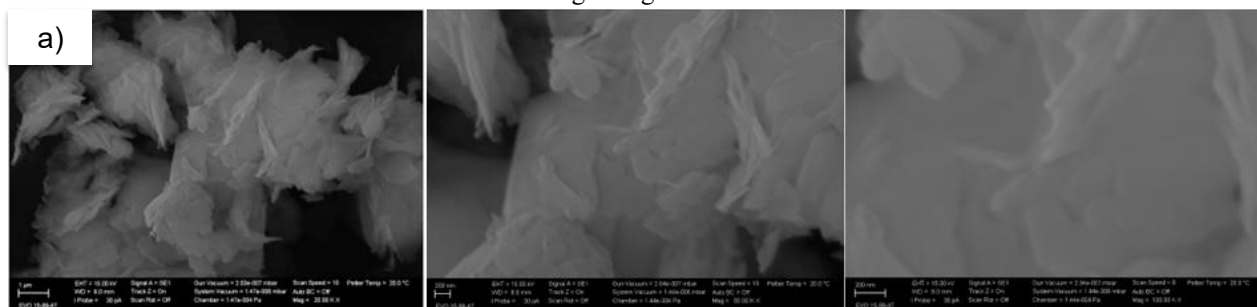
No espectro referente a heteroestrutura, as bandas observadas para a amostra Hap-Ag1/Mag5 correspondem aos principais modos característicos das estruturas cristalinas individuais, sem alterações significativas das bandas em comparação com os materiais puros. As alterações mais visíveis se podem observar na intercalação entre algumas bandas da Hap com a Mag formando um alargamento considerável por conta da sobreposição das bandas referente a organização das espécies que compõem a amostra, pode-se notar também a alteração no perfil da banda da heteroestrutura por volta de 1250 cm^{-1} , essa banda está diretamente ligada a Mag

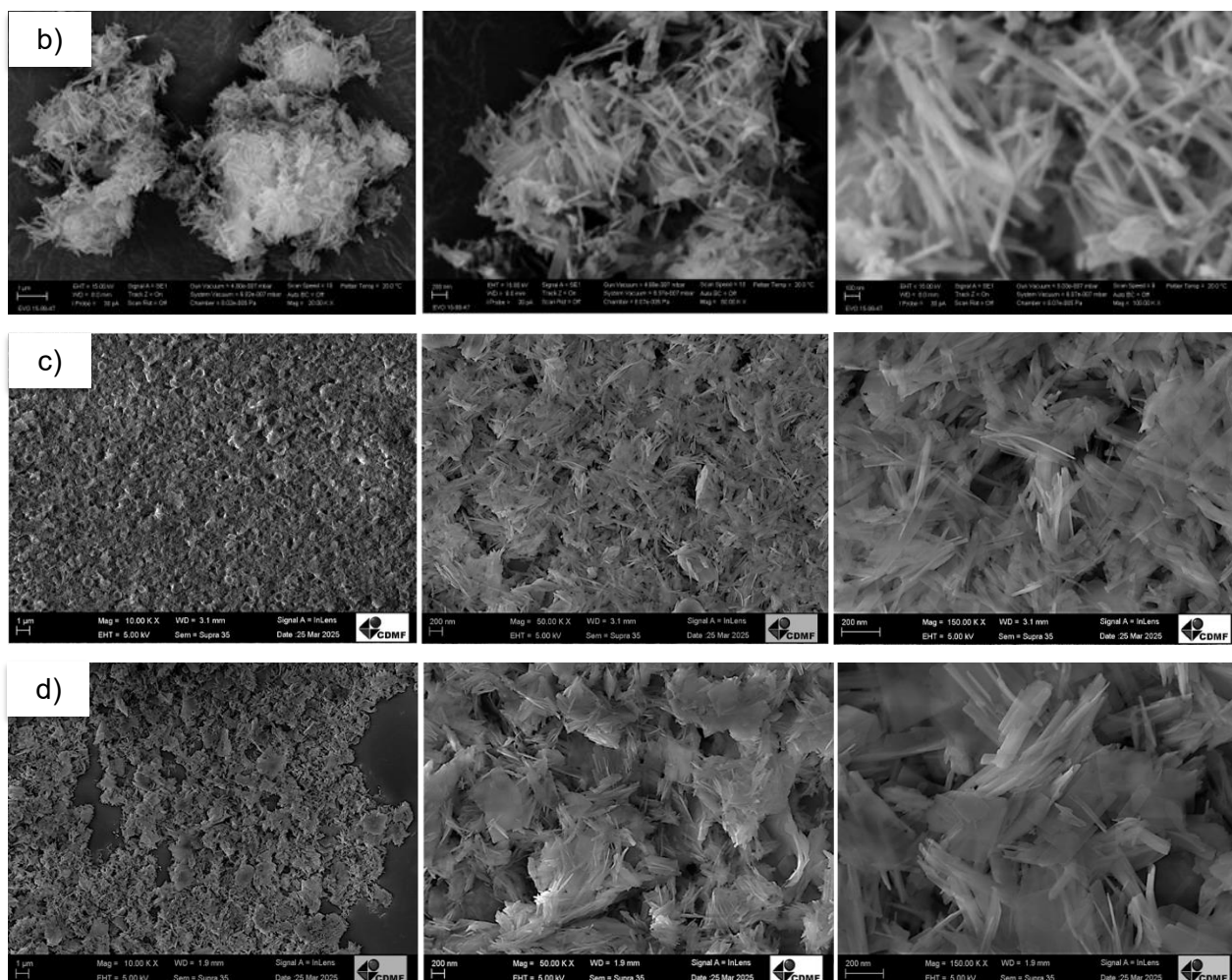
referente aos estiramentos assimétricos de Si-O-Si, o que indica uma possível interação entre os materiais nesta região. Afirmando que as presentes amostras foram bem sintetizadas, pois exibem bandas FTIR relativamente bem definidas, associadas à presença dos materiais aqui estudados.

As imagens de MEV foram utilizadas para obter análises de alta resolução e informações detalhadas sobre a morfologia, a textura e a microestrutura dos materiais, as quais são apresentadas na Figura 8. Essa mostra que a Mag apresenta uma morfologia em camadas montadas, como já relatado na literatura (Marler et al., 2022; Wang; Wang; Chang, 2006), além de não apresentar nenhuma fase de impureza, como pode ser observado pela análise qualitativa de EDS a presença apenas de sódio (Na), silício (Si), oxigênio (O). Diante das imagens pode-se também correlacionar as medidas das estruturas dos materiais sintetizados, observa-se a diferença de tamanho que as placas de Mag e as nanofibras de Hap-pura.

Para a amostra de Hap-pura (Figura 8b), nota-se uma morfologia em forma de nanobastões, semelhante a haste, e a composição da mesma foi observada por EDS, sendo constituída basicamente de Ca (Cálcio) e P (Fósforo), o que também está de acordo com o disposto em trabalhos anteriores e pode-se observar que Hap-Ag1 apresenta estrutura semelhante, vários filetes na imagem (Machado et al., 2018; Soares da Silva et al., 2019). Quanto a heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 (Figura 8d), pode-se observar o crescimento das nanohastes de Hap-Ag1 na superfície externa do silicato Mag de forma homogênea recobrando as camadas e formando uma superfície com dispersão das partículas de forma uniforme. As imagens de MEV mostram que houve uma interação entre as nanohastes e as lamelas do silicato que pode ser confirmada juntamente com o mapeamento da superfície através da técnica de EDS.

Figura 8: Imagens da morfologia para as amostras: a) Magadiíta, b) Hidroxiapatita, c) Hap-Ag1 e d) Hap-Ag1/Mag5.



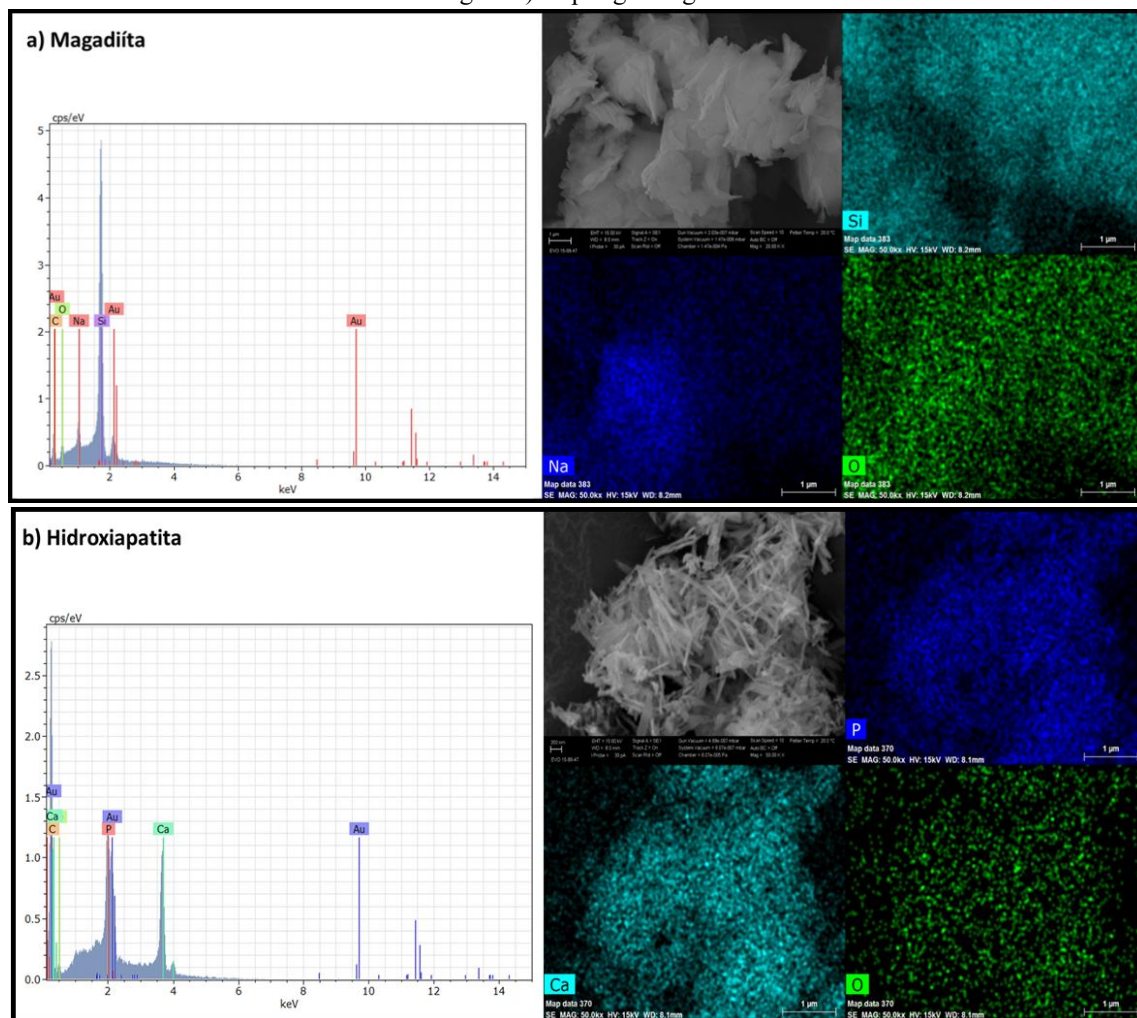


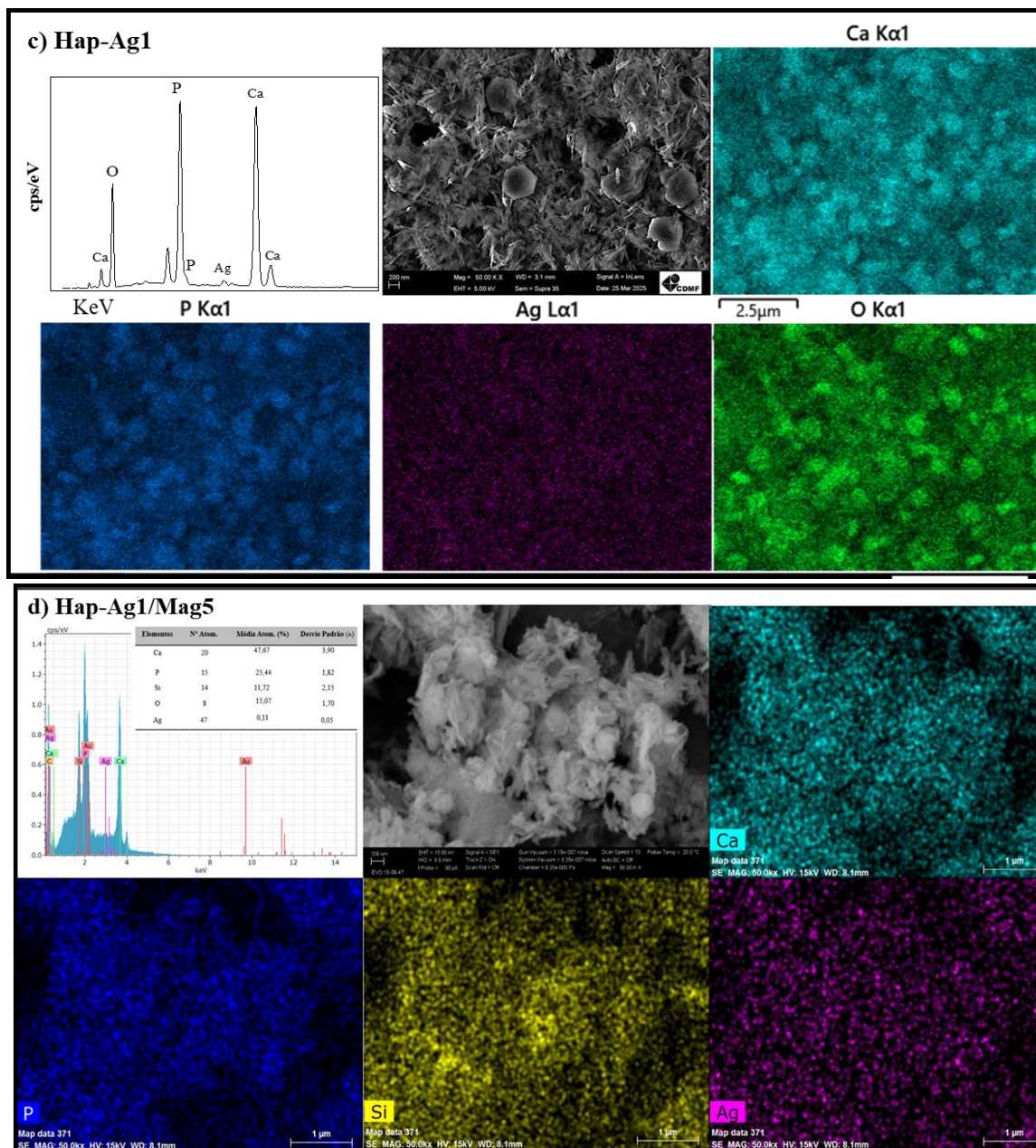
O EDS, emprega uma análise semiquantitativa, contribuindo com uma possível estimativa da proporção dos materiais precursores para o desenvolvimento da heteroestrutura, além de contribuir com mapeamento dos elementos, mostrando a dispersão dos elementos no material modificado. De acordo com as Figuras 8a, 8b, 8c e 8d, onde as imagens de mapeamento elemental mostram uma boa distribuição dos elementos Ca, P, Si e Ag em toda a heteroestrutura sendo possível observar que o material modificado cresce sobre as placas do suporte, isso pois, a distribuição do Si é uniforme e o mesmo acontece para os precursores do Hap-Ag1.

Para determinar a proporção Hidroxiapatita/Magadiíta foi empregado a razão $(Ca + P)/Si$ relacionada com a Hap-Ag1/Mag5 (Tabela A1 no APÊNDICE). Partindo dessa relação, estima-se que a razão elemental de Hap para heteroestrutura de 6,24:1, sugerindo que o crescimento das hastes de Hap no suporte Mag é favorecida nas condições apresentadas. A determinação da proporção entre os componentes no material Hap dopado com Ag 1% foi realizada com base na razão elemental $Ag/(Ca + P)$, obtendo-se um valor de 0,039:1. Essa relação indica uma distribuição homogênea da prata na matriz de hidroxiapatita, sugerindo que a incorporação do íon

Ag^+ ocorre de maneira eficiente sob as condições empregadas. A baixa razão $\text{Ag}/(\text{Ca} + \text{P})$ evidencia que a modificação com prata é controlada, permitindo manter as propriedades estruturais da hidroxiapatita.

Figura 9: Imagens de mapeamento elemental e EDS para as amostras: a) Magadiíta, b) Hidroxiapatita, c) Hap-Ag1 e d) Hap-Ag1/Mag5.





Após análise de EDS, realizou-se também fluorescência de raio X para avaliar de forma quantitativa a composição da heteroestrutura em questão. A técnica revelou uma predominância de cálcio (Ca) na amostra, com um teor de 57,38%, seguido por fósforo (P) com 24,94%, silício (Si) com 16,25%, e uma menor concentração de prata (Ag), 1,42%. Esses resultados sugerem que a matriz principal do material analisado é composta majoritariamente por compostos de cálcio e fósforo, o que é característico do material hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). A presença significativa de silício indica a incorporação da fase silícica, na qual é proveniente da adição da magadiíta usada como suporte. Em relação a prata, o dopante usado, está em conformidade com a modificação realizada na proporção de 1% em mol, o que justifica a quantificação de 1,424%

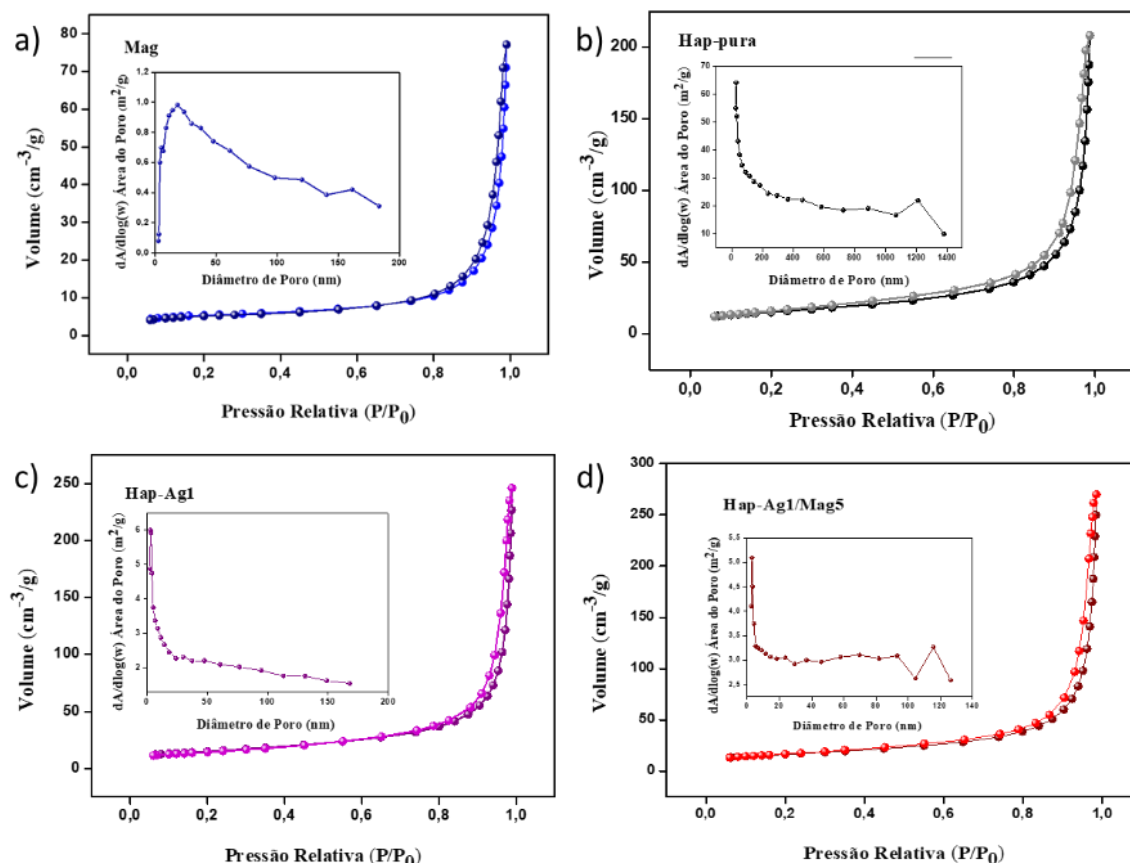
em massa, considerando a alta massa atômica do elemento em relação aos demais constituintes. A intensidade dos picos (Int. cps/ μ A) e os baixos valores de incerteza (3-sigma) indicam boa precisão analítica nos dados obtidos, reforçando a confiabilidade da quantificação. Assim, a composição obtida corrobora com a estrutura esperada do material heteroestruturado à base de hidroxiapatita, magadiíta e prata.

Tabela 2: Dados da análise quantitativa, de fluorescência de raio X, da heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5.

Analito	Resultado (%)	[3-sigma]	Int. (cps/ μ A)
Si	16,2	[0,137]	22,64
Ca	57,4	[0,098]	10,1832
P	24,9	[0,114]	18,17339
Ag	1,4	[0,010]	1,723

A análise das propriedades texturais dos materiais sintetizados foi realizada por meio de medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2), conforme apresentado na Figura 9. A técnica BET (Brunauer, Emmett e Teller) é amplamente utilizada para determinar a área superficial específica de materiais sólidos com base na adsorção de nitrogênio. As isotermas obtidas variam de acordo com as características estruturais do material. De acordo com as recomendações da IUPAC, a amostra Mag apresenta uma isoterma do tipo II, característica de materiais predominantemente não porosos e como já foi relatado anteriormente, a estrutura da Mag é composta por várias camadas densamente compactadas de silicato, sem vista de microcanais (Marler et al., 2022). Indicando que esse comportamento pode estar diretamente relacionado ao processo de adsorção ocorrer principalmente em camadas sobre a superfície do material. Esses resultados estão em concordância com dados previamente reportados na literatura (Santos et al., 2024).

Figura 10: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para: a) Mag, b) Hap-pura c) Hap-Ag1 e d) Hap-Ag1/Mag5.



Os materiais modificados, Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5, apresentam área superficial bem maior quando comparado ao silicato puro, propriedade essa advinda provavelmente da Hap. A Hap sintetizada por precipitação, com morfologia em nanohastes, apresenta um volume de adsorção de nitrogênio elevado devido à sua alta área superficial e porosidade interpartículas. A disposição das hastes favorece um empacotamento menos denso, criando espaços que aumentam a área superficial. Além disso, a presença de mesoporos na Hap permite a condensação capilar, elevando ainda mais o volume registrado. A superfície da Hap, rica em grupos hidroxila ($-\text{OH}$), também pode intensificar a interação com o nitrogênio (El Bekkali et al., 2022).

Com base nos resultados das isotermas de adsorção de nitrogênio, além de determinar a área superficial dos materiais sintetizados por BET, também foi possível calcular o volume e o diâmetro dos poros utilizando o método Barrett, Joyner e Halenda (BJH), conforme apresentado na Tabela 2. Pode-se observar que a Mag apresenta uma área superficial em torno de $19,0 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo menor que as estruturas modificadas que apresentaram área maior em comparação com o silicato lamelar puro, onde a Hap-Ag1 apresenta uma área de $53,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e a heteroestrutura

Hap-Ag1/Mag5 com o suporte 58,5 m²/g. A menor área superficial da Mag possivelmente está relacionada com a sua morfologia em camadas.

A alteração nos volumes totais dos poros dos materiais modificados para valores maiores também é evidente, com o Hap-Ag1 apresentando 0,36 cm³/g e o Hap-Ag1/Mag5, 0,40 cm³/g. De acordo com as recomendações da IUPAC (1985), no contexto da fisissorção, esses materiais podem ser classificados como mesoporosos, ou seja, com poros cujas larguras variam entre 2 nm e 50 nm (Thommes et al., 2015). O aumento da área superficial e dos parâmetros de volume de poro da heteroestrutura é um comportamento já reconhecido em materiais heteroestruturados, e relatado em estudos anteriores (Fernandes Júnior et al., 2021; Laabd et al., 2021; Santos et al., 2024). Esse efeito pode estar diretamente relacionado ao modo organizacional do crescimento da Hap-Ag1 sobre o suporte lamelar.

Tabela 2: Área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros dos materiais sintetizados: Hap, Mag, Hap-Ag1, Hap-Ag1/Mag5.

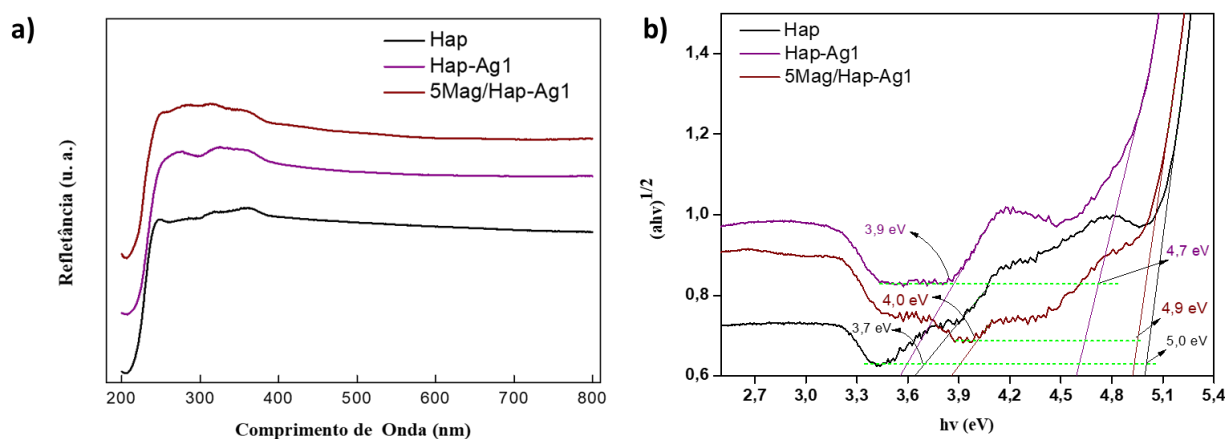
Materiais	BET Área Superficial (m²/g)	Volume Total dos poros (cm³/g)	Diâmetro dos poros (nm)
Hap	53,8	0,30	24,4
Mag	19,0	0,10	37,7
Hap-Ag1	53,5	0,36	28,1
Hap-Ag1/Mag5	58,5	0,40	29,6

Com o intuito de observar as propriedades ópticas de absorção de luz UV-Vis dos materiais que apresentam propriedade semicondutora, foi realizada uma análise de reflectância difusa. Na Figura 10a, é possível observar que o espectro das amostras apresenta atividade em uma longa faixa de absorção até 350 nm. Esse perfil se repete com valores aproximados para as modificações realizadas nas amostras Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5, o que indica que as propriedades individuais do material se mantêm. Os comprimentos de onda dos materiais indicam que ambas as amostras possuem absorção na região do UV. Além disso, a banda larga demonstra a capacidade de absorção em múltiplas regiões do UV, o que pode contribuir para a geração de pares elétron-lacuna em diferentes níveis de energia, potencializando reações redox.

Um estudo comparativo entre as amostras puras e modificadas também foi realizado por meio da análise do *band gap*, cujo valor foi estimado pela extrapolação da porção linear das curvas de UV-Vis, utilizando a função de Kubelka-Munk (Figura 10b). Se observa que todos

os materiais analisados apresentam mais de um *band gap*, o que está associado à presença estados intermediários eletrônicos criados por defeitos na estrutura, resultando em múltiplas transições eletrônicas observáveis por espectroscopia de refletância (Lee et al., 2024). Os valores encontrados para a Hap estão em conformidade com a literatura (Soares da Silva et al., 2019). No entanto, se observa que a modificação resultou em uma ligeira variação dos *band gaps*, para a Hap pura os respectivos valores foram encontrados 5,0 e 3,7 eV, já o material dopado, Hap-Ag1, apresentando valores de 4,7 e 3,9 eV, respectivamente. De forma análoga, pequenas alterações de *band gap* são evidenciadas para a heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5, neste caso apresentando 4,9 e 4,0 eV. Tais variações podem ser resultantes da modificação estrutural do material, que causa o aparecimento e reorganização de níveis intermediários de energia na banda proibida considerados defeitos. Tais características são relevantes para aplicações em fotocatalise, uma vez que permitem uma absorção mais ampla no espectro da luz e potencialmente aumentam a eficiência do processo.

Figura 11: a) Espectros de absorção UV-Vis dos materiais e b) diagrama de Tauc para determinar a energia de banda proibida para Hap-pura, Hap-Ag1 e Hap-Ag1/Mag5.

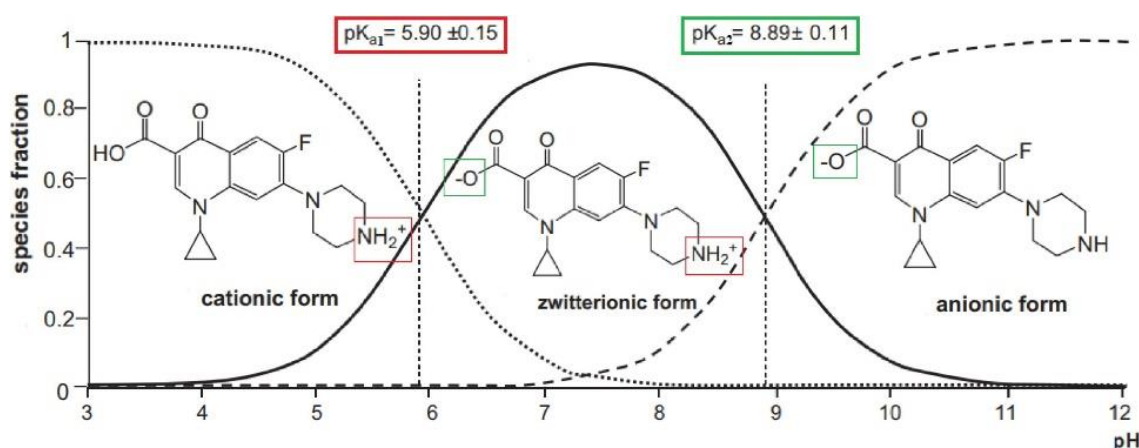


5.2. Atividade Fotocatalítica

O fármaco cipro é um antibiótico derivado do grupo fluorado da quinolona, apresentando a fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$. Este é um sólido cristalino com dimensões moleculares de aproximadamente $1,35 \times 0,3 \times 0,74$ nm e um peso molecular de 331,4 g/mol (Leite et al., 2021; Roca Jalil; Baschini; Sapag, 2017). O fármaco possui dois valores de pKa principais que refletem suas propriedades ácido-base, um valor em torno de 6,1, associado ao grupo funcional carboxílico, e outro em torno de 8,7, relacionado ao grupo piperazina (Gahrouei et al., 2024; Zou

et al., 2022). Essas características conferem à molécula um comportamento anfótero, permitindo que ela exista em diferentes formas iônicas, sendo positiva, negativa ou neutra, conforme o pH do meio. A solubilidade da cipro em água é moderada e também dependente do pH do ambiente. Em condições ácidas, quando o pH é igual ou inferior a 6, a molécula se encontra predominantemente em sua forma protonada, o que resulta em um aumento de sua solubilidade em meio aquoso (Igwegbe et al., 2021). Em condições básicas, quando pH é igual ou superior a 9, a molécula se encontra na forma desprotonada.

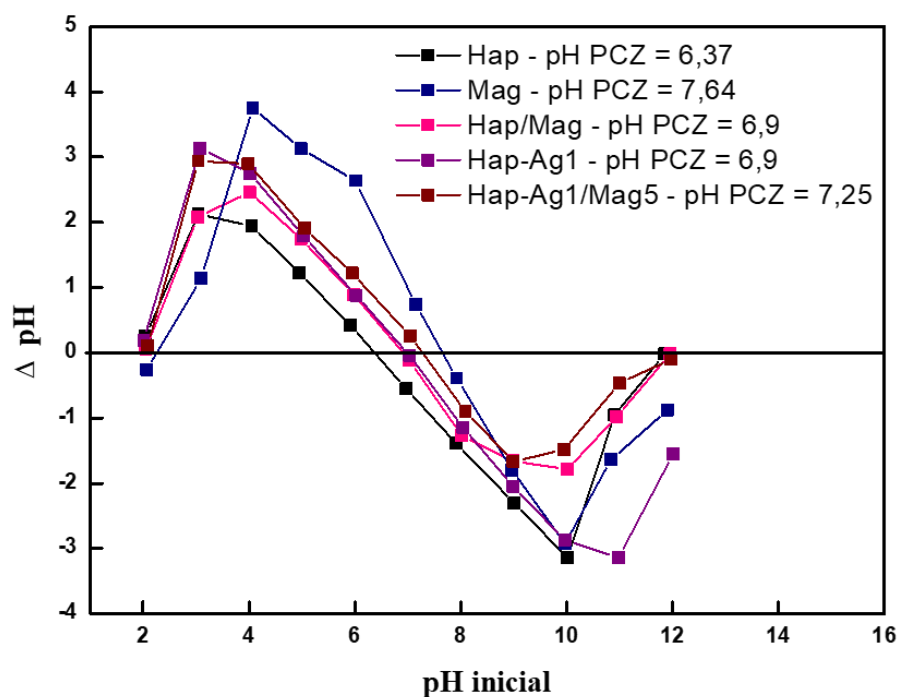
Figura 12: Respresentação esquemática do comportamento anfótero e determinação do pKa do antibiótico ciprofloxacino.



Fonte: (Igwegbe et al., 2021)

Durante o trabalho foi realizada análise para determinar a carga superficial das amostras, com intuito de mostrar o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que é uma análise que mostra em qual pH a superfície do material está com carga neutra. Esse parâmetro é essencial para compreendermos a interação entre superfícies dos materiais e íons em solução, pois prever a capacidade de adsorção de poluentes através de troca iônica. A Figura 12 mostra que em estruturas que contém Hap o pH_{PCZ} está na faixa de 6,37; logo em pH abaixo desse, a superfície do material tende a ser carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto em pH acima, a carga é predominantemente negativa, facilitando a adsorção de cátions. O mesmo se aplica para os materiais Mag o pH_{PCZ} encontra-se por volta de 7,64, e para a heteroestrutura, que se pode observar uma média aproximada de ambos os pontos dos materiais, por volta de 7,25 (Santos et al., 2023).

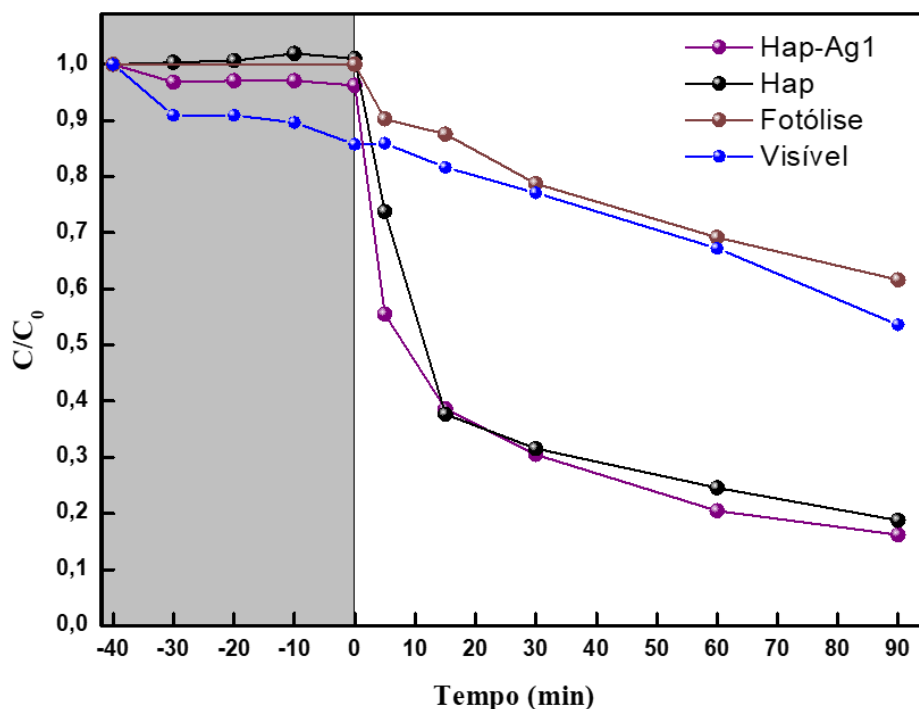
Figura 13: Ponto de carga zero dos materiais Hap, Mag, Hap/Mag, Hap-Ag1/Mag5.



A atividade fotocatalítica da heteroestrutura foi avaliada usando o fármaco ciprofloxacino, um antibiótico modelo muito usado na literatura. Inicialmente, estudou-se o comportamento fotocatalítico em 90 min e de adsorção em 40 min, com a massa de 30 mg do catalisador, para avaliar o comportamento do material puro, dopado e suportado com a Mag para comparação. Na Figura 13, podemos observar que a Hap-Ag1 não apresentou atividade de adsorção significativa. Diante disso, é observado que a remoção do fármaco é predominantemente por processo fotocatalítico, o material Hap-Ag1 apresenta desempenho de degradação, cerca de 82%, aproximado da Hap-pura. Ao compararmos a Hap-Ag1 com a Hap pura, podemos observar que o comportamento fotocatalítico é diferenciado nos primeiros 5 min de irradiação com luz UV e com maiores tempos o comportamento é similar.

A fim de comparação, realizou também um teste de fotólise, que corresponde a um processo químico no qual moléculas são decompostas por meio da absorção de luz. Neste caso, com o auxílio da luz ultravioleta (UV) avaliou-se a degradação direta do fármaco apenas com a ação da luz, como pode ser observado também na Figura 13. Na análise do processo pode-se observar nas informações iniciais a estabilidade do contaminante em ambientes iluminados e sua susceptibilidade à fotodegradação natural com a luz ultravioleta. A fotólise mostrou uma resposta em torno de 40% da ciprofloxacina a 10 ppm, irradiada por luz UV.

Figura 14: Teste fotocatalítico para Hap pura, Hap-Ag1 e fotólise sob luz UV com o poluente ciprofloxacino.



Além disso, foi realizado um ensaio sob irradiação na região do visível para verificar a atividade fotocatalítica do material fora da sua faixa principal de absorção. Como evidenciado na Figura 14, a remoção do contaminante sob luz visível foi limitada, com baixos percentuais de remoção ao longo do tempo. Esse resultado já era esperado, tendo em vista que a análise por reflectância difusa (DRS) indicou que o material possui banda de absorção predominante na região do ultravioleta. Dessa forma, a quantidade de fótons absorvidos no visível não é suficiente para promover a excitação efetiva dos elétrons e, consequentemente, a geração de radicais reativos necessários à degradação do fármaco.

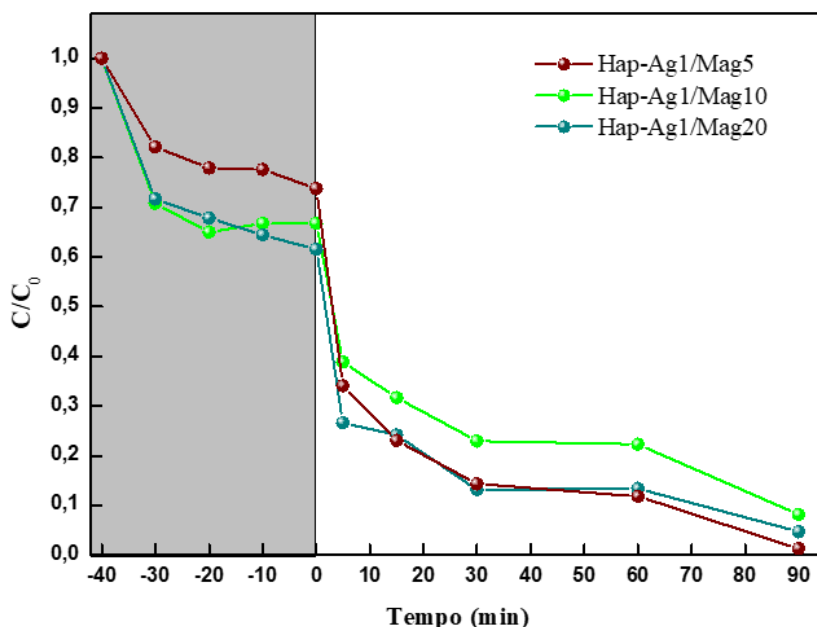
Após a análise da modificação do material, iniciou-se o estudo da quantidade necessária de suporte para a formação da Hap-Ag1/MagY no intuito de melhorar o processo de remoção do contaminante. A inserção do silicato lamelar tem como intuito contribuir no processo de remoção do contaminante, aumentando o contato entre o mesmo com a espécie fotoativa responsável pelo processo de fotodegradação da molécula. A Figura 14 apresenta a heteroestrutura com três diferentes porcentagens de magadiíta (5, 10 e 20%) relacionadas com Hap-Ag1 atuando no processo de degradação. A análise foi realizada com 30 mg de cada heteroestrutura sob luz UV, mantendo pH do meio. Pode-se verificar que o aumento da proporção do suporte causa uma melhora na remoção da cipro, provavelmente devido à propriedade de troca iônica da Mag

resultando em uma maior contribuição da taxa de adsorção. O aumento da quantidade do suporte com propriedades adsorptivas pode influenciar significativamente a remoção, promovendo uma maior eficiência no processo. Assim, pode-se notar que a eficiência de remoção do contaminante por meio das heteroestruturas foi de 100% para Hap-Ag1/Mag5; 92% para Hap-Ag1/Mag10 e 95% para Hap-Ag1/Mag20.

O estudo do processo de otimização do suporte iniciou-se desde a etapa de preparo. A síntese da Hap ocorre por meio de precipitação e, ao fim do desenvolvimento, obtém-se um material com aspecto de precipitado e o sobrenadante se apresenta límpido. No entanto, quando a precipitação é realizada sobre o suporte, observa-se que o sobrenadante apresenta um aspecto turvo diante das concentrações de 10% e 20% de suporte. Além disso, a turbidez diminui consideravelmente quando a precipitação é feita com 5% de silicato.

Em análises anteriores, EDS, observou-se que Hap-Ag1 cresce sob suporte e que há um limite de interação entre o suporte e o semiconductor, (Fig. 8c), onde se observa a distribuição dos elementos, verifica-se que a distribuição de Ca está relacionada à de Si. Isso possivelmente está relacionado com o comportamento fotocatalítico das heteroestruturas com porcentagens de 10% e 20%, que não mostrou uma melhora significativa na remoção do contaminante com o aumento do suporte, uma vez que não houve redução do tempo de degradação. Com base nessas premissas, e considerando que, apesar da heteroestrutura com 5% de silicato apresentar menor adsorção, a taxa de remoção é equivalente aos demais, o material modificado com 5% de suporte foi considerado adequado para estudos posteriores.

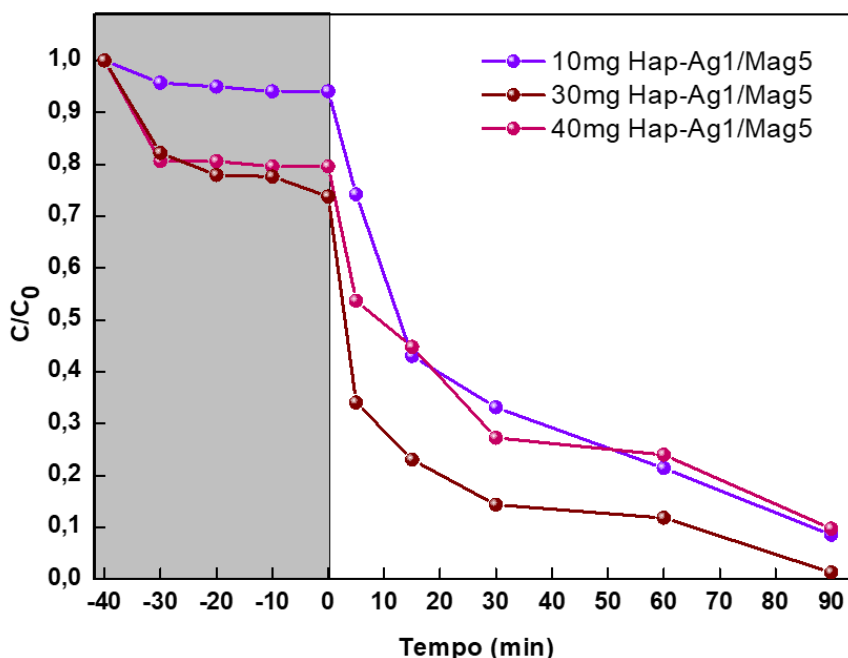
Figura 15: Teste fotocatalítico da modificação Hap-Ag1/Mag5 suportada em diferentes porcentagens de magadiíta (5, 10 e 20%).



A relação entre a concentração do fotocatalisador no meio reacional e a eficiência da degradação é um parâmetro de grande importância na atividade fotocatalítica, pois a quantidade pode afetar o processo de diversas maneiras. Por meio do estudo de concentração é possível realizar análise da melhor proporção para otimização do processo, partindo disso, foi realizado a análise da heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 após a certificação da existência da atividade fotocatalítica, a Figura 15 apresenta dados da degradação de 50 mL de cipro (10 ppm) frente a diferentes concentrações: 10, 30 e 40 mg, do catalisador.

É possível notar que a melhor proporção em massa, neste caso, é de 30 mg da heteroestrutura, uma vez que apresentou uma remoção do contaminante no percentual de 100% em 90 min. Ao compararmos com os resultados da Hap-Ag1 (Figura 13), observamos que houve uma melhora na eficiência de remoção da cipro com a inserção do suporte Mag. Essa melhora é justificada pelo processo de adsorção no silicato lamelar, assim como a interação eficiente entre o semicondutor e o suporte. Por outro lado, podemos observar que houve uma diminuição na eficiência da atividade na concentração de 40 mg, o que pode estar relacionada a turbidez da solução, ou o efeito de sombreamento, o que causa o bloqueio de penetração da luz no meio, resultando na redução da absorção de fótons. O material também não apresentou uma boa eficiência diante da menor concentração (10 mg em solução), onde é observado que a atividade adsortiva foi menor e a taxa de degradação é mais lenta comparada à outras concentrações, provavelmente devido a menor quantidade sítios ativos disponíveis para atividade.

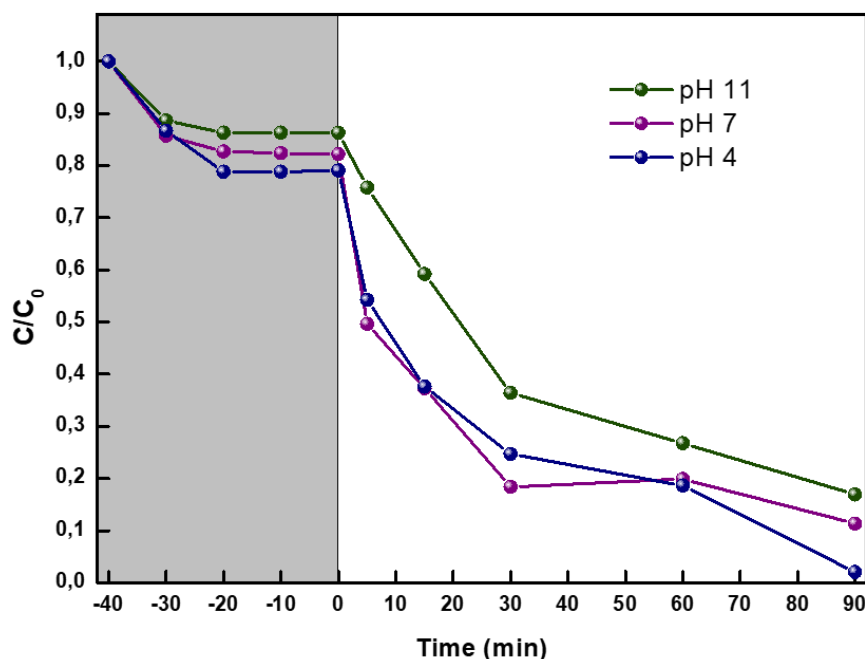
Figura 16: Estudo da concentração do catalisador Hap-Ag1/Mag5 com o poluente ciprofloxacino.



O estudo de pH é importante, pois irá influenciar no processo de interação entre o contaminante e a superfície do catalisador. Diante disso, foi feito o estudo do efeito do pH para o material Hap-Ag1/Mag5 considerando a faixa dos pHs 4, 7, 11, pois como já foi relatado anteriormente a molécula de cipro apresenta um comportamento anfótero, permitindo que ela exista em diferentes formas iônicas, positiva, negativa ou neutra, conforme o pH do meio. De acordo com a Figura 16, podemos observar que a alteração do pH para 11, que no caso é acima do pH_{PCZ} do material Hap-Ag1/Mag5, há uma redução relativa na remoção do contaminante, o que pode ser explicada pelo processo de repulsão eletrostática entre o material e o substrato, uma vez que tanto a molécula de cipro apresenta carga negativa, pois nesse meio está desprotonada, quanto a superfície da heteroestrutura apresenta carga negativa. Mas apesar disso, pode-se observar que ocorre adsorção mesmo que menor em relação aos demais valores de pH, pois entre as lamelas do silicato lamelar Mag existe cátions de sódio que podem interagir com a carga negativa da molécula de cipro.

Ao observar o estudo diante do pH 7, tem-se uma queda de forma não linear no processo de remoção do fármaco, isso possivelmente está relacionado com a interação entre a heteroestrutura com superfície neutra e o fármaco que se encontra na forma zwitteriônica, o que possivelmente dificultou o contato. Por outro lado, em pH 4, pode-se observar um processo de remoção linear, nesse meio o fármaco está na forma protonada, o que possivelmente favoreceu na capacidade de troca iônica, uma vez que o silicato apresenta lamelas carregadas negativamente com cátions de Na^+ na região interlamelar que podem ser substituídos por moléculas da cipro que se encontra protonada, nesse caso a taxa de remoção foi de 97%. A presença do silicato lamelar contribui com uma maior dispersão das hastes disponível para interação com a cipro, o uso do silicato também contribui com a retenção dessas substâncias por meio de mecanismos, como a troca iônica e interações eletrostáticas. Além disso, a presença de sítios ativos na estrutura do material proporciona uma maior capacidade de captura dos contaminantes, tornando o processo de purificação da água ou de outros meios mais eficaz.

Figura 17: Estudo do efeito de pH do meio na presença do contaminante ciprofloxacino.



Com base nas análises de carbono orgânico total (TOC), foram obtidos os valores de NPOC (carbono orgânico não purgável, ou seja, carbono orgânico remanescente após a remoção do carbono inorgânico) em amostras após o processo fotocatalítico, os quais evidenciam a capacidade dos materiais em promover não apenas a degradação, mas também a mineralização parcial da ciprofloxacina. Dentre os sistemas avaliados, a amostra Hap-Ag1/Mag5 apresentou o menor valor de NPOC ($16,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), quando comparada à ciprofloxacina pura ($8,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Hap pura ($17,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e Hap-Ag1 ($19,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Esse resultado sugere uma atuação mais eficiente da heteroestrutura na fragmentação da molécula do contaminante e na conversão de parte dos subprodutos orgânicos em compostos inorgânicos, indicando maior grau de mineralização. A eficiência superior da Hap-Ag1/Mag5 pode ser atribuída à sinergia entre os mecanismos de adsorção e fotocatalise, promovida pela integração da hidroxiapatita, prata e magadiíta. Sob irradiação UV, essa heteroestrutura favorece tanto a concentração do contaminante na superfície quanto a geração de espécies reativas, o que reforça sua aplicabilidade como material promissor para processos avançados de remoção de contaminantes em meio aquoso.

O mecanismo de ação fotocatalítica baseia-se em reação redox que ocorre na superfície do catalisador, o que permite a criação de espécies reativas, no qual apresenta um papel importante na degradação de poluentes orgânicos. Com base nisso, para melhor compreender o mecanismo fotocatalítico da heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 foi feito uma análise com diferentes

reagentes com o objetivo de identificar os principais radicais envolvidos no processo de degradação da cipro nas condições ideais. A Figura 17 mostra que o EDTA, um reagente conhecido por atuar como sequestrante de lacunas positivas (h^+), apresentou o maior impacto na supressão da atividade fotocatalítica, apresentado um valor de somente cerca de 20% de degradação.

Comparativamente, outros inibidores apresentaram menor eficiência, o que mostra o EDTA como inibidor específico e sua capacidade de esclarecer o papel dos portadores de carga positiva no sistema estudado. A observada redução da eficiência fotocatalítica na presença de EDTA sugere que as lacunas desempenham um papel crucial no mecanismo de degradação do fármaco. A ciprofloxacina é uma molécula complexa, com anéis aromáticos e grupos funcionais reativos, faz sentido que a degradação dependa fortemente dos radicais mais oxidantes, como o h^+ e o $\cdot OH$. Este resultado mostra a importância das lacunas positivas como os principais oxidantes no sistema, evidenciando sua relevância no processo fotocatalítico avaliado. (Sayed et al., 2016)

Na presença dos demais sequestradores, $AgNO_3$ e ISO, nota-se maior taxa de porcentagem de degradação, o que indica que eles apresentam menor influência no mecanismo. Durante a reação redox, ocorre a excitação do fotocatalisador, o que leva a geração de pares de elétron-lacuna ($e^- - h^+$), que podem reagir com a água, produzindo espécies altamente reativas, como o radical hidroxila ($\cdot OH$). Quando Hap-Ag1/Mag5 é exposto à luz com energia superior a seu *band gap*, ocorre a geração de $e^- - h^+$ (Equação 1), as lacunas fotogeradas (h^+) podem reagir com a água produzindo radical hidroxila ($\cdot OH$) (Equação 2), que ataca a molécula de cipro levando a sua oxidação e degradação (Equação 3), ou seja levando a quebra da ligação do contaminante, promovendo sua mineralização parcial ou total. Uma outra via de degradação é por meio da interação direta entre as lacunas e a molécula de cipro promovendo a sua degradação (Equação 4).

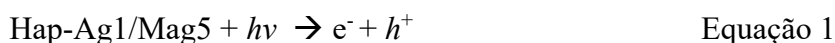
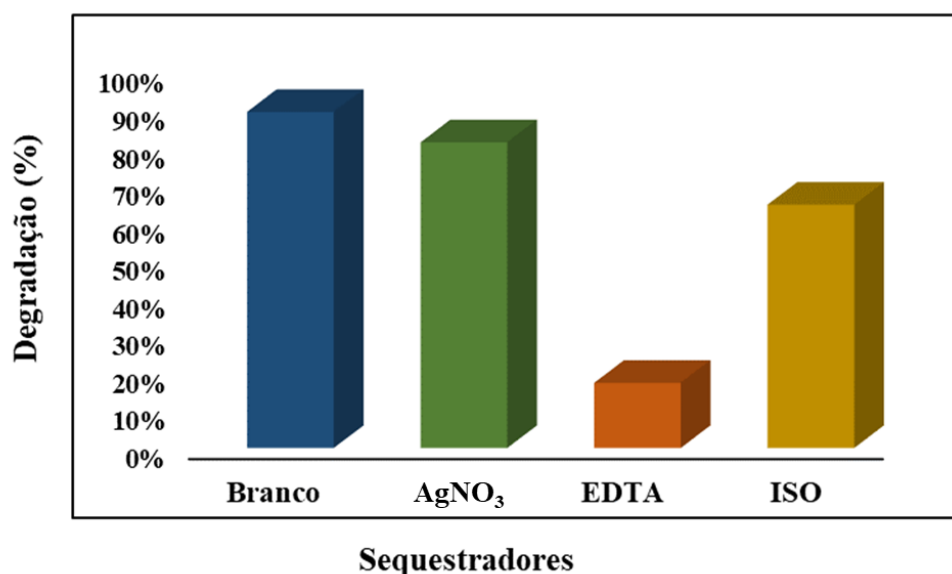


Figura 18: Influência de sequestradores de radicais na fotodegradação de ciprofloxacino na presença de Hap-Ag1/Mag5 em 90 min e pH 4.



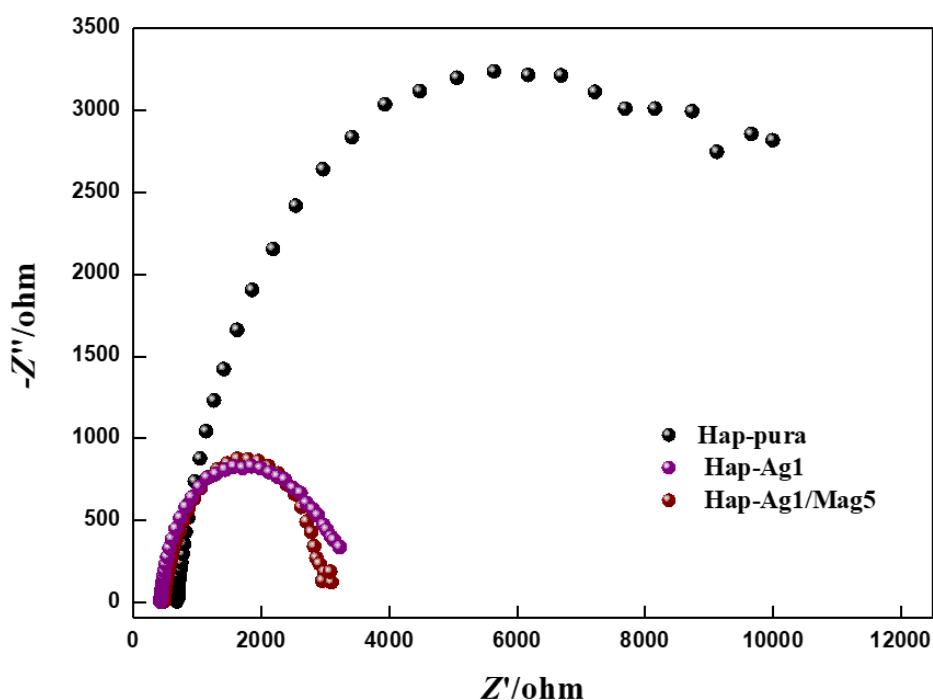
A estrutura da ciprofloxacina apresenta grupos funcionais susceptíveis à oxidação durante processos fotocatalíticos e os principais sítios de ataque por espécies reativas de oxigênio, formadas na presença de luz e fotocatalisador. Os testes com sequestradores de radicais indicam que as lacunas (h^+) e os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são as principais espécies responsáveis pela degradação da ciprofloxacina. A inibição significativa da remoção do contaminante na presença de EDTA e isopropanol corrobora a hipótese de que os ataques oxidativos ocorrem predominantemente no sistema aromático conjugado (núcleo quinolônico), essas regiões são ativadas eletronicamente no anel e podem ser atacadas diretamente por lacunas (h^+) ou radicais, levando à perda da aromaticidade e consequente degradação estrutural. Essas observações reforçam a proposta de que o mecanismo de degradação da ciprofloxacina envolve vias oxidativas, com início preferencial nas extremidades funcionais mais reativas, propagando-se até a mineralização total ou formação de subprodutos oxidados.

O diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostra a resposta eletroquímica, onde o arco no diagrama de Nyquist pode refletir o processo de transferência de carga, e o diâmetro do semicírculo representa a resistência à transferência de carga (Teng et al., 2013). Observa-se, na Figura 19, que a Hap-pura apresenta um semicírculo com raio significativamente maior, indicando uma alta resistência de transferência de carga e, portanto, baixa eficiência na condução eletrônica. A introdução da prata na amostra (Hap-Ag1) promove uma diminuição acentuada no raio do semicírculo, o que mostra uma melhoria na

mobilidade eletrônica e maior facilidade na transferência de elétrons na interface eletrodo/solução. Essa melhoria é atribuída à condutividade elétrica intrínseca da prata, que atua como um facilitador de transporte de carga.

Pode-se observar que a modificação favorece um transporte interfacial de carga mais rápido na superfície do material, isso pode ser explicado com a dispersão das hastes sobre as lamelas, resultando em uma redução significativa na resistência de transferência de carga, fator crucial para aplicações que dependem da separação eficiente de pares elétron-lacuna, como nos processos fotocatalíticos.

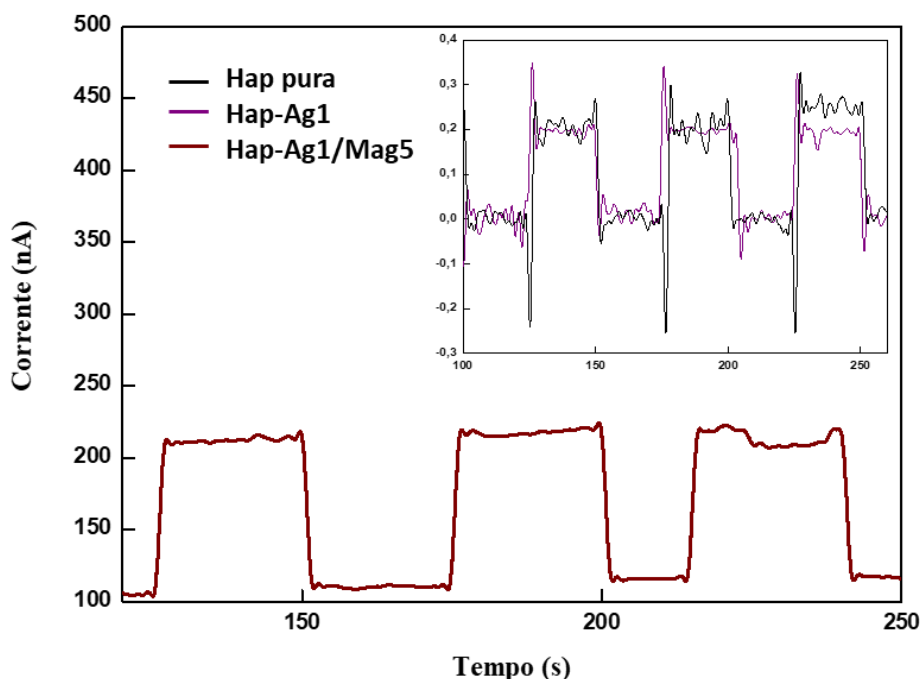
Figura 19: Diagrama de Nyquist EIS.



Os ensaios de fotocorrente foram conduzidos com o objetivo de investigar a eficiência da separação das cargas fotoinduzidas (elétron-lacuna) sob irradiação ultravioleta intermitente, diante de um potencial constante. A resposta transiente de fotocorrente obtida revela que o material Hap-Ag1/5Mag apresenta os maiores picos de corrente durante os ciclos de luz acesa, com uma resposta mais intensa e estável em comparação aos demais materiais analisados (Yao et al., 2017). Esse comportamento indica uma eficiente geração e separação de portadores de carga, bem como um transporte mais eficaz das cargas fotoexcitadas até a superfície do material, reduzindo a taxa de recombinação eletrônica. Tal perfil está diretamente associado à sua elevada performance na degradação fotocatalítica da ciprofloxacina, demonstrando a sinergia promovida pela heteroestrutura. A interface entre os componentes parece favorecer não apenas

a migração eficiente das cargas, mas também a disponibilidade de sítios ativos para reações redox, contribuindo significativamente para a formação de espécies reativas envolvidas na mineralização do contaminante. Dessa forma, os dados de fotocorrente corroboram e reforçam os resultados obtidos nos ensaios fotocatalíticos, confirmando o papel determinante da separação de cargas para a melhoria do desempenho do sistema.

Figura 20: Análises de fotocorrente em luz UV para Hap, Hap-Ag1, Hap-Ag1/Mag5 à temperatura ambiente.

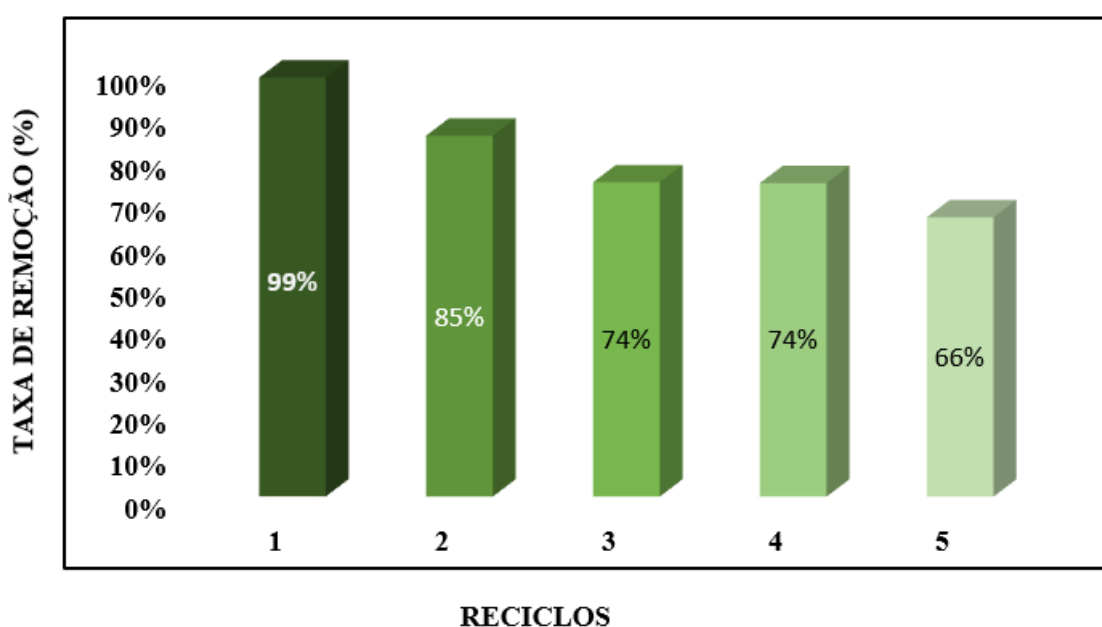


Também foi realizado o teste de reciclo, que consiste em uma análise para avaliar a durabilidade e a eficiência do material em questão em aplicações repetidas. Neste estudo, foi analisada a eficiência fotocatalítica do Hap-Ag1/Mag5 ao longo de cinco ciclos consecutivos, com o objetivo de verificar sua capacidade de reutilização sem perda significativa de desempenho. Durante o experimento, o material foi submetido a ciclos sob condições ideais já analisadas ao longo do trabalho. A eficiência fotocatalítica foi medida pela taxa de degradação do contaminante em cada ciclo.

No primeiro ciclo, podemos observar que o mesmo apresentou alta eficiência, com uma taxa de degradação de 99%. Esse desempenho inicial confirmou a eficácia do material na remoção da cipro sob as condições experimentais. Nos demais ciclos, o material ainda manteve uma alta eficiência de remoção acima de 50%, indicando que as propriedades fotocatalíticas foram preservadas em grande parte ao longo do processo. Ao longo dos ciclos fotocatalíticos

pode-se observar quedas na taxa de remoção, isso está diretamente relacionado a perda da massa do material durante o processo de recuperação. Com base na análise dos dados, os resultados mostram que o material fotocatalítico estudado possui boa eficiência e viabilidade para reutilização em múltiplos ciclos, especialmente em aplicações onde uma redução gradativa do desempenho é aceitável. Esse estudo destaca a relevância de avaliar a durabilidade de materiais fotocatalíticos em testes de reciclo, contribuindo para seu desenvolvimento em aplicações sustentáveis e de longo prazo.

Figura 22: Teste de reciclo do fotocatalisador Hap-Ag1/Mag5 em 90 min e pH 4.

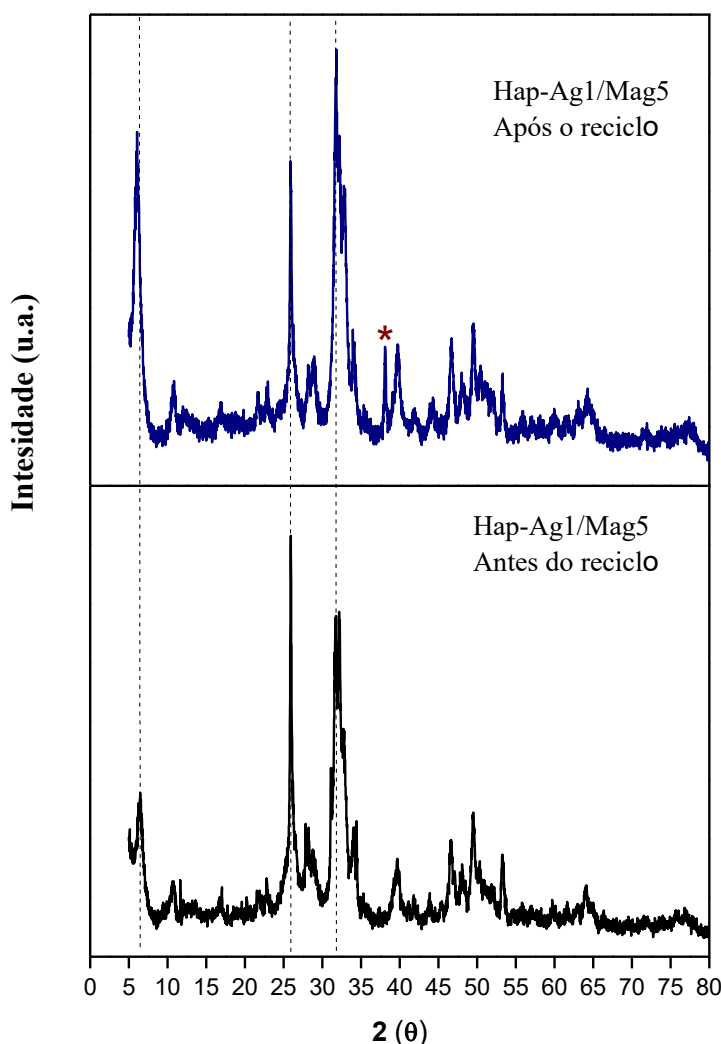


A análise por DRX após cinco ciclos de fotocatalise da amostra Hap-Ag1/Mag5 revelou a preservação da estrutura cristalina principal, indicando boa estabilidade estrutural do material frente ao uso repetido. Esse resultado é promissor, pois demonstra que tanto a hidroxiapatita quanto a magadiíta mantiveram sua integridade durante o processo. Contudo, foi identificado o surgimento de um pico adicional em torno de $2\theta \approx 38^\circ$, ausente no difratograma original, o qual pode ser atribuído ao plano (111) da prata metálica cristalina. (Wetzel et al., 2021). Esse achado sugere a possível formação ou cristalização de nanopartículas de prata ao longo dos ciclos de fotocatalise, possivelmente devido à redução parcial dos íons Ag^+ ou à reorganização dos aglomerados de prata previamente dispersos na superfície do fotocatalisador.

A manifestação dessa fase metálica, ainda que localizada, pode ter implicações relevantes para o desempenho fotocatalítico do material. Por um lado, a formação de prata metálica pode

favorecer uma melhor separação de cargas e, conseqüentemente, aumentar a atividade catalítica; por outro, deve-se considerar possíveis impactos sobre a estabilidade a longo prazo do sistema. Assim, a presença desse novo sinal no DRX não representa uma perda de desempenho, mas sim uma dinâmica estrutural que poderá contribuir com a funcionalidade do material, dependendo de como se comporta ao longo de mais ciclos de uso.

Figura 23: Difratoograma de raio X do material Hap-Ag5/Mag5 após 5 testes de reciclo consecutivos



A Tabela 3 traz dados comparativos, relacionando o desempenho do presente material, Hap-Ag1/Mag5, que com base em buscas não foi encontrado anteriormente na literatura com outros materiais existentes. (El Bekkali et al., 2022; Santos et al., 2024). Na tabela, foram incluídas informações como o tipo de material, qual contaminante usado e sua concentração, porcentagem e tempo de degradação utilizadas em cada estudo, permitindo assim verificar se há uma correlação entre os tipos de modificações ou suporte. Observa-se que a heteroestrutura

preparada apresentou ótima capacidade de remoção para o fármaco ciprofloxacina, como visto na tabela abaixo.

Em relação aos trabalhos que usaram maiores concentrações do fármaco, observa-se que é necessário um tempo maior, podendo chegar até o dobro do tempo (El Bekkali et al., 2022), de exposição em radiação ultravioleta para uma melhor atividade. Além disso, a heteroestrutura desenvolvida neste trabalho apresenta uma outra vantagem, que é o uso de material com boa atividade adsorptiva, através de troca iônica, neste caso o silicato lamelar, e a atividade pode também ser comprada ao material Zif-8/SOD, o uso de materiais adsorptivos traz novas propriedades que proporciona sinergia entre adsorção e fotocatalise aprimorando o processo de remoção dos contaminantes, como os antibióticos, possibilitando um tratamento eficaz de meios aquáticos.

Tabela 4: Comparação entre a eficiência da heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 e outros catalisadores apresentados na literatura para a degradação da ciprofloxacina.

Materiais	Cipro (mg.L⁻¹)	Tempo (%/min)	Remoção (%)	Ref.
Mn₂O₃	10	90	94,70	(Hitam; Jalil, 2020)
40ZnHap	20	180	97,9	(El Bekkali et al., 2022)
Zif-8/SOD	10	120	98	(Santos et al., 2023)
TiO₂/SnO₂	5	120	92,8	(Costa et al., 2021)
ZnO/Hidroxiapatita	20	120	100	(Bekkali et al., 2018)
Hap-Ag1/Mag5	10	90	100	Presente trabalho

6. CONCLUSÃO

Diante do problema da contaminação persistente de recursos hídricos pelo descarte inadequado de fármacos, o presente trabalho buscou o potencial da heteroestrutura composta por hidroxiapatita dopada com prata e suportada em magadiíta como um fotocatalisador eficiente na degradação do antibiótico ciprofloxacina. A síntese dos materiais resultara em estruturas com boa cristalinidade e picos característicos dos materiais puros apresentados na técnica de DRX. Além disso, possibilitou avaliar a Hap com a prata mostrando que a modificação em concentrações maiores altera sua estrutura, esses podem ser evidenciados através da análise de DRX e por FTIR que estão diretamente relacionadas com as vibrações dos materiais puros em questão, como Si-O-Si e PO_4^{3-} , como já apresentados em literatura. A caracterização textural e composicional dos materiais por meio das técnicas como MEV, EDS e BET permitiu confirmar a formação das estruturas morfológicas esperadas e demonstrou como os materiais apresentam uma boa área superficial específica. Por meio da técnica de DRS observou-se a presença de banda de absorção na região do ultravioleta, assim como possíveis defeitos gerados que contribuíram para analisar as características do fotocatalisador.

Os testes fotocatalíticos realizados evidenciaram que a heteroestrutura Hap-Ag1/Mag5 apresentou desempenho superior em comparação aos demais materiais, essa foi capaz de remover aproximadamente 100% do antibiótico ciprofloxacina sob radiação UV. Além disso, os testes de reuso confirmaram a estabilidade do material, que manteve de eficiência acima de 50% após cinco ciclos consecutivos de uso. Dentre os sistemas avaliados, a amostra Hap-Ag1/Mag5 apresentou o menor valor de NPOC, evidenciando uma mineralização mais eficiente do contaminante. Em relação aos testes eletroquímicos, a impedância apresentou o menor raio no diagrama de Nyquist para a heteroestrutura, sugerindo menor resistência à transferência de carga, possivelmente associada à maior dispersão da Hap-Ag. Ademais, a resposta transiente de fotocorrente revelou que esse material exibe os maiores picos de corrente durante os ciclos de luz acesa, com intensidade e estabilidade superiores às demais amostras analisadas, indicando uma separação mais eficiente dos pares elétron-lacuna. Esses resultados estão alinhados com o objetivo do presente trabalho, que consistia no desenvolvimento de materiais com desempenho fotocatalítico eficiente. A estabilidade estrutural observada, aliada às possíveis modificações superficiais benéficas, reforça o potencial dos compósitos obtidos para aplicações em processos de remediação ambiental.

REFERÊNCIAS

- ALMOHAMADI, Hamad *et al.* Photocatalytic Activity of Metal- and Non-Metal-Anchored ZnO and TiO₂ Nanocatalysts for Advanced Photocatalysis: Comparative Study. **Catalysts**, v. 14, n. 7, p. 420, 30 jun. 2024.
- AUERBACH, Scott M.; CARRADO, Kathleen A.; DUTTA, Prabir K. **Handbook of Layered Materials**. [S.l.]: CRC Press, 2004.
- BAALOUJ, Oussama *et al.* Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102089, ago. 2021.
- BAYAN, E. M.; PUSTOVAYA, L. E.; VOLKOVA, M. G. Recent advances in TiO₂-based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101822, nov. 2021.
- BEKKALI, C. El *et al.* Zinc oxide-hydroxyapatite nanocomposite photocatalysts for the degradation of ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, p. 364–370, fev. 2018.
- BELKADI, Abdelmoumene *et al.* Amoxicillin Magadiite Derivatives: Advanced Materials for Antibacterial and Drug Delivery Applications. **Silicon**, v. 15, n. 4, p. 1793–1806, 1 fev. 2023.
- BEZU, Zewdu; TADDESSE, Abi M.; DIAZ, Isabel. Natural zeolite supported g-C₃N₄/ZnO/Ag₃PO₄ composite: A tandem n-n heterojunction for simultaneous photodegradation of dyes under visible and solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 449, p. 115369, abr. 2024.
- BHARALI, Linkon *et al.* Development of a hydroxyapatite-based composite: Sr-doped HAp/NiO proven to be an efficient nanocatalyst for photocatalytic degradation of organic dye and photoreduction of Cr(VI). **New Journal of Chemistry**, v. 48, n. 30, p. 13639–13653, 2024.
- BIEDRZYCKA, Adrianna; SKWAREK, Ewa. Composites of hydroxyapatite and their application in adsorption, medicine and as catalysts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 334, p. 103308, dez. 2024.
- BIEDRZYCKA, Adrianna; SKWAREK, Ewa; HANNA, Urban Margareta. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 102401, maio 2021.
- BOURAS, Dikra *et al.* High photocatalytic capacity of porous ceramic-based powder doped with MgO. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 60, n. 1, p. 155–168, 12 jan. 2023.
- BOUYARMANE, H. *et al.* Photocatalytic degradation of emerging antibiotic pollutants in waters by TiO₂/Hydroxyapatite nanocomposite materials. **Surfaces and Interfaces**, v. 24, p. 101155, jun. 2021.

BYSTROV, V. S. *et al.* Computational study of hydroxyapatite structures, properties and defects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 19, p. 195302, 20 mar. 2015.

CAMPOS, Vanessa N. S. *et al.* High Performance of Ciprofloxacin Removal Using Heterostructure Material Based on the Combination of CeO₂ and Palygorskite Fibrous Clay. **Minerals**, v. 14, n. 8, p. 792, 31 jul. 2024.

CHEN, Yufeng *et al.* Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 163–169, fev. 2014.

COSTA, Ludyane Nascimento *et al.* Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme TiO₂/SnO₂ nanostructures as photocatalyst. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100466, dez. 2021.

DOS SANTOS, Tiago G. *et al.* Progress in Development of Magadiite to Produce Multifunctional Lamellar Materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 37, p. 43234–43250, 20 set. 2023.

EBERT, Ina *et al.* Toxicity of the fluoroquinolone antibiotics enrofloxacin and ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 12, p. 2786–2792, 1 dez. 2011.

EL BEKKALI, C. *et al.* Porous ZnO/hydroxyapatite nanomaterials with effective photocatalytic and antibacterial activities for the degradation of antibiotics. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 7, n. 2, p. 333–341, 21 jun. 2022.

ELBASUNEY, Sherif *et al.* Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of novel Ag-HA bioceramic nanocatalyst for waste-water treatment. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 13819, 24 ago. 2023.

EL-SAEID, Mohamed H.; BAQAIS, Amal; ALSHABANAT, Mashael. Study of the Photocatalytic Degradation of Highly Abundant Pesticides in Agricultural Soils. **Molecules**, v. 27, n. 3, p. 634, 19 jan. 2022.

FEITOSA, Rodrigo P. *et al.* Cerium-Doped TiO₂ and Sepiolite Nanocomposites for Tetracycline Inactivation in Water Treatment. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 9, p. 4324–4338, 7 mar. 2025.

FERNANDES JÚNIOR, Antonio J. S. *et al.* In situ assembling of layered double hydroxide to magadiite layered silicate with enhanced photocatalytic and recycling performance. **Applied Surface Science**, v. 569, p. 151007, dez. 2021.

FOWLER, B. O. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 194–207, 1 jan. 1974.

GAHROUEI, Amirreza Erfani *et al.* From wastewater to clean water: Recent advances on the removal of metronidazole, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole antibiotics from water through adsorption and advanced oxidation processes (AOPs). **Environmental Research**, v. 252, p. 119029, jul. 2024.

GE, Mingliang *et al.* Enhanced Photocatalytic Degradation Performance of Antibiotics Using Magadiite-Supported Carbon Nitride Under Visible Light Irradiation. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 2, p. 678–686, 3 fev. 2022.

GEORGE, Suja; MEHTA, Dhiraj; SAHARAN, Virendra Kumar. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 369–400, 28 abr. 2020.

GUO, Fang *et al.* Magadiite as carrier of procainamide hydrochloride and controlled release of drugs. **Chemical Papers**, 19 nov. 2024a.

GUO, Qi *et al.* Bifunctional nitrogen-doped carbon quantum dot-modified graphitic carbon nitride/cadmium sulfide nanomaterials for antibiotic selective detection and photocatalytic degradation. **Materials Today Chemistry**, v. 38, p. 102123, jun. 2024b.

HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 258, p. 110050, mar. 2020.

HONG, Xiaoting *et al.* Hydroxyapatite supported Ag₃PO₄ nanoparticles with higher visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 10, p. 4801–4805, mar. 2012.

HOSSAIN, Md. Sahadat *et al.* Enhancement of photocatalytic efficacy by exploiting copper doping in nano-hydroxyapatite for degradation of Congo red dye. **RSC Advances**, v. 12, n. 52, p. 34080–34094, 2022.

HUANG, Yining; JIANG, Zhimei; SCHWIEGER, Wilhelm. Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 5, p. 1210–1217, 1 maio 1999.

IBRAHIM, Maya *et al.* Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, p. 121139, fev. 2020.

IDE, Yusuke *et al.* Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis. **Chemical Science**, v. 9, n. 46, p. 8637–8643, 2018.

IELO, Ileana *et al.* Recent Advances in Hydroxyapatite-Based Biocomposites for Bone Tissue Regeneration in Orthopedics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 17, p. 9721, 27 ago. 2022.

IGWEGBE, Chinenye Adaobi *et al.* Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 57–77, jan. 2021.

JARVIN, Mariyadhas *et al.* Remarkable sunlight-driven photocatalytic performance of Ag-doped ZnO nanoparticles prepared by green synthesis for degradation of emerging pollutants in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 38, p. 57330–57344, 29 ago. 2022.

- KEBIR-MEDJHOUDA, Aouali Zohra *et al.* Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles-Magadiite Materials. Application to Reduction of Toxic Organic Dyes. **Silicon**, v. 15, n. 8, p. 3767–3781, 10 jun. 2023.
- KIM, Junhyung *et al.* Self-condensation route to Al₁₃-magadiite complex for arsenate removal. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 300, p. 122225, ago. 2021.
- KONG, Ming *et al.* Antibiotics and antibiotic resistance change bacterial community compositions in marine sediments. **Environmental Research**, v. 244, p. 118005, mar. 2024.
- KRAKOWIAK, Rafal *et al.* Titanium Dioxide-Based Photocatalysts for Degradation of Emerging Contaminants including Pharmaceutical Pollutants. **Applied Sciences**, v. 11, n. 18, p. 8674, 17 set. 2021.
- KRYSIAK, Yaşar *et al.* The Elusive Structure of Magadiite, Solved by 3D Electron Diffraction and Model Building. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 9, p. 3207–3219, 11 maio 2021.
- LAABD, M. *et al.* A novel mesoporous Hydroxyapatite@Montmorillonite hybrid composite for high-performance removal of emerging Ciprofloxacin antibiotic from water: Integrated experimental and Monte Carlo computational assessment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, p. 116705, set. 2021.
- LEE, Siwon *et al.* Surface Doping and Dual Nature of the Band Gap in Excitonic Insulator Ta₂NiSe₅. **ACS Nano**, v. 18, n. 36, p. 24784–24791, 10 set. 2024.
- LEITE, Mayara S. *et al.* Bionanocomposite Beads Based on Montmorillonite and Biopolymers as Potential Systems for Oral Release of Ciprofloxacin. **Clays and Clay Minerals**, v. 69, n. 5, p. 547–560, 1 out. 2021.
- LI, Xingyu *et al.* Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 278, p. 116420, jun. 2024.
- LIU, Hongyu *et al.* Surface tailored Ru catalyst on magadiite for efficient hydrogen generation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 631, p. 127627, dez. 2021.
- LU, Na *et al.* Electrospun Semiconductor-Based Nano-Heterostructures for Photocatalytic Energy Conversion and Environmental Remediation: Opportunities and Challenges. **ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS**, v. 6, n. 2, 22 mar. 2023.
- LUAN, Nhat Huy; CHANG, Chiung-Fen. Fabrication of Ag₃PO₄/N-doped TiO₂ nanotubes heterojunction photocatalysts for visible-light-driven photocatalysis. **Chemosphere**, v. 350, p. 141022, fev. 2024.
- MA, Ke-Chun *et al.* Enhanced ammonia production *via* synergistic piezo-photocatalysis using TiO₂@layered silicate magadiite nanosheets. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, n. 39, p. 26866–26876, 2024.

- MACHADO, Thales R. *et al.* Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 236–245, jan. 2018.
- MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.
- MARLER, Bernd *et al.* The crystal structure of mineral magadiite, $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **American Mineralogist**, v. 107, n. 11, p. 2101–2110, 1 nov. 2022.
- MENG, Qiyue *et al.* Metagenomic perspectives on antibiotic resistance genes in tap water: The environmental characteristic, potential mobility and health threat. **Journal of Environmental Sciences**, v. 147, p. 582–596, jan. 2025.
- MOHAMED, K. M. *et al.* Recent Advances in ZnO-Based Nanostructures for the Photocatalytic Degradation of Hazardous, Non-Biodegradable Medicines. **Crystals**, v. 13, n. 2, p. 329, 15 fev. 2023.
- MOHTAR, Safia Syazana *et al.* Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review. **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1160, 26 set. 2021.
- MOKHTAR, Adel *et al.* Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by Cu^{2+} and Zn^{2+} for antibacterial behavior. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 6, p. 1627–1636, 19 dez. 2017.
- MOKHTAR, Adel *et al.* Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, p. 115399, fev. 2020.
- MORIN-CRINI, Nadia *et al.* Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 2311–2338, 18 ago. 2022.
- MUNIR, Muhammad Usman *et al.* Synthesis, Characterization, Functionalization and Bio-Applications of Hydroxyapatite Nanomaterials: An Overview. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 17, p. 1903–1925, maio 2022.
- NUNES, Alécio R.; MOURA, Aline O.; PRADO, Alexandre G. S. Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2,4-d, diuron and atrazine on a magadiite surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 445–452, 16 nov. 2011.
- OUMI, Yasunori *et al.* Structural conversion of crystalline layered silicate magadiite to microporous material by acetic acid intercalation. **Journal of Porous Materials**, v. 16, n. 6, p. 641–649, 14 dez. 2009.
- PADMANABHAN, Sanosh Kunjalukkal; UL HAQ, Ehsan; LICCIULLI, Antonio. Rapid synthesis and characterization of silicon substituted nano hydroxyapatite using microwave irradiation. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 1, p. 87–92, jan. 2014.

PICCIRILLO, C.; L. CASTRO, P. M. Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 79–91, maio 2017.

PICHAT, Pierre. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases. **Catalysis Today**, v. 19, n. 2, p. 313–333, mar. 1994.

PREKAJSKI, Marija *et al.* Synthesis of silver doped hydroxyapatite nanospheres using Ouzo effect. **Processing and Application of Ceramics**, v. 10, n. 3, p. 169–174, 2016.

PRING, Allan. A <sc>NTHONY</sc> , J. W., B <sc>IDEAUX</sc> , R. A., B <sc>LADH</sc> , K.W. & N <sc>ICHOLS</sc> , M. C. 2000. *Handbook of Mineralogy, Volume IV. Arsenates, Phosphates, Vanadates* . xi + 680 pp. Tucson: Mineral Data Publishing (P.O. Box 37072, Tucson AZ 85740, USA). Price US \$108.00 plus US \$6.00 shipping and handling (hard covers). ISBN 0 9622097 3 2. **Geological Magazine**, v. 138, n. 2, p. 219–232, 16 mar. 2001.

RAUDONYTE-SVIRBUTAVICIENE, Eva *et al.* Hydrothermal synthesis of Mn²⁺- and Cu²⁺-doped calcium hydroxyapatite: morphological features and importance of EPR insights. **Ceramics International**, v. 50, n. 2, p. 4005–4013, jan. 2024.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 473–505, 7 jan. 2020.

RICHARDSON, Susan D.; TERNES, Thomas A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 94, n. 1, p. 382–416, 11 jan. 2022.

ROCA JALIL, Maria; BASCHINI, Miria; SAPAG, Karim. Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays. **Materials**, v. 10, n. 12, p. 1345, 23 nov. 2017.

ROCHA, Rafael Lisandro P. *et al.* Enhanced Photocatalytic Performance of TiO₂@Er-Hydroxyapatite Composite for Cationic Dye and Drug Removal. **ACS Omega**, v. 10, n. 6, p. 5351–5361, 18 fev. 2025.

ROJO, Jose M.; RUIZ-HITZKY, E.; SANZ, J. Proton-sodium exchange in magadiite. Spectroscopic study (NMR, IR) of the evolution of interlayer OH groups. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 16, p. 2785–2790, 1 ago. 1988.

SANTOS, Tiago G.; SILVA, Antonio O. S.; MENEGHETTI, Simoni M. P. Comparison of the hydrothermal syntheses of Sn-magadiite using Na₂SnO₃ and SnCl₄·5H₂O as the precursors. **Applied Clay Science**, v. 183, p. 105293, dez. 2019.

SANTOS, Wemerson D. C. *et al.* Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using semiconductor derived from heterostructured ZIF-8-based materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 359, p. 112657, set. 2023.

SANTOS, Wemerson D. C. *et al.* ZIF-8/magadiite layered silicate heterostructure for battery-type supercapacitors. **Applied Clay Science**, v. 262, p. 107594, dez. 2024.

SAYED, Murtaza *et al.* Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways. **Environmental Technology**, v. 37, n. 5, p. 590–602, 3 mar. 2016.

SHA, Sha *et al.* Synthesis and visible-light photocatalytic degradation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}$ /hydroxyapatite ternary nanocomposites prepared from oyster shells. **RSC Advances**, v. 11, n. 26, p. 15598–15607, 2021.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1 set. 1976.

SINGH, Gurudatta; SINGH, Anubhuti; KUMAR MISHRA, Virendra. A critical review of occurrence, sources, fate, ecological risk, and health effect of emerging contaminants in water and wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 22, p. 100994, dez. 2024.

SOARES DA SILVA, Jussara *et al.* $\alpha\text{-AgVO}_3$ Decorated by Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$): Tuning Its Photoluminescence Emissions and Bactericidal Activity. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 5900–5913, 6 maio 2019.

SUDARSANAN, K.; YOUNG, R. A. Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 1534–1543, 15 ago. 1969.

TAN, Jia-Xuan *et al.* Efficient adsorption and photocatalytic degradation of water emerging contaminants through nanoarchitectonics of pore sizes and optical properties of zirconium-based MOFs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 451, p. 131113, jun. 2023.

TANJI, Karim *et al.* Epigrammatic progress on the photocatalytic properties of ZnO and TiO₂ based hydroxyapatite@photocatalyst toward organic molecules photodegradation: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103682, jul. 2023.

TARANNUM, Sakabe *et al.* Amplification of photocatalytic degradation of antibiotics (amoxicillin, ciprofloxacin) by sodium doping in nano-crystallite hydroxyapatite. **RSC Advances**, v. 14, n. 18, p. 12386–12396, 2024.

TEIXEIRA, Mayara M. *et al.* Ag_3PO_4 /clay-based heterostructures as sustainable devices for efficient water disinfection and contaminant removal via cooperative processes of adsorption and visible light-driven degradation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 75, p. 108055, jun. 2025.

TENG, Wei *et al.* Fabrication of $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ heterostructure photoelectrodes for efficient decomposition of 2-chlorophenol under visible light irradiation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 32, p. 9060, 2013.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TONG, Xuneng *et al.* Source, fate, transport and modelling of selected emerging contaminants in the aquatic environment: Current status and future perspectives. **Water Research**, v. 217, p. 118418, jun. 2022.

TRIGUEIRO, Pollyana *et al.* Shaping a ZnO-alginate-hectorite nanocomposite for improved photocatalytic drug removal. **Applied Materials Today**, v. 44, p. 102680, jun. 2025.

TRIPATHY, Suraj Prakash *et al.* Mixed-Valence Bimetallic Ce/Zr MOF-Based Nanoarchitecture: A Visible-Light-Active Photocatalyst for Ciprofloxacin Degradation and Hydrogen Evolution. **Langmuir**, v. 38, n. 5, p. 1766–1780, 8 fev. 2022.

VARADAVENKATESAN, Thivaharan *et al.* Synthesis, biological and environmental applications of hydroxyapatite and its composites with organic and inorganic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 151, p. 106056, fev. 2021.

WANG, Yuh-Ruey; WANG, Sea-Fue; CHANG, Li-Chung. Hydrothermal synthesis of magadiite. **Applied Clay Science**, v. 33, n. 1, p. 73–77, jun. 2006.

WETZEL, Oliver *et al.* Metal–Ligand Interface and Internal Structure of Ultrasmall Silver Nanoparticles (2 nm). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 125, n. 21, p. 5645–5659, 3 jun. 2021.

WU, Siying; TONG, Chaoyu; LIU, Jing. Obesogenic effects of six classes of emerging contaminants. **Journal of Environmental Sciences**, v. 151, p. 252–272, maio 2025.

YANG, Jiaomei *et al.* Recent advances in sorption-based photocatalytic materials for the degradation of antibiotics. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 523, p. 216257, jan. 2025.

YAO, Jie *et al.* Enhanced photocatalytic removal of NO over titania/hydroxyapatite (TiO₂/HAp) composites with improved adsorption and charge mobility ability. **RSC Advances**, v. 7, n. 40, p. 24683–24689, 2017.

YUE, Yihang *et al.* Straw-Derived Activated Carbon Decorated with Ag₃PO₄ for Organic Pollutant Removal by a Circular Degradation Mechanism: Adsorption and Photocatalysis. **ACS Omega**, v. 9, n. 22, p. 23584–23596, 4 jun. 2024.

ZAHOR, Muhammad *et al.* Novel Magnetite Nanocomposites (Fe₃O₄/C) for Efficient Immobilization of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions through Adsorption Pretreatment and Membrane Processes. **Water**, v. 14, n. 5, p. 724, 24 fev. 2022.

ZAWADZKI, Piotr. Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 9, p. 374, 3 set. 2022.

ZEINALI HERIS, Saeed *et al.* Preparation and characterizations of TiO₂/ZnO nanohybrid and its application in photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 443, p. 114893, set. 2023.

ZHANG, Churu *et al.* Recent progress on biomedical applications of functionalized hollow hydroxyapatite microspheres. **Ceramics International**, v. 47, n. 10, p. 13552–13571, maio 2021.

ZHANG, Juan *et al.* Modulation and self-assembly of nanoparticles into bismuth molybdate nanosheets as highly efficient photocatalysts for ciprofloxacin degradation. **Environmental Science: Nano**, v. 9, n. 8, p. 2979–2989, 2022.

ZHANG, Yujie *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation for the removal of organophosphorus pollutants from aqueous solutions: A review. **Science of The Total Environment**, v. 856, p. 159048, jan. 2023.

ZHU, Zhi *et al.* Fabrication of graphene modified CeO₂/g-C₃N₄ heterostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 100194, dez. 2023.

ZOU, Mengyuan *et al.* Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: A review on source, concentration and removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 160, p. 116–129, abr. 2022.