

# PILARIZAÇÃO DE ARGILA COM ZIRCÔNIO PARA FOTOESTABILIZAÇÃO DE ANTIBIÓTICO: UMA ESTRATÉGIA NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

*Data de aceite: 02/10/2023*

### **Dihêgo Henrique Lima Damacena**

Universidade Federal do Piauí - UFPI,  
Laboratório Interdisciplinar de Materiais  
Avançados – LIMAV.  
Teresina – Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/2080395780514633>

### **Pollyana de Aragão Trigueiro**

Universidade Federal do Maranhão -  
UFMA  
Imperatriz - Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/0669954377207418>

### **Josy Anteveli Osajima**

Universidade Federal do Piauí-UFPI,  
Laboratório Interdisciplinar de Materiais  
Avançados – LIMAV.  
Teresina - Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/4805147682740024>

### **Marcelo Barbosa Furtini**

Universidade Federal do Piauí - UFPI,  
Departamento de Arquitetura e  
Urbanismo.  
Teresina - Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/8250382504845592>

### **Idglan Sá de Lima**

Universidade Federal do Piauí – UFPI,  
Laboratório Interdisciplinar de Materiais  
Avançados – LIMAV.  
Teresina - Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/8685525160644952>

### **Luzia Maria Castro Honorio**

Universidade Federal da Paraíba - UFPB  
Areia - Paraíba  
<http://lattes.cnpq.br/7184095082791748>

### **Edson Cavalcante da Silva-Filho**

Universidade Federal do Piauí – UFPI,  
Laboratório Interdisciplinar de Materiais  
Avançados - LIMAV  
Teresina - Pi  
<http://lattes.cnpq.br/7892423373858047>

**RESUMO:** O combate aos poluentes emergentes é um dos problemas de bastante relevância para os pesquisados, pois são substâncias utilizadas no nosso dia-a-dia como os medicamento, aditivos alimentares, fertilizantes, metabólicos, reguladores, etc. Os argilominerais são bastante utilizados na pilarização com metais, pois os mesmos possuem sua capacidade de adsorção melhorada quando pilarizados, devido ao aumento da sua área superficial. Esse trabalho tem como objetivo a pilarização da argila saponita com o zircônio, para posterior adsorção do medicamento ciprofloxacino com intuito de melhorar a fotoestabilidade desse fármaco. Os resultados de Drx, Mev e FTIR

demonstram que a pilarização da argila com o metal ocorreu com sucesso, aumentando o espaçamento basal d001 de 1.12 nm para 1.64 nm. Os testes da atividade antibacteriana mostraram que o cirpofloxacino adsorvido na saponita manteve sua atividade antibacteriana contra bactérias gram-negativas e gram-positivas antes e depois das 200 horas de exposição à radiação ultravioleta.

**PALAVRAS-CHAVE:** saponita pilarizada; Fotólise de fármacos; fotoestabilidade; remediação Ambiental.

## PILLARIZATION OF CLAY WITH ZIRCONIUM FOR PHOTOSTABILIZATION OF ANTIBIOTICS: A STRATEGY IN ENVIRONMENTAL REMEDIATION

**ABSTRACT:** Combating emerging pollutants is one of the most relevant problems for researchers, as they are substances used in our day-to-day life, such as medicines, food additives, fertilizers, metabolites, regulators, etc. Clay minerals are widely used in the pillaring with metals, as they have their adsorption capacity improved when pillared, due to the increase of their surface area. The objective of this work is the pillarization of saponite clay with zirconium, for subsequent adsorption of the drug ciprofloxacin in order to improve their photostability. The results of Drx, Mev and FTIR demonstrate that the pillarization of the clay with the metal occurred successfully, increasing the d001 basal spacing from 1.12 nm to 1.64 nm. The antibacterial activity tests showed that ciprofloxacin adsorbed on saponite maintained its antibacterial activity against gram-negative and gram-positive bacteria before and after 200 hours of exposure to ultraviolet radiation.

**KEYWORDS:** Pillared saponite; Photolysis of drugs; photostability; Environmental remediation.

## 1 | INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações atuais são os poluentes emergentes, os quais são provenientes dos excedentes de substâncias químicas e biológicas utilizadas pelo homem como: produtos farmacêuticos, hidrocarbonetos, reguladores, drogas ilícitas, aditivos alimentares, metabólicos, pesticidas, fertilizantes, etc.(PEÑA-GUZMÁN et al., 2019). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), estima-se que existem cerca de 3.000 poluentes emergentes estão disseminados pelo nosso planeta.(D'SOUZA et al., 2022).

A estabilidade dos fármacos é um pré-requisito para a eficácia e segurança de acordo com a resolução ANVISA/DC N° 318 DE 06/11/2019. Portanto, a fotoestabilização de medicamentos é requisito essencial para saúde e segurança de quem toma e também para o meio ambiente. A fotólise de fármacos, pode liberar produtos bem mais agressivos ao meio ambiente, podendo alterar as propriedades químicas e físicas do mesmo, bem como a sua propriedade farmacocinética na ação em nosso organismo, ou no meio ambiente após o nosso consumo, pois alguns fotoprodutos apresentam elevada toxicidade, sendo que alguns medicamentos sofrem fotodegradação mesmo após seu armazenamento. (DE LUCA et al., 2016)(ABOUNASSIF; EL-OBEID; GADKARIEM, 2005)(JAMRÓGIEWICZ; WIELGOMAS; STRANKOWSKI, 2014)

Uma das drogas bastante utilizadas é o ciprofloxacino, antibiótico que pertence à família das fluoroquinolonas, sendo um dos medicamentos mais utilizados no mundo. Pois possui ação curativa, atividade de amplo espectro e tolerância não cruzada (SOPLAH et al., 2022)(FAN et al., 2022). O ciprofloxacino que é absorvido pelo organismos é excretada devido sua metabolização incompleta e posteriormente retorna para o meio ambiente(SOPLAH et al., 2022)(NIKOLAOU; MERIC; FATTA, 2007). As flouriquinolonas, quando irradiados, sofrem degradação fotoquímica, liberando fotoprodutos que podem ser mais nocivos que o composto original, podendo multiplicar seu efeito inibitório ao metabolismo bacteriano, pois o anel FG não é afetado nas primeiras fases do evento fotolítico liberando vários subprodutos ativos contra bactérias gram-negativas e gram-positivas.(STURINI et al., 2012)(STURINI et al., 2015).

As argilas do grupo esmectitas, possuem estrutura em camadas, apresentando estrutura lamelar que pode hospedar substâncias orgânicas e inorgânicas. Essas propriedades são favoráveis para aplicação na adsorção de poluentes ambientais. Nesse cenário, a argila saponita, do grupo das esmectitas tipo 2:1, apresentam-se como auspiciosas devido suas elevadas estabilidades térmicas, elevada área superficial. Os argilominerais puros, são limitados apenas a cátions e moléculas orgânicas e inorgânicas, sendo necessária sua funcionalização para melhora de suas propriedades e se tornar passível de adsorção de moléculas positiva e negativas.(KENNE DEDZO et al., 2021) (MADEJOV, 2023).

Nesse contexto, argilas pilarizadas (PILC's - Pillared InterLayered Clays), têm despertado elevado interesse no seu uso como materiais adsorventes nos últimos anos, devido à inserção de policátions metálicos no espaçamento interlamelar destes materiais e posterior calcinação para obtenção dos pilares de óxidos estáveis, promovendo ampliação do espaçamento interlamelar, aumento de área superficial, melhora na estabilidade térmica e química (GIL et al., 2011)(FATIMAH et al., 2019)(TRIGUEIRO et al., 2018a).



**Figura 1.** Eficácia da pilarização de argilas.

Alguns autores relatam a melhora da fotoestabilidade de pigmentos (TRIGUEIRO et al., 2018b), fármacos (DA ROCHA et al., 2019)(THOMA; KLIMEK, 1991), herbicidas (SI et al., 2004), agentes de biocontrole microbiano (COHEN; JOSEPH, 2009)e corantes (SAMUELS; MOR; RYTWO, 2013) (CUNHA et al., 2023)após a adsorção do mesmo em argilas.

Tendo em conta a melhora da capacidade de adsorção das argilas modificadas com metais, este trabalho teve como objetivo modificar o argilomineral saponita com Zircônio, para incorporação do fármaco ciprofloxacino com propósito de melhora da sua fotoestabilidade.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram oxicloreto de zircônio IV (Neon  $\geq 99\%$ ), argila saponita sintética. NaOH (Vetec,  $\geq 99\%$ ) e HCl (Sigma Aldrich,  $\geq 37\%$ ) foram usados para ajustar o pH. Ciprofloxacino foi fornecido pela farmafórmula farmácia de manipulação. A saponita sintética foi fornecida pelo Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale(LAMS) França.

### 2.2 Caracterização

A difração de raio X foi feita em um Difrátômetro de Raios – X (DRX) Shimadzu, XRD 6000 com fonte Cu-K $\alpha$ . Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando o

equipamento de FTIR, Vertex 70v da Bruker, com 120 varreduras em uma faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas por transmissão, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). As imagens foram obtidas usando um microscópio eletrônico de emissão de campo JEOL JSM-7401F em uma tensão de aceleração de 5,0 kV, um detector de elétrons secundário SEI, uma distância de trabalho variando de 3,0 mm e uma resolução de 1,5 nm, com EDS

### 2.3 Pilarização da saponita com Zr (Zr-Sap)

A pilarização das argilas com cátions de  $\text{Zr}^{2+}$  foi realizada de acordo com (BAHRANOWSKI et al., 2015), onde uma solução de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a 0,1 M deixada sob agitação por 5 h, foi adicionada a uma suspensão de argila para atingir uma concentração final de 2,5 mmol de Zr  $\text{g}^{-1}$  de argila. A mistura foi deixada reagindo durante 3 h a temperatura ambiente sob agitação constante. O material resultante foi centrifugado, lavado e seco a 50 °C e peneirado em malha de 200 mesh. A argila pilarizada foi obtida após calcinação em ar estático a 400 °C (taxa de aquecimento 5 °  $\text{min}^{-1}$ ) durante 3 h.

### 2.4 Determinação do Ponto de Carga Zero (pcz)

Para determinar o pcz, pesou-se aproximadamente 20 mg da Zr-Sap e adicionou-se uma solução de NaCl com pH variando de 2 a 12 em batelada em um pHmetro modelo HI 2221 da HANNA Instruments. Após 24 horas realizou a medida do Ph final.

### 2.5 Síntese dos híbridos Zr-Sap-Ci.

A preparação do híbrido Zr-Sap e o fármaco ciprofloxacino (Zr-Sap-Ci), foi realizada utilizando o procedimento de adsorção, em que foi preparado uma solução de 500 ppm de ciprofloxacino em água destilada, cujo pH de 4.68 foi medido em um pHmetro da marca Hanna Instruments, modelo HI 2221. Em seguida 0,5 g de Zr-Sap foram adicionados em 100 mL da solução do fármaco e deixada em agitação por 24 horas. Posteriormente o material foi centrifugado, lavado e seco a temperatura ambiente.

### 2.6 Teste de fotoestabilidade

A fotoestabilidade dos híbridos foi realizada utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 160 W. O material foi disperso em uma placa de Petri, colocados a uma distância de 15 cm abaixo da lâmpada e irradiados por 200 horas.

### 2.7 Atividade antibacteriana

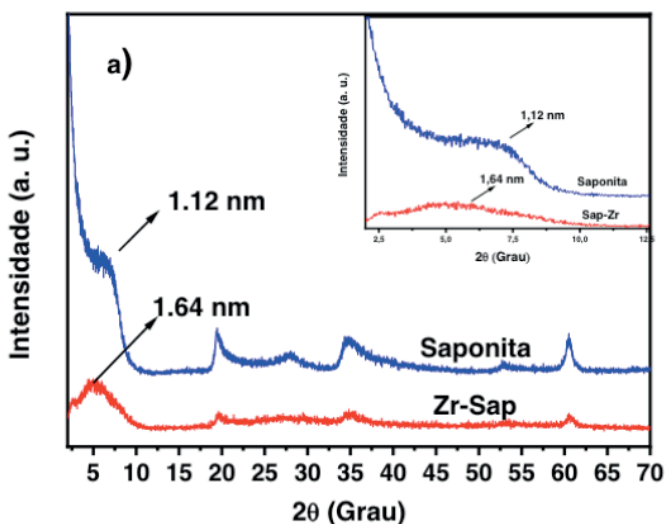
Nos teste antibacterianos foram utilizados as cepas padrão de espécies Gram-positivas a *Staphylococcus aureus* ATCC 25.923 (SA) e Gram-negativo para *Escherichia coli* ATCC 25.922(EC), fornecidos pelo Laboratório de Pesquisa em Microbiologia da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Pra a obtenção da cultura, o estoque de crescimento

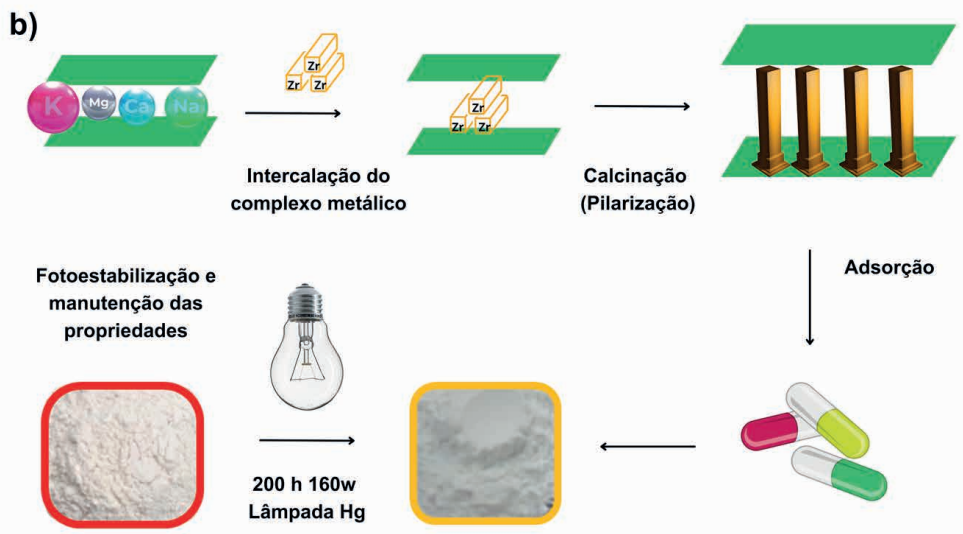
bacteriano para ativação para um tubo falcon contendo 3,0 mL de Brain Heart Infusion (BHI), seguido de incubação a 37 °C por 24 h. Em seguida 10 mg de cada material testado foram transferidos para 1 mL do suspensão de inóculo padrão a  $1,5 \times 10^8$  formador de colônia unidades por mL (UFC/mL). Posteriormente, 100  $\mu$ L das soluções foram transferidos para placas de Petri contendo ágar Mueller Hinton médio e semeado com uma alça de Drigalski. Viabilidade bacteriana foi realizado por teste de contato direto em meio sólido (SÁ et al., 2022). Para calcular o efeito inibitório foi utilizado a equação  $\eta = (N1-N2)/N1 \times 100\%$ , onde  $\eta$  é definido como o efeito inibitório, N1 é a aritmética média das UFC das placas de controle, e N2 é a média aritmética das UFCs de cada uma das soluções testadas.

### 3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difração de raio X

A figura 2a reúne os difratogramas de DRX da saponita antes e após a pilarização com polications de zircônio. Analisando os difratogramas por meio do programa crystallographica Search -match, as reflexões típicas da saponita (ref. Código 12 160) foram observadas em 7,02°, 19,41°, 34,36° e 60,56° (2 $\theta$ ). Esses valores também são correspondentes na argila pilarizada, onde podemos observar um aumento do espaçamento basal d001 de 1.12 nm para 1.64 nm, demonstrando que a formação dos pilares de argila foi bem sucedida. A formação dos pilares de Zircônio ocorre sem a formação de fase, observando apenas a expansão de distância da lamela da argila (BAHRANOWSKI et al., 2015). Outro fator observado é a diminuição da intensidade do pico d001, podendo inferir sobre a diminuição da aperiocidade na estrutura da argila após a inserção dos polications de zircônio (CHAUHAN et al., 2022).

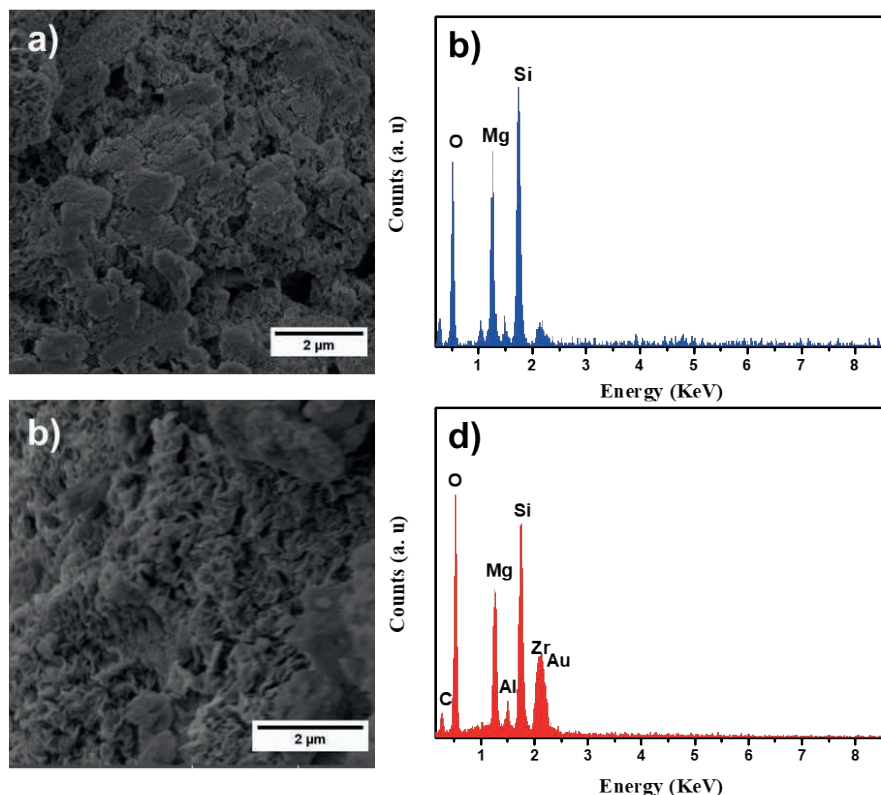




**Figura 2.** a) Padrões DRX da Saponita e Zr-Sap e b) Esquema de pilarização e fotoestabilização de antibióticos.

### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação morfológica da Saponita pura e a saponita pilarizada são mostradas na figura 3a e 3c. As imagens SEM revelam que antes da pilarização a argila saponita possuía partículas de formas irregulares e estrutura típica de uma argila esmectita. Após a modificação com Zr, podemos ver a formação de uma superfície escamosa, com maior área superficial, fato relacionado a formação dos pilares de Zircônio. Na figura 3b e 3d temos a análise semi-quantitativa EDS foi realizada no material e após a pilarização. Podemos observar que o Zr foi incorporado na argila de forma efetiva, aparecendo com o percentual de 13,8 %.



**Figura 3.** Imagens Mev da Saponita (a) e Zr-Sap (c). Espectros EDS da Saponita (b), Zr-Sap (d).

### 3.3 Efeito do pH na adsorção do fármaco.

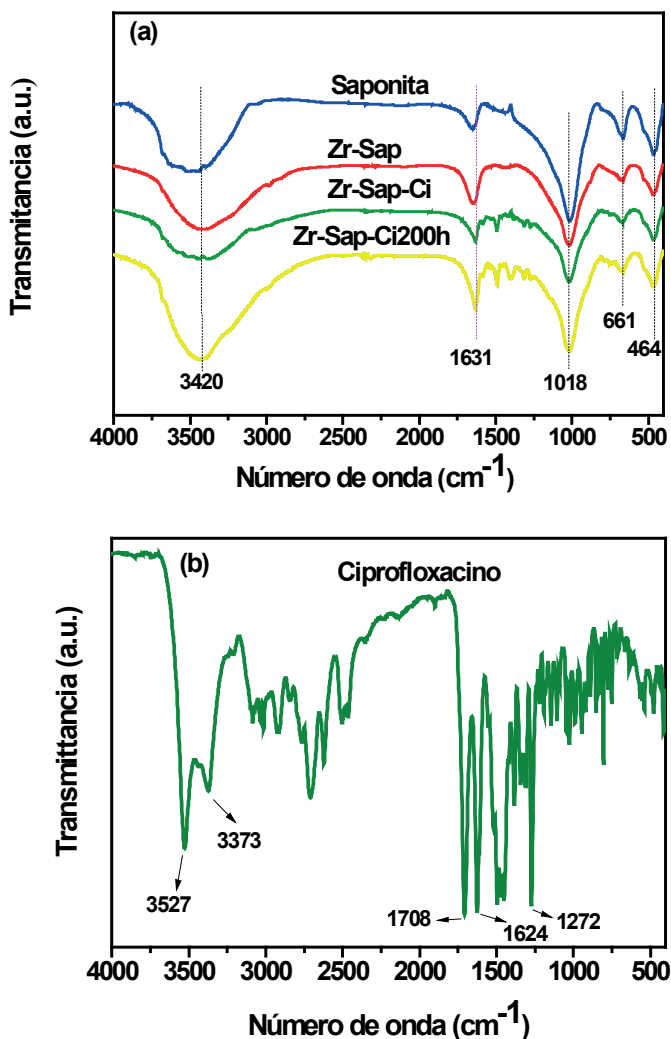
O pH do fármaco teve efeito substancial na adsorção de ciprofloxacino, pois em pH básico, foi observado a precipitação do ciprofloxacino. Valores de pka do ciprofloxacino são 6,2 e 8,8 (LUIS VÁZQUEZ et al., 2001) e o pcz do material Zr-Sap determinado é igual a 7,39. Para melhor adsorção, o pH utilizado foi o da solução sem ajuste, com valor igual a 4,68, pois esse valor abaixo do pcz e do pka favorece a adsorção.

### 3.4 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho dos sólidos estão presentes na figura 4a. Esses foram realizados após a modificação da argila com Zr e também após a adsorção do fármaco. A absorvância presente em  $1018\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento da ligação Si-O. Os banda em  $464\text{ cm}^{-1}$  e  $661\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao a deformação do M-O. (BAHRANOWSKI et al., 2015). As bandas em  $1631$  e  $3431\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento e modos de vibração de flexão de grupos OH em água adsorvida, respectivamente. (SPRYNSKY et al., 2019)(HAMILTON et al., 2019)(FATIMAH et al., 2019).



Na figura 4b a temos o espectro de infravermelho do ciprofloxacino puro. Podemos observar as as bandas em 3527 e 3373  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao grupo hidroxila em ácidos caboxílicos, grupo presente no cirprofloxacino. Em 1708 e 1624  $\text{cm}^{-1}$  são bandas características do estiramento do grupo C=O do cip. Em 1272  $\text{cm}^{-1}$  temos estiramento da ligação C-O (HAMILTON et al., 2019). Observando os espectros após a adsorção do fármaco (fig. 4a), Zr-Sap-Ci e Zr-Sap-Ci200h, temos as bandas citadas que são características do mesmo na região entre 1600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , o que comprova que a droga foi dsorvida com sucesso no fármaco.

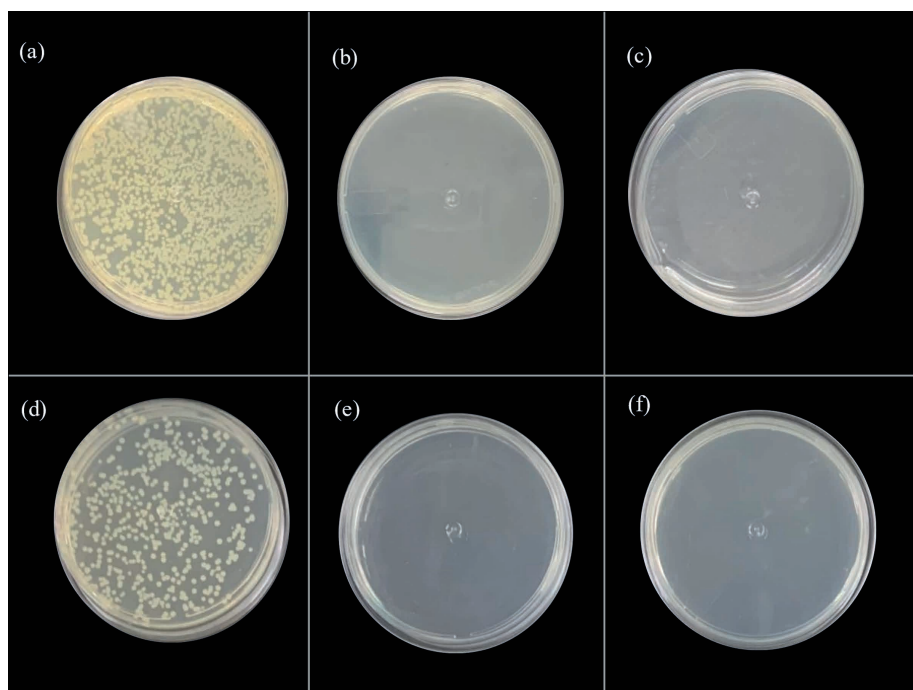


**Figura 4.** Espectro FTIR da (a) Saponita, Zr-Sap, Zr-Sap-Ci, Zr-Sap-Ci200h. (b) Espectro do ciprofloxacino.

Outro fato é que as características dos espectros permanecem iguais antes e depois da irradiação do material Zr-Sap-Ci, portanto, após 200 h na luz o fármaco apresenta-se fotoestável quando adsorvido na argila.

### 3.5 Atividade antibacteriana

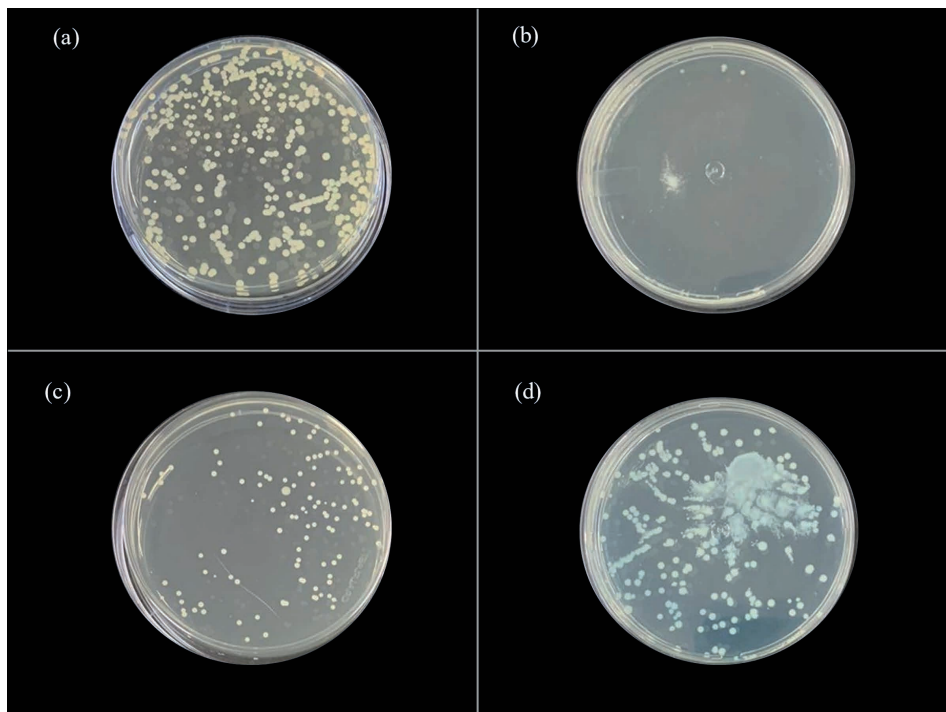
O efeito da atividade antibacteriana das amostras foi realizado com as amostras Zr-Sap-Ci antes e depois de 200 horas de irradiação. Avaliando as imagens Figura 5, podemos observar que o efeito inibitório no crescimento bacteriano foi de 100 % nas amostras sem irradiação e nas amostras irradiadas. Portanto, a incorporação do antibiótico na argila pilarizada preserva seu efeito inibitório no crescimento das bactérias gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e gram-negativas (*Echerichia. Coli*).



**Figura 5.** Efeito inibitório em uma cepa de *Staphylococcus aureus* (AS) e *Echerichia. Coli* (EC), (a) controle SA, (b) Zr-Sap-Ci, (c) Zr-Sap-Ci,200h, (d) controle EC, (e) Zr-Sap-Ci e (f) Zr-Sap-Ci200h.

Outro efeito avaliado, foi o do material Zr-Sap. Esse material não apresentou efeito inibitório frente ao crescimento bacteriano de *S. aureus*, porem inibiu efetivamente a bactéria *E. Coli*. Como observado na figura 6. A possível supremacia na inibição de bactérias, se deve, possivelmente a interação entre as partículas positivas do óxido metálico do material e a carga negativa da parede celular bacteriana (peptidoglicano), com consequente oxidação e morte dos microrganismos.(ZHANG; CHEN, 2009) . Tabassum et. al. Sintetizaram nanopartículas de  $ZrO_2$  e mostraram que elas são efetivas na inibição

do crescimento de bactérias gram-negativas (*K. Pneumoniae*). (TABASSUM et al., 2021). Em (SUGI; RADHIKA; PADMA, 2022), o compósito de ferrita de zinco-zircônio ( $ZnFe_2O_4/ZrO_2$ ) e ferrita de zinco/zircônia ( $ZnFe_2O_4/ZrO_2$ ) foi sintetizado e testado a sua atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, mostrando-se eficazes contra bactérias gram-negativas (*e. Coli*). Portanto, o material Zr-Sap possui potencial para aplicação futura.



**Figura 6.** Efeito inibitório em uma cepa de *Staphylococcus aureus* (AS) e *Echerichia. Coli* (EC), (a) controle EC, (b) Zr-Sap, (c) controle SA, (d) Zr-Sap.

A tabela 1 compara o material utilizado na adsorção de alguns fármacos para melhorar a fotoestabilidade. Os autores relatam que o tempo de irradiação necessário para a fotólise varia de acordo com o tipo de fármaco e material em que o mesmo será adsorvido.

| Material   | Irradiação   | Adsorvido               | Referência                                    |
|--|--|-------------------------|---|
| Zr-Sap   | Lâmpada 160 w Hg por 200 h.  | Ciprofloxacino          | Este trabalho                                 |
| Montmorilonita (Mt), paligorsquita, sepiolita, montmorilonita (veegum) | Lâmpada 125 w Hg por 200 h.  | Tetraciclina            | (DA ROCHA et al., 2019)                       |
| Albumina sérica bovina   | Lâmpada Philips Fluorescente de vapor de mercúrio de alta pressão HPLN 125W por 2,5 h. | Riboflavina             | (ARSALAN et al., 2020)phosphate buffer saline |
| Eudragit S100®   | Lâmpada fluorescente UV modelo Ecolume, 30 W por 240 h.                                | Pantoprazol sódico      | (RAFFIN et al., 2008)                         |
| Óxido de Ferro   | Luz ambiente (tempo de irradiação não descrito)  | Sorivudina e nifedipina | (DESAI et al., 1994) sorivudine (BV-araU)     |

Tabela 1. Comparação dos estudos anteriores entre os fármacos adsorvidos e fotoestabilizados.

## 4 | CONCLUSÃO

Após a avaliação estrutural do material Zr-Sap por DRX, MEV e FTIR, pode se dizer que ocorreu a pilarização da argila saponita com o Zr e que o híbrido apresenta características superior ao material de partida. Os testes de fotoestabilização também foram eficazes para demonstrar que o material apresenta uma elevada adsorção do fármaco estudado, e que após isso, temos uma melhora na sua fotoestabilização, mantendo sua característica principal que é a atividade antibacteriana bactérias.

## REFERÊNCIAS

ABOUNASSIF, M. A.; EL-OBEID, H. A.; GADKARIEM, E. A. Stability studies on some benzocycloheptane antihistaminic agents. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 36, n. 5, p. 1011–1018, 2005.

ARSALAN, A. et al. The effect of albumin in photostabilization of riboflavin: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 394, n. December 2019, 2020.

BAHRANOWSKI, K. et al. [Ti,Zr]-pillared montmorillonite - A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, n. C, p. 155–164, 2015.

CHAUHAN, T. et al. Synthesis, characterization, and challenges faced during the preparation of zirconium pillared clays. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 4, 2022.

COHEN, E.; JOSEPH, T. Photostabilization of *Beauveria bassiana* conidia using anionic dyes. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 569–574, 2009.

- CUNHA, R. V. et al. Organic–Inorganic Hybrid Pigments Based on Bentonite: Strategies to Stabilize the Quinoidal Base Form of Anthocyanin. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 3, p. 2417, 2023.
- D'SOUZA, G. B. et al. Designing engineered biopolymer mesh filter for robust sequestration of chromium (VI), fluoride and other emerging pollutants: A sustainable approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 443, n. January, 2022.
- DA ROCHA, M. C. et al. Understanding the effect of UV light in systems containing clay minerals and tetracycline. **Applied Clay Science**, v. 183, n. May, p. 105311, 2019.
- DE LUCA, M. et al. Photostabilization studies of antihypertensive 1,4-dihydropyridines using polymeric containers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 505, n. 1–2, p. 376–382, 2016.
- DESAI, D. S. et al. Photostabilization of uncoated tablets of sorivudine and nifedipine by incorporation of synthetic iron oxides. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 103, n. 1, p. 69–76, 1994.
- FAN, P. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Growth and physiological responses in a submerged clonal aquatic plant and multiple-endpoint assessment under prolonged exposure to ciprofloxacin. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 239, n. January, p. 113690, 2022.
- FATIMAH, I. et al. TiO<sub>2</sub>-pillared saponite and photosensitization using a ruthenium complex for photocatalytic enhancement of the photodegradation of bromophenol blue. **Applied Clay Science**, v. 183, n. February, p. 105302, 2019.
- GIL, A. et al. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 97–105, 2011.
- HAMILTON, A. R. et al. Applied Clay Science Formulation and antibacterial properties of clay mineral-tetracycline and -doxycycline composites. v. 179, n. May, 2019.
- JAMRÓGIEWICZ, M.; WIELGOMAS, B.; STRANKOWSKI, M. Evaluation of the photoprotective effect of β-cyclodextrin on the emission of volatile degradation products of ranitidine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 98, p. 113–119, 2014.
- KENNE DEDZO, G. et al. Functionalization of synthetic saponite: Identification of grafting sites and application for anions sequestration. **Applied Surface Science**, v. 567, n. August, p. 150911, 2021.
- MADEJOV, J. Applied Clay Science Intercalation of [ Ni ( bpy ) 3 ] 2 + complex cation into synthetic saponite : Preparation , characterization and magnetic properties ~ Martin Orend a. v. 231, n. October 2022, 2023.
- NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. p. 1225–1234, 2007.
- PEÑA-GUZMÁN, C. et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, n. December 2018, p. 408–423, 2019.
- RAFFIN, R. P. et al. Increasing sodium pantoprazole photostability by microencapsulation: Effect of the polymer and the preparation technique. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 69, n. 3, p. 1014–1018, 2008.

SÁ, A. S. et al. ROS-mediated antibacterial response of ZnO and ZnO containing cerium under light. **Chemical Papers**, n. 0123456789, 2022.

SAMUELS, M.; MOR, O.; RYTWO, G. Metachromasy as an indicator of photostabilization of methylene blue adsorbed to clays and minerals. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 121, p. 23–26, 2013.

SI, Y. et al. Photostabilization of the herbicide bensulfuron-methyl by using organoclays. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 943–950, 2004.

SOPLAH, S. et al. Development and evaluation of ciprofloxacin-bacterial cellulose composites produced through in situ incorporation method. **Biotechnology Reports**, v. 34, n. September 2021, p. e00726, 2022.

SPRYNSKYY, M. et al. Preparation of AgNPs/saponite nanocomposites without reduction agents and study of its antibacterial activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 180, n. April, p. 457–465, 2019.

STURINI, M. et al. Photodegradation of fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5575–5582, 2012.

STURINI, M. et al. Chemosphere Sunlight-induced degradation of fluoroquinolones in wastewater effluent : Photoproducts identification and toxicity. **Chemosphere**, v. 134, p. 313–318, 2015.

SUGI, S.; RADHIKA, S.; PADMA, C. M. Photocatalytic and antibacterial activity of PVA mediated zinc-copper ferrite composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 64, n. October 2021, p. 1738–1744, 2022.

TABASSUM, N. et al. Zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) nanoparticles from antibacterial activity to cytotoxicity: A next-generation of multifunctional nanoparticles. **Materials Today Communications**, v. 26, n. November 2020, p. 102156, 2021.

THOMA, K.; KLIMEK, R. Photostabilization of drugs in dosage forms without protection from packaging materials. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 67, n. 2, p. 169–175, 1991.

TRIGUEIRO, P. et al. Dyes and Pigments When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite : Stability or fading upon exposure to light ? **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 384–394, 2018a.

TRIGUEIRO, P. et al. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 384–394, dez. 2018b.

ZHANG, H.; CHEN, G. potent antibacterial activities of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite powders synthesized by a one-pot sol-gel method. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 2905–2910, 2009.