



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIADO UFMA/IFMA - DQUIM



VANESSA NIELY SOARES CAMPOS

**Hidróxidos Duplos Lamelares e Derivados como Materiais
Multifuncionais para Processos de Adsorção, Fotocatálise e Energia
Limpa**

São Luís - MA 2026

VANESSA NIELY SOARES CAMPOS

**Hidróxidos Duplos Lamelares e Derivados como Materiais
Multifuncionais para Processos de Adsorção, Fotocatálise e Energia
Limpa**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Associativo da Universidade Federal do Maranhão e do Instituto Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara.

São Luís - MA

2026

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Soares Campos, Vanessa Niely.

Hidróxidos Duplos Lamelares e Derivados como Materiais Multifuncionais para Processos de Adsorção, Fotocatálise e Energia Limpa / Vanessa Niely Soares Campos. - 2026.

160 p.

Orientador(a): Ana Clécia Santos de Alcântara.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação Doutorado em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2026.

**Hidróxidos Duplos Lamelares e Derivados como Materiais Multifuncionais
para Processos de Adsorção, Fotocatálise e Energia Limpa**

VANESSA NIELY SOARES CAMPOS

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara (Orientadora)

DQUIM – UFMA

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

DQUIM– UFMA

Prof. Dr. Gilvan Pereira de Figueredo

DQUIM– IFMA

Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti

PPGQUIM – UFMA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

PPGQUIM – UFMA

Dedico este trabalho a Deus, pela sabedoria concedida e por guiar meus caminhos ao longo desta jornada. Aos, meus pais-avós, Enilde Ramos e Seu João (in memoriam), por todo amor, cuidado e ensinamentos que foram fundamentais na minha formação.

Para que todos vejam, e saibam, e considerem, e juntamente entendam que a mão do Senhor fez isto, e o Santo de Israel o criou. Isaías 41:10

Agradecimentos

A **Deus**, pelo dom da vida, pela sabedoria concedida e por guiar meus passos ao longo de toda esta jornada. “Se algum de vós tem falta de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente.” (Tiago 1:5)

Minha caminhada até aqui foi construída com desafios, aprendizados e encontros que marcaram profundamente minha vida. **Em 2022**, cheguei ao laboratório Bionanos sem conhecer ninguém, mas fui acolhida com carinho pela **Profa. Ana Clécia**, cuja receptividade e amizade fizeram toda diferença naquele início. Aos poucos, fui me enturmando com os amigos que se tornaram essenciais nessa trajetória: **Elaine, Pedro, Elis, Rebecca, Socorro, Fernandinha, Jaynne, Wemmerson, Mayara e Josefa**. Juntos, construímos não apenas um ambiente de trabalho, mas também uma amizade sincera, com trocas científicas, apoio mútuo e momentos inesquecíveis, agradeço muito pelos aprendizados, amizade e carinho.

Ao longo do caminho, enfrentei desafios, mas também encontrei pessoas generosas que contribuíram com ideias, conversas e incentivo. Sou profundamente grata aos professores da Eletroquímica, **Prof. Roberto, Prof. Marco, Profa. Luiza e Prof. Iranaldo**, pelas orientações e motivação, e à Profa. Cláudia, pela atenção e incentivo constante. Aos amigos da Eletroquímica, **Mateus, Nayla, Thony, Rebeca, Junivaldo e Leidy**, meus sinceros agradecimentos pela convivência e pelas trocas de conhecimento. Tenho um carinho especial por vocês e sinto que ali também é, de certa forma, um pouco do meu laboratório. Ao LabBiosens, aos amigos **Ricky e Danilo**, pelas conversas, risadas e momentos de tensão, fizeram toda diferença.

Agradeço à **Central Analítica de Materiais, ao Prof. Alan e ao WalaJhone**, pela paciência, ensinamentos e amizade. Levarei com carinho as lembranças das longas conversas e dos momentos compartilhados. Da mesma forma, agradeço à **Central Analítica de Química, especialmente a Geysel, Hudson e Bruno**, pelo acolhimento, pelo café quentinho e pelas horas de trabalho e boas conversas.

Minha gratidão também ao **IFMA**, especialmente ao **Prof. Gilvan** e aos amigos **Jeiza, Ronilson, Yan e Manoel**, pelo aprendizado, apoio e amizade ao longo dessa caminhada. Aos colegas do doutorado associativo, pelas trocas e convivência, e em especial às amigas Amanda e Andressa, pela parceria, pelas lutas compartilhadas e pelo carinho.

Agradeço, de forma muito especial, aos professores **Cícero, Rita e Flávio**, que desde o mestrado estiveram ao meu lado, me orientando, aconselhando e incentivando. Se hoje consegui chegar mais longe, foi porque tive o apoio de vocês no início dessa caminhada.

Minha jornada também me levou além das fronteiras, até o **México**, onde vivi uma das experiências mais transformadoras da minha vida. No Instituto Politécnico Nacional (IPN), encontrei crescimento acadêmico e pessoal. Agradeço, de todo coração, à **Teré, mãe do Prof. Alex, Sofia e Paco**, que me acolheram como família. Aos professores **Angeles, Enrique, Emanuel, Yanet, Janet, David, Lupita e a todos do laboratório**, minha gratidão por abrirem as portas e tornarem essa experiência tão especial. O México sempre terá um lugar no meu coração.

Aos amigos que a caminhada me presenteou, **Marília, Jhonata, André, Leandro, Lucas, Ismael, Jhonata, Samuel** e tantos outros obrigada pelo companheirismo.

Aos meus amigos desde o ensino médio **Nilson, Arlene, Alex e Hildene**, obrigada pela amizade verdadeira e pelo incentivo constante ao longo dos anos. Aos amigos da graduação, **Kelline, Ítalo, Deby, Marcelo e Tatá**, minha gratidão pela parceria. O que iniciamos juntos se concretiza hoje, e seguimos apoiando uns aos outros.

Aos amigos do mestrado, **Jacy e Thaynara** e aos amigos que o doutorado me deu, especialmente **Elaine, Rebecca, Elis, Ismael, Josefa, Mayara, Fernandinha. Jaynne, Marília, Lucas, Leandro, André** obrigada por me ouvirem, acolherem e estarem comigo além do laboratório. A jornada ficou leve com vocês ao meu lado.

Agradeço também aos irmãos **da Igreja Adventista do Sétimo Dia, das congregações Cidade Olímpica I e Cidade Operária Sede**, pelas orações, pelo carinho e pela amizade que tanto me fortaleceram.

À minha orientadora, a **Profa. Ana Clécia**, minha profunda gratidão. Obrigada por cada orientação, pelas conversas, pelos ensinamentos e até pelos puxões de orelha. Se hoje esse sonho se tornou realidade, foi porque um dia você acreditou em mim e me incentivou a ir além. Muito obrigada por tudo. Agradeço também ao **Prof. Alex**, pelo apoio nas pesquisas e amizade, e à **Mayara (pós-doc)**, pela paciência e disposição em ensinar.

Aos **meus sogros**, agradeço o apoio, incentivo, conselhos e por sempre torcerem por mim. Minha sincera gratidão.

Às minhas irmãs queridas **Vic e Rayssa**, por todo amor, carinho e apoio constante. Vocês são especiais e sempre estiveram ao meu lado. Se cheguei até aqui, vocês também fazem parte dessa conquista.

À minha família, meu alicerce: aos meus tios Geovânio, Genildo, Rubenilson e João; à minha mãe Rozângela, ao meu sobrinho Chris; aos meus primos e ao meu cunhado Júnior. Vocês foram minha base nos momentos difíceis, me sustentaram quando pensei em desistir e caminharam comigo até aqui.

Ao meu futuro esposo, **Gustavo Diniz**, obrigada pela paciência, amizade, apoio e por estar ao meu lado em todos os momentos, segurando minha mão e celebrando cada conquista.

Por fim, minha gratidão a todos que passaram pela minha vida durante essa jornada. Cada pessoa deixou um aprendizado e contribuiu de forma única para que eu chegasse até aqui. Levo comigo memórias, ensinamentos e um sentimento de eterna gratidão.

RESUMO

Esta tese investiga o desenvolvimento e a aplicação de hidróxidos duplos lamelares (HDL) e seus derivados, óxidos metálicos mistos (MMO), como materiais multifuncionais voltados à remediação ambiental e à produção de energia limpa. A pesquisa foi estruturada em capítulos interligados, abrangendo desde uma análise sistemática da literatura até a avaliação experimental dos materiais sintetizados. A revisão sistemática evidenciou o crescente interesse por HDLs e MMOs em processos de adsorção, fotocatalise e produção fotocatalítica de hidrogênio, destacando limitações relacionadas à eficiência, estabilidade e mecanismos de atuação. Com base nesses desafios, foram sintetizados sistemas bimetálicos (CoAl e NiAl) e trimetálicos (NiCoAl), bem como seus derivados obtidos por calcinação, os quais foram amplamente caracterizados quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, texturais e eletrônicas. Os resultados demonstraram que o HDL-CoAl apresentou elevada capacidade de adsorção de naproxeno, com rápida cinética e parâmetros como pH, concentração inicial e temperatura, sendo o processo adequadamente descrito por modelos cinéticos e isotérmicos, indicando predominância de interações químicas e eletrostáticas. No contexto energético, os materiais HDL-NiAl e HDL-CoAl exibiram atividade fotocatalítica relevante na produção de hidrogênio via divisão da água (*water splitting*), evidenciando a influência da composição metálica na separação de cargas e na eficiência do processo. Adicionalmente, os óxidos metálicos mistos, em destaque o sistema trimetálico NiCoAl-MMO, apresentaram elevado desempenho na fotodegradação da ciprofloxacina, com eficiência de remoção sob diferentes condições operacionais e indicação de mecanismos mediados por espécies reativas. De forma integrada, os resultados evidenciam uma relação direta entre composição, estrutura e desempenho funcional, demonstrando que a modulação entre fases lamelares e óxidos derivados constitui uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais multifuncionais. Assim, esta tese contribui de maneira relevante para o avanço científico na área de materiais aplicados à remediação ambiental e à geração de energia limpa, oferecendo perspectivas para aplicações sustentáveis em escala real.

Palavras-chaves: Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), Óxidos Duplos Lamelares (MMO), Materiais Funcionais, Remediação Ambiental e Energia Limpa.

ABSTRACT

This thesis investigates the development and application of layered double hydroxides (LDHs) and their derivatives, mixed metal oxides (MMOs), as multifunctional materials aimed at environmental remediation and clean energy production. The research was structured in interconnected chapters, ranging from a systematic literature review to the experimental evaluation of the synthesized materials. The systematic review revealed a growing interest in LDHs and MMOs for adsorption, photocatalysis, and photocatalytic hydrogen production processes, highlighting limitations related to efficiency, stability, and action mechanisms. Based on these challenges, bimetallic (CoAl and NiAl) and trimetallic (NiCoAl) systems were synthesized, along with their calcined derivatives, which were extensively characterized in terms of their structural, morphological, textural, and electronic properties. The results demonstrated that CoAl-LDH exhibited a high adsorption capacity for naproxen, with rapid kinetics influenced by parameters such as pH, initial concentration, and temperature. The process was well described by kinetic and isothermal models, indicating a predominance of chemical and electrostatic interactions. In the energy context, NiAl-LDH and CoAl-LDH showed photocatalytic activity for hydrogen production via water splitting, highlighting the influence of metallic composition on charge separation and process efficiency. Furthermore, mixed metal oxides, particularly the trimetallic NiCoAl-MMO system, exhibited high performance in the photodegradation of ciprofloxacin, with effective removal under different operating conditions and evidence of mechanisms mediated by reactive species. Overall, the results reveal a direct relationship between composition, structure, and functional performance, demonstrating that modulation between lamellar phases and derived oxides is a promising strategy for the development of multifunctional materials. Thus, this thesis contributes significantly to scientific advancement in the area of materials applied to environmental remediation and clean energy generation, offering perspectives for sustainable applications in the real world.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDH), Mixed Metal Oxides (MMO), Functional Materials, Environmental Remediation, and Clean Energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Divisão fotocatalítica da água para produção de H ₂ e principais limitações do processo	24
Figura 1.2: Estrutura de hidróxidos duplos lamelares com ânions e água no espaço interlamelar	25
Figura 2.1: Ilustração do hidróxido duplo lamelar bimetálico (HDL CoAl).....	32
Figura 2.2: Ilustração da síntese dos HDLs e a calcinação dos óxidos mistos a 500 °C	32
Figura 2.3: Fluxograma do procedimento experimental de adsorção de naproxeno em sistema batelada	34
Figura 2.4: Ilustração da produção de hidrogênio por water splitting.....	43
Figura 2.5: Ilustração da fotocatalise utilizando os óxidos mistos a 500 °C.....	45
Figura 3.1: Estruturas químicas do naproxeno (A) e da ciprofloxacina (B), fármacos de referência em estudos de contaminação de águas.....	51
Figura 3.2: Potenciais redox de semicondutores em relação à água, indicando sua adequação para water splitting	62
Figura 4.1: Difratoograma de Raios X do HDL-CoAl.....	67
Figura 4.2: Espectros FTIR do HDL-CoAl.....	68
Figura 4.3: Imagem de MEV do HDL-CoAl	70
Figura 4.4: Curva de TGA e DTG do HDL-CoAl	72
Figura 4.5: Curva do pH _{pzc} obtida a partir da relação entre pH final e pH inicial para o HDL-CoAl.....	73
Figura 4.6: Cinética de adsorção do naproxeno em HDL-CoAl em diferentes concentrações iniciais: (a) 20 ppm, (b) 40 ppm, (c) 60 ppm e (d) 100 ppm	75
Figura 4.7: Modelos cinéticos linearizados aplicados à adsorção de naproxeno em HDL-CoAl	78
Figura 4.8: Influência da concentração inicial (20, 40, 60, 80 e 100 ppm) na capacidade de adsorção do naproxeno pelo HDL-CoAl	79
Figura 4.9: Isotermas de adsorção do naproxeno em HDL-CoAl: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin e (d) Sips	80
Figura 4.10: Estudo do pH e eficiência de adsorção do naproxeno utilizando HDL-CoAl...	83
Figura 4.11: Influência da temperatura na capacidade de adsorção em equilíbrio (q _e) do naproxeno em HDL-CoAl	83
Figura 4.12: Gráfico de Arrhenius para a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k ₂) durante a adsorção do naproxeno	84
Figura 5.1: Difratoograma de Raios X do HDL NiAl e HDL CoAl	88

Figura 5.2: Espectros FTIR do HDL NiAl e HDL CoAl	90
Figura 5.3: Imagens de MEV: (A) HDL NiAl e (B) HDL CoAl	91
Figura 5.4: Espectros de Reflectância Difusa (DRS) do HDL NiAl e do HDL CoAl com valores distintos de band gap	94
Figura 5.5: Curvas de TGA e DTG: (A) HDL NiAl e (B) HDL CoAl	96
Figura 5.6: Testes fotocatalíticos na produção de hidrogênio usando HDL NiAl, HDL CoAl, fotólise e P-25	99
Figura 5.7: Velocidade média da produção de H ₂ usando HDL NiAl, HDL CoAl, fotólise e P-25	101
Figura 5.8: Rendimento quântico aparente (AQY) da produção de hidrogênio pelos materiais	103
Figura 6.1: Difratoogramas de DRX dos óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C	107
Figura 6.2: Espectros FTIR dos óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C	108
Figura 6.3: Imagens de MEV dos óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C	110
Figura 6.4: DRS dos óxidos mistos: (A) NiAl-MMO e (B) NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C	112
Figura 6.5: Degradação da ciprofloxacina usando óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C e fotólise.....	113
Figura 6.6: Estudo da concentração inicial de ciprofloxacina sobre o desempenho fotocatalítico do NiCoAl-MMO calcinado a 500 °C	114
Figura 6.7: Estudo da dosagem do óxido misto trimetálico NiCoAl-MMO calcinado a 500 °C na degradação da Cipro (pH 7, 120 min, 10 ppm)	116
Figura 6.8: Estudo do pH utilizando óxido misto trimetálico NiCoAl-MMO calcinado a 500 °C na degradação da Cipro	117
Figura 6.9: Efeito da fonte de irradiação (UV e visível) na remoção fotocatalítica da ciprofloxacina pelo NiCoAl-MMO (500 °C) após 120 min.....	118
Figura 6.10: Investigação do mecanismo reacional por agentes sequestradores de espécies reativas na degradação da Cipro pelo NiCoAl-MMO (500 °C).....	120
Figura A.1: Contaminação por ciprofloxacina: riscos para organismos aquáticos	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Reagentes utilizados na síntese dos materiais	31
Tabela 2.2: Modelos isotérmicos de adsorção e respectivas equações utilizadas para modelagem do equilíbrio de adsorção de naproxeno em HDL-CoAl.....	38
Tabela 3.1: Descritores e artigos encontrados para o estudo.....	49
Tabela 4.1: Equações dos modelos cinéticos e parâmetros utilizados para modelar a adsorção do naproxeno em HDL-CoAl	76

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1: Equação de cálculo da capacidade de adsorção (q_t)	35
Equação 2.2: Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem (PFO)	36
Equação 2.3: Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem (PSO)	36
Equação 2.4: Modelo de Difusão Intrapartícula (Weber-Morris)	36
Equação 2.5: Modelo cinético de Elovich.....	37
Equação 2.6: Eficiência de remoção percentual (R%)	40
Equação 2.7: Equação de Arrhenius para determinação da energia de ativação aparente (E_a)	41
Equação 2.8: Rendimento Quântico Aparente (AQY%)	43
Equação 2.9: Fluxo fotônico incidente (Φ_0)	44
Equação 6.1: Parâmetro de rede da fase cúbica (equação de Bragg para sistemas cúbicos)..	107

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	22
1.1. INTRODUÇÃO	23
1.2. JUSTIFICATIVA	26
1.3. OBJETIVOS	27
1.3.1. Objetivo Geral	27
1.3.2. Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO 2: METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	29
2.1. METODOLOGIA.....	30
2.1.1. Prospecção e seleção dos artigos	30
2.1.2. Materiais	31
2.1.3. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares e derivados.....	31
2.1.4. Experimentos de Adsorção	33
2.1.5. Efeito do Tempo de Contato e Modelagem Cinética.....	35
2.1.6. Efeito da Concentração Inicial e Modelagem Isotérmica.....	37
2.1.7. Efeito do pH sobre a Eficiência de Adsorção	39
2.1.8. Efeito da Temperatura e Determinação da Energia de Ativação.....	40
2.1.9. Produção de H ₂ fotocatalítico por <i>water splitting</i>	41
2.1.10. Cálculo da Atividade Fotocatalítica e Rendimento Quântico Aparente.....	43
2.1.11. Experimentos Fotocatalíticos.....	44
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
2.2.1. Difração de Raios X (DRX)	45
2.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	46
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
2.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	46
2.2.5. Propriedades Texturais (BET/BJH).....	46
2.2.6. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	47
2.2.7. Ponto de Carga Zero (pH _{pcz})	47
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA REVISÃO SISTEMÁTICA	48
3.1. Fármacos mais estudados em contaminação de águas, com destaque para ciprofloxacina e naproxeno	50
3.2. Parâmetros utilizados nos processos de adsorção de fármacos	52

3.3. Mecanismos de adsorção de fármacos: estudos cinéticos e modelos isotérmicos.....	53
3.4. Argilas sintéticas como fotocatalisadores: enfoque em óxidos mistos metálicos	56
3.5. Mecanismos de fotocatalise da Ciprofloxacina utilizando MMO	57
3.6. Produção de hidrogênio por divisão de água (water splitting) fotocatalítico utilizando HDL	59
3.7. Mecanismos fotocatalítico via divisão de água para produção de hidrogênio utilizando HDL	62
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ADSORÇÃO DO NAPROXENO	64
4.1. Caracterização dos materiais: Análise de Difração de raios X (DRX).....	66
4.2. Análise de Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	67
4.3. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
4.4. Análise termogravimétrica – TGA/DTG	70
4.5. Determinação do Ponto de Carga Zero – pH _{pcz}	72
4.6. Experimentos de Adsorção	73
4.6.1. Efeito do Tempo de Contato e Modelagem Cinética.....	74
4.6.2. Efeito da Concentração Inicial e Modelagem Isotérmica.....	78
4.6.3. Efeito do pH sobre a eficiência de adsorção.....	81
4.6.4. Efeito da Temperatura e Determinação da Energia de Ativação.....	83
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	86
5.1. Caracterização dos materiais: Análise de DRX.....	87
5.2. Análise de FTIR.....	88
5.3. Análise morfológica por MEV	90
5.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa – DRS	92
5.5. Análise termogravimétrica – TGA/DTG	94
5.6. Produção de H ₂ fotocatalítico por water splitting.....	96
CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA	105
6.1. Caracterização dos materiais: Análise de DRX.....	106
6.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	108
6.3. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
6.4. Análise de Reflectância Difusa (DRS)	111
6.5. Ensaio Fotocatalítico	112
6.6. Avaliação da influência da concentração inicial do poluente na eficiência fotocatalítica.....	113
6.7. Avaliação da influência da massa do fotocatalisador na taxa de degradação.....	115

6.8. Influência do pH do meio reacional no desempenho fotocatalítico	116
6.9. Avaliação do efeito da fonte de irradiação na atividade fotocatalítica	118
6.10. Investigação do mecanismo reacional por meio de agentes sequestradores de espécies reativas.....	119
CAPÍTULO 7: CONCLUSÃO E REFERÊNCIAS	121
7.1. CONCLUSÃO.....	122
7.2. REFERÊNCIAS	124
CAPÍTULO ANEXO.....	136



CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, JUSTIFICAVA E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos recursos hídricos e a segurança energética figuram entre os desafios mais prementes do século XXI, diretamente contemplados pelos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas, em especial o ODS 6 (Água potável e saneamento) e o ODS 7 (Energia limpa e acessível).

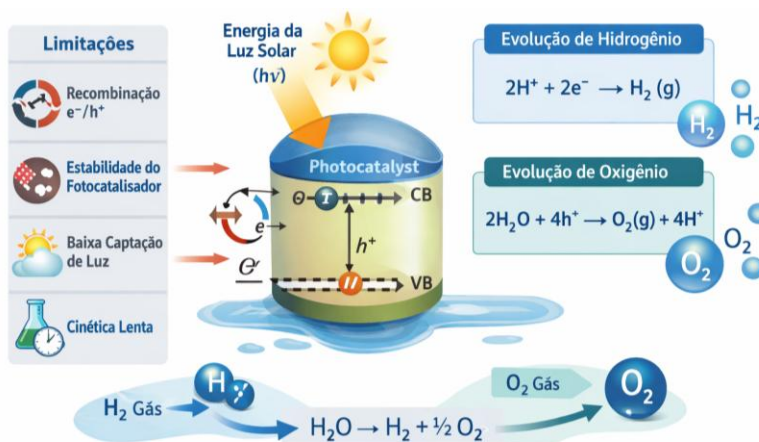
A intensificação das atividades antrópicas tem promovido a liberação contínua de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos, com destaque para compostos farmacêuticos como antibióticos, anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), hormônios e analgésicos. Essas substâncias são detectadas em águas superficiais, subterrâneas e efluentes em concentrações que variam da ordem de nanogramas a microgramas por litro, e os sistemas convencionais de tratamento, como lodos ativados e biofiltros, apresentam capacidade limitada para removê-las, pois não foram concebidos para tratar estruturas químicas complexas como as de fármacos (Park et al., 2025).

Entre os contaminantes de maior relevância ambiental e toxicológica, destacam-se o naproxeno e a ciprofloxacina. O naproxeno é um AINE amplamente consumido para o tratamento de processos inflamatórios, dores crônicas e febre, sendo persistentemente detectado em corpos hídricos ao redor do mundo. Concentrações de naproxeno da ordem de $464 \mu\text{g L}^{-1}$ já foram reportadas em efluentes industriais e suas matrizes ambientais receptoras, o que evidencia o grau de contaminação associado a locais de fabricação farmacêutica (Xu et al., 2022). A ciprofloxacina, por sua vez, é um antibiótico fluoroquinolônico de segunda geração com amplo espectro de atividade antimicrobiana, utilizado tanto na medicina humana quanto veterinária. Levantamentos realizados em 32 países revelaram a contaminação generalizada por fluoroquinolonas em águas superficiais, sendo a ciprofloxacina e a norfloxacina os compostos predominantes, com concentrações que podem atingir $75,70 \mu\text{g L}^{-1}$ em regiões específicas (Chen et al., 2024). Além dos riscos ecotoxicológicos diretos sobre organismos aquáticos, a presença ambiental contínua de ciprofloxacina é associada à seleção e disseminação de genes de resistência antimicrobiana, sendo classificada como um composto de alto risco ecológico em estudos de avaliação de quociente de risco conduzidos em múltiplos países. A ocorrência desses poluentes está relacionada ao consumo elevado, à excreção de frações não metabolizadas pelo organismo e à estabilidade química que

confere resistência à biodegradação nos sistemas de tratamento convencionais, impondo a necessidade de estratégias avançadas de remediação ambiental(Heidari et al., 2023).

Simultaneamente, a crise energética global e a crescente preocupação com as emissões de gases de efeito estufa impulsionam a busca por alternativas sustentáveis à matriz energética fóssil. O hidrogênio molecular (H_2) emerge como vetor energético estratégico, com elevada densidade energética gravimétrica (142 MJ kg^{-1}) e a característica singular de gerar apenas água como subproduto de sua combustão, sem emissão de CO_2 no ponto de uso(Kaur et al., 2021a). Do ponto de vista econômico, o hidrogênio apresenta potencial para reduzir a dependência de infraestruturas centralizadas de energia, viabilizando aplicações descentralizadas e favorecendo a transição energética em setores industriais de difícil descarbonização. Contudo, o cenário atual ainda é dominado pela produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis em 2023, a produção global de hidrogênio emitiu aproximadamente 920 Mt de CO_2 , sendo que cerca de dois terços da produção de gás natural sem captura de carbono, responsável pela emissão de 10 a 12 kg de CO_2 equivalente por quilograma de H_2 produzido(Yang et al., 2025). Em 2024, a oferta de hidrogênio continuou dominada pelos combustíveis fósseis, e a produção de hidrogênio de baixa emissão ainda representava menos de 1% do total global, conforme Figura 1.1.

Figura 1.1: Divisão fotocatalítica da água para produção de H_2 e principais limitações do processo



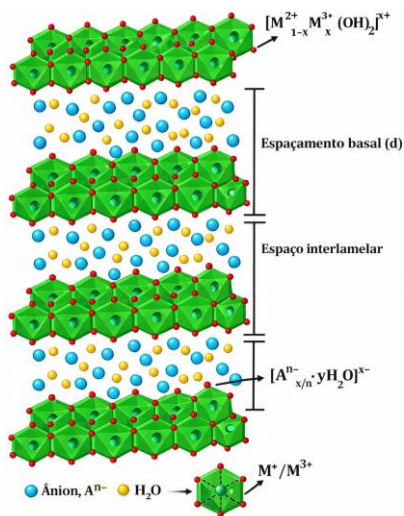
Fonte: Elaborado pela autora na Gemini

A produção de hidrogênio por meio da divisão fotocatalítica da água (*water splitting*) constitui uma alternativa promissora, por converter diretamente a energia solar em energia química armazenável sem emissões associadas. Entretanto, a eficiência solar-hidrogênio dos sistemas

fotocatalíticos permanece predominantemente na faixa de 1 a 2% ou inferior, principalmente em razão do acesso restrito ao espectro solar completo, o que representa um obstáculo relevante à aplicação prática dessa tecnologia. As principais limitações decorrem da rápida recombinação de pares elétron-lacuna, quer dizer, a estreita janela de absorção espectral de muitos semicondutores e da instabilidade química desses materiais sob condições reacionais prolongadas, aspectos que justificam a busca contínua por fotocatalisadores mais eficientes, estáveis e de ampla absorção (Khalid et al., 2021).

A integração entre remediação ambiental e conversão energética impulsiona o desenvolvimento de materiais multifuncionais capazes de integrar, em uma mesma plataforma tecnológica, processos de adsorção, fotodegradação e produção de hidrogênio. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) destacam-se nesse contexto como materiais bidimensionais de fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam cátions metálicos di e trivalentes distribuídos em camadas do tipo brucita, e A^{n-} corresponde aos ânions intercalados no espaço interlamelar para compensação de carga, como pode ser visto na Figura 1.2 (Z. Gao et al., 2021; Leont'eva et al., 2022).

Figura 1.2: Estrutura de hidróxidos duplos lamelares com ânions e água no espaço interlamelar



Fonte: Elaborado pela autora na Gemini

As propriedades estruturais únicas dos HDLs, como composição de cátions metálicos ajustável, capacidade de troca aniônica interlamelar e efeito memória estrutural, os tornam materiais adequados para uma ampla gama de aplicações em remediação ambiental (Costantino et

al., 2013). Dentre os sistemas bimetálicos mais investigados, os HDLs do tipo CoAl e NiAl têm sido estudados para remoção de contaminantes e aplicações fotocatalíticas. Compósitos baseados em HDL NiAl demonstraram eficiência na degradação de ciprofloxacina sob irradiação de luz visível, com a formação de heterojunções que aumentam significativamente a migração de portadores de carga e ampliam a absorção da luz solar. Simultaneamente, os sistemas com HDL CoAl têm sido explorados na construção de heterojunções Z em esquemas de fotocatalise para divisão da água, aproveitando o campo elétrico interno gerado na interface para favorecer a separação eficiente de cargas fotogeneradoras(Gil et al., 2020).

A aplicação desses sistemas para composições trimetálicas, como o HDL NiCoAl, representa uma fronteira de investigação promissora. Estudos recentes demonstraram que HDLs trimetálicos do tipo NiCoAl, quando integrados a semicondutores como o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, produzem nanohíbridos com desempenho fotocatalítico superior na produção de hidrogênio, atribuível ao efeito sinérgico entre os centros ativos de Ni^{2+} e Co^{2+} , que modulam a estrutura eletrônica e ampliam a resposta fotocatalítica na região do visível. A calcinação controlada desses HDLs conduz à formação de óxidos metálicos mistos (MMOs), que exibem propriedades semicondutoras ajustáveis, maior estabilidade térmica e efeito memória estrutural. A variação das razões molares, do método de síntese e da temperatura de calcinação permite controlar com precisão a formação de fases com estrutura hexagonal ou espinélio, o que impacta diretamente a morfologia, o espaçamento basal e as aplicações dos materiais derivados(Aboubakr et al., 2020).

Dessa forma, HDLs e MMOs configuram um sistema estruturalmente sinérgico, em que a transição entre fases pode ser explorada estrategicamente para diferentes finalidades ambientais e energéticas, a adsorção de contaminantes emergentes como o naproxeno, a fotodegradação de poluentes persistentes como ciprofloxacina e produção fotocatalítica de hidrogênio via *water splitting*.

1.2. JUSTIFICATIVA

A persistência de contaminantes farmacêuticos como naproxeno e ciprofloxacina em ambientes aquáticos, aliada à ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento frente a essas moléculas bioativas, evidencia a necessidade urgente de abordagens tecnológicas mais eficientes para a remediação hídrica. Ao mesmo tempo, a dependência quase total da produção global de

hidrogênio em relação a combustíveis fósseis reforça a importância do desenvolvimento de rotas alternativas e sustentáveis de geração de energia limpa.

Nesse contexto, esta tese propõe o desenvolvimento e a investigação de materiais multifuncionais baseados em HDLs bimetálicos (CoAl e NiAl), trimetálico (NiCoAl) e seus derivados óxidos metálicos mistos, explorando a transição estrutural entre essas fases como eixo central de investigação. A plataforma proposta integra três frentes complementares, a adsorção de fármacos, fotodegradação de poluentes e produção fotocatalítica de hidrogênio, permitindo avaliar não apenas o desempenho individual de cada sistema, mas também as correlações entre composição, estrutura e propriedades funcionais. Essa abordagem representa uma contribuição relevante tanto para o avanço do conhecimento fundamental sobre materiais lamelares e seus derivados quanto para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis voltadas ao tratamento de águas contaminadas e à geração de energia limpa.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo Geral

Desenvolver e investigar plataformas multifuncionais de hidróxidos duplos lamelares e derivados para aplicações em remediação ambiental e produção de hidrogênio.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão sistemática da literatura sobre hidróxidos duplos lamelares (HDL) e óxidos metálicos mistos aplicados na adsorção, fotocatalise de fármacos, bem como na produção fotocatalítica de hidrogênio, visando identificar avanços, limitações e tendências;
- Sistematizar os principais sistemas estudados, considerando composição química, razão M^{2+}/M^{3+} , modificações estruturais e desempenho em processos de adsorção, fotodegradação e geração de H_2 ;
- Analisar criticamente os mecanismos envolvidos, incluindo interações superficiais, troca aniônica, complexação, geração de espécies reativas e processos de separação e transferência de cargas;

- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais e das estratégias de modulação estrutural, como calcinação no desempenho dos materiais;
- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares bimetálicos e trimetálicos (CoAl, NiAl e NiCoAl) por método hidrotérmico, bem como obter óxidos metálicos mistos por calcinação;
- Caracterizar os materiais quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, texturais, superficiais e eletrônicas, utilizando técnicas como DRX, FTIR, MEV, TGA/DTA, DRS, adsorção/dessorção de N₂ e determinação do pH_{pcz};
- Avaliar o desempenho do HDL-CoAl na adsorção de naproxeno em meio aquoso, investigando a influência de parâmetros operacionais e a natureza da interação adsorvente-adsorvato;
- Investigar o desempenho fotocatalítico dos HDL-NiAl e HDL-CoAl na produção de hidrogênio via *water splitting* sob irradiação simulada, correlacionando atividade, composição metálica e propriedades eletrônicas;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos metálicos mistos derivados de HDL na degradação da ciprofloxacina, com ênfase no efeito da incorporação de Co²⁺ e das condições operacionais;
- Examinar a influência do tipo de radiação e da fotólise nos processos fotocatalíticos, bem como a estabilidade e reciclabilidade dos materiais;
- Elucidar os mecanismos de adsorção e fotocatalise por meio de estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, além de ensaios com sequestradores de espécies reativas, estabelecendo relações estrutura-propriedade-atividade.



CAPÍTULO 2: METODOLOGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.1. METODOLOGIA

2.1.1. Prospecção e seleção dos artigos

Este estudo foi realizado como uma revisão sistemática da literatura, contemplando artigos publicados entre 2020 e 2025, com foco em hidróxidos duplos lamelares (HDL) e óxidos metálicos mistos aplicados à adsorção e fotocatalise de fármacos em meio aquoso, bem como à produção fotocatalítica de hidrogênio por divisão da água. O levantamento bibliográfico foi estruturado a partir de critérios de inclusão e exclusão previamente definidos, assegurando rigor metodológico e alinhamento com os objetivos do estudo.

As buscas foram realizadas nas bases Scopus, ScienceDirect e Web of Science, acessadas via Portal de Periódicos da CAPES. A estratégia de busca foi estruturada com descritores em inglês combinados por operadores booleanos, definidos de forma independente para cada eixo temático. Para adsorção de naproxeno, utilizou-se (“layered double hydroxides” OR “LDH”) AND “naproxen” AND “adsorption” AND (“isotherm” OR “kinetics”); para fotodegradação de ciprofloxacina, (“mixed metal oxides” OR “MMO”) AND “ciprofloxacin” AND (“photocatalysis” OR “photocatalytic degradation”); e para produção de hidrogênio, (“layered double hydroxides” OR “LDH”) AND “photocatalysis” AND “water splitting” AND “hydrogen production”. O fluxo de busca e seleção dos estudos.

A seleção dos trabalhos foi conduzida em três etapas. Inicialmente, realizou-se a triagem por títulos e resumos, com exclusão de duplicatas, revisões, capítulos de livros e estudos não experimentais ou sem relação com HDL/MMO. Em seguida, aplicaram-se os critérios de elegibilidade, incluindo estudos que abordassem adsorção de naproxeno com modelagem cinética e/ou isotérmica; fotodegradação de ciprofloxacina utilizando óxidos derivados de HDL sob radiação UV ou visível; e produção fotocatalítica de hidrogênio com dados quantitativos de desempenho. Por fim, procedeu-se à extração e sistematização dos dados, considerando composição química, condições de síntese, parâmetros operacionais, modelos aplicados e evidências mecanísticas reportadas.

2.1.2. Materiais

Os reagentes empregados na síntese dos hidróxidos duplos lamelares são apresentados na **Tabela 2.1**. Todos os compostos foram utilizados sem purificação adicional, e a água deionizada (resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) foi obtida por sistema de purificação Millipore-Merck.

Tabela 2.1: Todos os reagentes foram utilizados na síntese dos materiais.

Reagentes químicos	Fórmula química	Fabricante	Pureza
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de alumínio hexahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
Uréia	NH_2CONH_2	Sigma-Aldrich	99,5%
Álcool metílico	CH_3OH	Sigma-Aldrich	98%

2.1.3. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares e derivados

Os hidróxidos duplos lamelares bimetálicos foram sintetizados por método hidrotérmico assistido por ureia, o qual possibilita a formação controlada de íons OH^- e CO_3^{2-} *in situ* por decomposição térmica gradual, favorecendo a nucleação homogênea e o crescimento de estruturas lamelares altamente ordenadas. Como sistema representativo, o HDL-CoAl foi obtido a partir da dissolução separada de 0,58 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,38 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cada um em 10,0 mL de água deionizada (resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), de modo a estabelecer a razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ igual a 2:1. A solução contendo Al^{3+} foi adicionada lentamente, gota a gota, à solução de Co^{2+} sob agitação magnética constante (300 rpm) por 60 min à temperatura ambiente (25 °C), garantindo adequada homogeneização do meio reacional. Em seguida, adicionou-se 0,98 g de ureia (razão molar ureia/ M^{2+} = 8:1), mantendo-se a agitação por mais 60 min até completa dissolução. Nestas condições, a ureia atua como agente precipitante homogêneo, promovendo a elevação gradual do pH do sistema durante o tratamento térmico. A suspensão reacional foi então transferida quantitativamente para autoclave de aço inoxidável revestida internamente com PTFE (capacidade de 20 mL), sendo submetida a tratamento hidrotérmico a 120 °C por 12 h. Durante esse processo, ocorre a decomposição da ureia, com liberação progressiva de espécies básicas que induzem a coprecipitação dos cátions metálicos e a formação do hidróxido duplo lamelar sob pressão. Após o resfriamento natural à temperatura ambiente, o sólido obtido foi separado por decantação, lavado três vezes com água deionizada (15 mL por lavagem) para remoção de nitratos residuais e espécies

solúveis, e seco em estufa a 80 °C por 12 h. O material final foi obtido como um pó. O esquema representativo da formação estrutural do HDL-CoAl é apresentado na Figura 2.1.

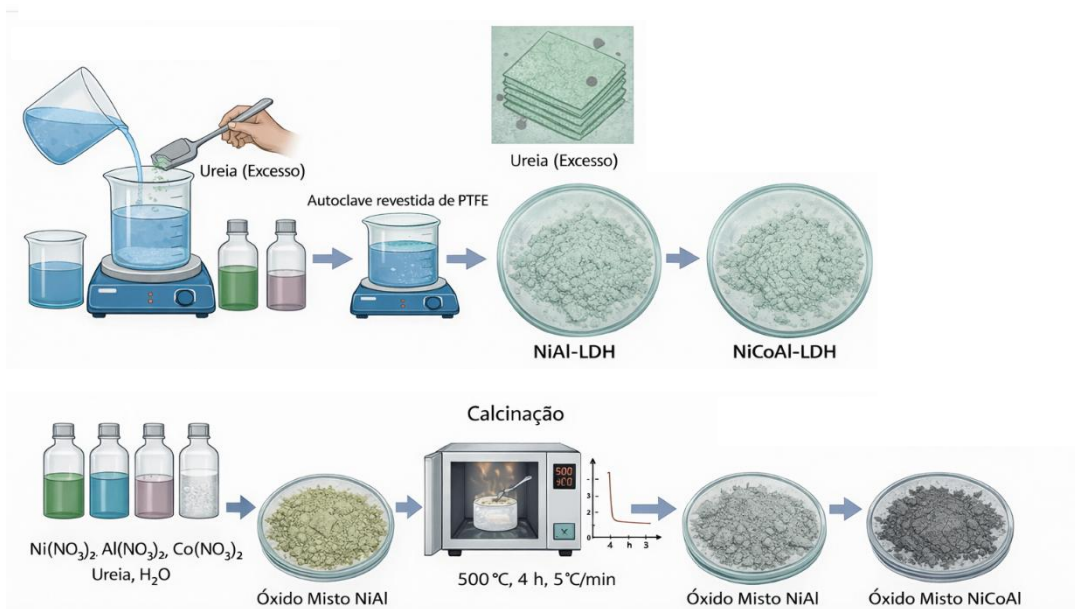
Figura 2.1: Ilustração do hidróxido duplo lamelar bimetálico (HDL CoAl)



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

Procedimentos análogos foram empregados para a síntese dos sistemas HDL-NiAl e HDL-NiCoAl. Os óxidos metálicos mistos foram obtidos por calcinação térmica na temperatura de 500 °C dos precursores lamelares, observe a Figura 2.2.

Figura 2.2: Ilustração da síntese dos HDLs e a calcinação dos óxidos mistos à 500 °C



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

2.1.4. Experimentos de Adsorção

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em sistema batelada, sob condições rigorosamente controladas de temperatura e agitação, configuração amplamente empregada em estudos fundamentais de adsorção por possibilitar o controle preciso das variáveis experimentais e a obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio confiáveis. A temperatura foi 25 °C (298 K), enquanto a agitação em 400 rpm, assegurando a completa homogeneização da suspensão e minimizando resistências à transferência de massa externa, sem causar degradação das partículas do adsorvente. Em cada ensaio, 50 mg de HDL-CoAl foram pesados em balança analítica ($\pm 0,0001$ g) e adicionados a 50 mL de solução aquosa de naproxeno em concentração inicial previamente estabelecida, acondicionados em frascos erlenmeyer de 125 mL devidamente tampados e revestidos com papel alumínio, a fim de evitar perdas por evaporação durante o tempo de contato. A razão massa de adsorvente/volume de solução ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) foi definida com base em testes preliminares, de modo a garantir remoção do contaminante sem provocar saturação excessiva do material, possibilitando a obtenção de dados adequados para posterior modelagem.

Em tempos pré-determinados (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 e 30 min), alíquotas de aproximadamente 3 mL foram retiradas da suspensão com auxílio de pipetas Pasteur e submetidas à centrifugação por 3 min. Em seguida, o sobrenadante foi cuidadosamente coletado com pipeta Pasteur e transferido para cubetas de quartzo para análise espectrofotométrica. As concentrações residuais de naproxeno foram determinadas por espectrofotometria UV-Visível (Shimadzu UV-1800), no comprimento de onda de máxima absorção do fármaco ($\lambda = 271 \text{ nm}$), previamente determinado por varredura espectral na faixa de 200 a 400 nm. A quantificação foi realizada por meio de curva analítica construída com soluções padrão de naproxeno em concentrações entre 20 e 100 mg L^{-1} , apresentando excelente linearidade ($R^2 > 0,999$), assegurando a confiabilidade dos resultados obtidos, conforme Figura 2.3.

Figura 2.3: Fluxograma do procedimento experimental de adsorção de naproxeno em sistema batelada.



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

2.1.5. Efeito do Tempo de Contato e Modelagem Cinética

Para avaliar sistematicamente a cinética de adsorção de naproxeno em HDL-CoAl e determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio adsorptivo, experimentos foram conduzidos monitorando-se a evolução temporal da quantidade adsorvida. Especificamente, 50 mg de HDL-CoAl foram adicionados a 50 mL de solução de naproxeno com concentração inicial de 40 mg/L e pH ajustado para 7,0 (através da adição de quantidades apropriadas de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M quando necessário), valor próximo ao pH natural da solução e relevante para aplicações práticas em tratamento de efluentes. O sistema foi mantido sob agitação constante a 25°C em banho termostaticado, e alíquotas de 3 mL foram coletadas em intervalos de tempo cuidadosamente selecionados de 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, cobrindo tanto a fase inicial rápida quanto a aproximação gradual ao equilíbrio. A quantidade de naproxeno adsorvida por unidade de massa de adsorvente no tempo t (q_t , expressa em mg/g) foi calculada através de balanço de massa simples considerando a concentração inicial de naproxeno na solução, a concentração residual medida no tempo t , o volume total de solução e a massa de adsorvente empregada, conforme a Equação 2:

$$\text{Equação 2: } q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

Onde C_0 é a concentração inicial de naproxeno na solução (mg/L), C_t é a concentração de naproxeno no tempo t (mg/L), V é o volume total de solução (L) e m é a massa seca de adsorvente

(g). Esta equação assume que todo o naproxeno removido da solução foi efetivamente adsorvido pelo HDL-CoAl, considerando que não foram observadas evidências de degradação química ou volatilização do fármaco nas condições experimentais empregadas. Os dados cinéticos experimentais obtidos foram ajustados a quatro modelos matemáticos clássicos amplamente utilizados na literatura para descrever processos de adsorção em sistemas sólido-líquido: modelo de pseudo-primeira ordem (PFO), modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris, e modelo de Elovich. Estes modelos fornecem informações complementares sobre os mecanismos que controlam a cinética de adsorção e permitem estimar parâmetros fundamentais como constantes de velocidade e capacidades de adsorção no equilíbrio. O Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) foi proposto originalmente por Lagergren, assume que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a capacidade no tempo t (q_t), sendo frequentemente aplicável a sistemas onde a etapa limitante da velocidade é a transferência de massa externa ou a adsorção superficial rápida. A forma linearizada do modelo é expressa pela Equação 3:

$$\text{Equação 3: } \ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

onde q_e é a quantidade de naproxeno adsorvida no equilíbrio (mg/g), q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Os parâmetros q_e e k_1 são determinados a partir do intercepto linear e do coeficiente angular, respectivamente, do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t . Enquanto, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSO), que foi desenvolvido por Ho e McKay, postula que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a capacidade de equilíbrio e a capacidade no tempo t , sendo geralmente mais adequado para descrever processos controlados por quimissorção ou adsorção química envolvendo compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato. A forma linearizada do modelo é dada pela Equação 4:

$$\text{Equação 4: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Os parâmetros q_e e k_2 são obtidos a partir do coeficiente angular e do intercepto linear do gráfico de t/q_t versus t . A velocidade inicial de adsorção (h , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) pode ser calculada como $h = k_2 q_e^2$. Enquanto, modelo de Difusão Intrapartícula (Weber-Morris) foi proposto por Weber e Morris, relaciona a

quantidade adsorvida com a raiz quadrada do tempo, permitindo identificar se a difusão intrapartícula através dos poros do adsorvente constitui a etapa limitante da velocidade global do processo. O modelo é expresso pela Equação 5:

$$\text{Equação 5: } q_t = k_{id}t^{0,5} + C$$

Onde k_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$) e C é uma constante relacionada à espessura da camada limite (mg/g). O gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ pode apresentar múltiplas regiões lineares, cada uma correspondendo a uma etapa distinta do processo de adsorção: a primeira região linear (inclinação mais acentuada) representa a difusão através da camada limite externa (transferência de massa externa), a segunda região representa a difusão intrapartícula gradual, e o platô final indica a aproximação ao equilíbrio. Se o gráfico passar pela origem ($C = 0$), a difusão intrapartícula é o único mecanismo limitante da velocidade; valores positivos de C indicam que outros mecanismos também contribuem para o controle da velocidade global. O modelo de Elovich foi originalmente desenvolvido para descrever a cinética de quimissorção de gases em superfícies sólidas heterogêneas e é aplicável a sistemas com ampla distribuição de energias de adsorção. A forma linearizada do modelo é expressa pela Equação 6:

$$\text{Equação 6: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Onde α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e β é a constante de dessorção relacionada à extensão da cobertura superficial e à energia de ativação para quimissorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$). Os parâmetros α e β são determinados a partir do intercepto e do coeficiente angular do gráfico de q_t versus $\ln(t)$. A qualidade dos ajustes dos dados experimentais aos diferentes modelos cinéticos foi avaliada através de múltiplos critérios estatísticos complementares. O coeficiente de determinação (R^2) quantifica a proporção da variância dos dados experimentais explicada pelo modelo, com valores próximos a 1,0 indicando ajuste excelente. O erro quadrático médio (SSE) fornece medida absoluta do desvio entre valores experimentais e preditos, sendo calculado como a raiz quadrada da média dos quadrados dos resíduos. Adicionalmente, análise de resíduos foi empregada para validar os ajustes através do exame da distribuição dos resíduos (diferenças entre valores experimentais e teóricos) ao longo do tempo. Modelos adequados devem apresentar resíduos distribuídos aleatoriamente em torno de zero, sem padrões sistemáticos ou tendências evidentes que indiquem tendência do modelo. Modelos com resíduos apresentando padrões não-aleatórios

(tendências crescentes, decrescentes ou cíclicas) foram considerados inadequados para descrever os dados experimentais.

2.1.6. Efeito da Concentração Inicial e Modelagem Isotérmica

Para investigar o comportamento de equilíbrio de adsorção e determinar a capacidade máxima de remoção de naproxeno pelo HDL-CoAl, estudos de equilíbrio foram realizados variando-se sistematicamente a concentração inicial do fármaco. Experimentos foram conduzidos utilizando soluções de naproxeno com concentrações iniciais de 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L, cobrindo ampla faixa de concentrações relevantes tanto para aplicações ambientais (onde concentrações típicas em efluentes variam de microgramas a dezenas de miligramas por litro) quanto para a obtenção de dados adequados para construção de isotermas de adsorção e ajuste a modelos matemáticos.

Todos os experimentos foram realizados a temperatura constante de 25°C, pH 7,0, utilizando 50 mg de HDL-CoAl e 50 mL de solução de naproxeno, mantidos sob agitação orbital de 400 rpm. O tempo de contato foi fixado em 30 minutos, valor superior ao tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos prévios, garantindo que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico em todas as concentrações investigadas. Após o período de contato, alíquotas foram retiradas, filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis para determinação das concentrações de equilíbrio (C_e). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg/g) foi calculada através da massa considerando a concentração inicial, a concentração de equilíbrio, o volume de solução e a massa de adsorvente.

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados a quatro modelos isotérmicos clássicos: Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, conforme descrito na Tabela 2. Estes modelos baseiam-se em diferentes suposições sobre a natureza da superfície do adsorvente e dos mecanismos de adsorção, fornecendo informações complementares sobre a capacidade máxima de adsorção, afinidade adsorvente-adsorbato, heterogeneidade energética superficial e interações laterais entre moléculas adsorvidas.

Tabela 2.2: Modelos isotérmicos de adsorção e respectivas equações utilizadas para modelagem do equilíbrio de adsorção de naproxeno em HDL-CoAl.

Modelo isotérmico	Forma	Equação	Parâmetros
Langmuir	Linearizada	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	q_{max} = Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) K_L = Constante de Langmuir (L mg ⁻¹)
Freundlich	Linearizada	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F = Constante de Freundlich $1/n$ = Intensidade de adsorção
Temkin	Linearizada	$q_e = B \ln K_T - B \ln C_e$	B e b_T = Constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção (J mol ⁻¹) K_T Constante de Temkin (L g ⁻¹)
Sips	Linearizada	$q_e = \frac{q_s (K_s C_e)^n}{1 + (K_s C_e)^n} \ln K_T C_e$	q_s = Capacidade máxima adsorção K_s = Constante de Sips n = Parâmetros de heterogeneidade

Então, o modelo de Langmuir, baseia-se em suposições de adsorção em monocamada sobre superfície homogênea com número finito de sítios energeticamente equivalentes, ausência de interações laterais entre moléculas adsorvidas, e reversibilidade do processo. O parâmetro q_{max} representa a capacidade teórica máxima de adsorção quando todos os sítios superficiais estão ocupados, enquanto K_L está relacionado à energia de adsorção e à afinidade do adsorbato pela superfície. O parâmetro adimensional de equilíbrio RL, calculado como $RL = 1/(1 + K_L C_0)$, indica a favorabilidade da adsorção: valores de RL entre 0 e 1 indicam adsorção favorável, RL = 0 indica adsorção irreversível, RL = 1 indica adsorção linear, e RL > 1 indica adsorção desfavorável. Enquanto, o modelo de Freundlich que se fundamenta na adsorção em multicamadas sobre superfície heterogênea com distribuição exponencial de energias de adsorção. A constante K_F é indicativa da capacidade de adsorção do material, enquanto o parâmetro $1/n$ fornece informações sobre a intensidade e heterogeneidade da adsorção. Valores de n superiores a 1 (ou $1/n < 1$) indicam isoterma favorável com adsorção preferencialmente ocorrendo em baixas concentrações, valores de n próximos a 1 sugerem adsorção linear, e $n < 1$ indica isoterma desfavorável.

Entretanto, o modelo de Temkin já incorpora explicitamente o efeito das interações entre moléculas adsorvidas através da consideração de que a energia de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com o aumento da cobertura superficial devido a interações

adsorbato-adsorbato. A constante B está relacionada ao calor de adsorção, fornecendo informações sobre a força das interações adsorvente-adsorbato. Mas, o modelo de Sips, representa uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, reduz-se a Freundlich quando a concentração é baixa e $n_s \neq 1$, e a Langmuir solubilidade = $15,9 \text{ mg L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ quando $n_s = 1$ (independente da concentração). Este modelo de três parâmetros oferece maior flexibilidade para descrever sistemas de adsorção em superfícies heterogêneas, sendo particularmente útil quando nem Langmuir nem Freundlich isoladamente fornecem ajuste adequado aos dados experimentais.

Os ajustes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram realizados através de regressão linear das respectivas formas linearizadas, enquanto o modelo de Sips foi ajustado através de regressão não-linear utilizando algoritmo de *Levenberg-Marquardt* implementado em software estatístico (OriginPro 2021). A qualidade dos ajustes foi avaliada comparativamente através dos coeficientes de determinação (R^2), erros quadráticos médios (SSE), e análise visual dos gráficos de valores experimentais versus preditos e de distribuição de resíduos.

2.1.7. Efeito do pH sobre a Eficiência de Adsorção

Considerando o caráter ácido fraco do naproxeno pK_a (4,15) e a dependência da carga superficial do HDL-CoAl em relação ao pH do meio, a influência do pH sobre a eficiência de adsorção foi investigada sistematicamente em ampla faixa de valores. Experimentos foram conduzidos em pH 3, 5, 7, 9 e 11, cobrindo condições desde fortemente ácidas até fortemente alcalinas, permitindo avaliar o comportamento adsorptivo tanto da forma molecular neutra quanto da forma aniônica do naproxeno, bem como identificar as condições ótimas de pH para maximizar a remoção do fármaco.

Para cada valor de pH investigado, soluções de naproxeno com concentração inicial de 20 mg/L foram preparadas e o pH foi cuidadosamente ajustado através da adição gota a gota de soluções diluídas de ácido clorídrico ($\text{HCl } 0,1 \text{ M}$) ou hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$) sob agitação constante, até atingir o valor desejado medido com medidor de pH calibrado. Cada experimento utilizou 50 mg de HDL-CoAl adicionados a 50 mL da solução de naproxeno com pH pré-ajustado, sendo o sistema mantido sob agitação de 400 rpm a 25°C por período de 30 minutos (tempo de equilíbrio). Após o período de contato, o pH final das suspensões foi medido para verificar possíveis variações, e alíquotas foram retiradas, filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis para determinação das concentrações de equilíbrio.

A eficiência de remoção percentual (R , %) foi calculada para cada valor de pH através da Equação 7:

$$\text{Equação 7: } R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Onde C_0 é a concentração inicial de naproxeno (mg/L) e C_e é a concentração de equilíbrio após o processo de adsorção (mg/L). Este parâmetro expressa a fração percentual de naproxeno removida da solução, sendo particularmente útil para comparações diretas de desempenho em diferentes condições experimentais. Os resultados foram discutidos considerando a especiação do naproxeno em função do pH, a carga superficial do HDL-CoAl em relação ao pH_{pzc} previamente determinado, e os mecanismos de interação predominantes em cada faixa de pH (eletrostáticos, troca aniônica, ligações de hidrogênio, partição hidrofóbica).

2.1.8. Efeito da Temperatura e Determinação da Energia de Ativação

Para investigar a influência da temperatura sobre a cinética e o equilíbrio de adsorção, bem como determinar parâmetros termodinâmicos e a energia de ativação aparente do processo, experimentos foram conduzidos em quatro temperaturas diferentes: 25°C (298 K), 35°C (308 K), 45°C (318 K) e 55°C (328 K). Esta faixa de temperaturas foi selecionada desde a temperatura ambiente típica até valores moderadamente elevados que podem ser encontrados em efluentes industriais aquecidos ou em regiões de clima tropical, sem, contudo, atingir temperaturas excessivamente altas que pudessem causar degradação térmica do naproxeno ou alterações estruturais no HDL-CoAl.

Cada experimento foi realizado utilizando 50 mg de HDL-CoAl e 50 mL de solução de naproxeno com concentração inicial de 20 mg/L e pH ajustado para 7,0. As suspensões foram colocadas em banhos termostático de alta precisão ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) pré-aquecidos nas temperaturas desejadas e mantidas sob agitação orbital constante de 400 rpm. Para cada temperatura, dados cinéticos completos foram obtidos através da coleta de alíquotas em intervalos de tempo apropriados de 1 a 30 minutos, permitindo a construção de curvas cinéticas e o ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, que havia sido previamente identificado como o mais adequado para descrever a cinética de adsorção de naproxeno em HDL-CoAl.

As constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) foram determinadas para cada temperatura através do ajuste dos dados experimentais à forma linearizada do modelo (Equação 4). A energia de ativação aparente (E_a), parâmetro fundamental que fornece informações sobre a barreira energética que deve ser superada para que o processo de adsorção ocorra, foi calculada através da aplicação da equação de Arrhenius (Equação 8):

$$\text{Equação 8: } \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência (mesmas unidades de k_2), E_a é a energia de ativação aparente (kJ/mol), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). A energia de ativação foi determinada graficamente a partir do coeficiente angular da reta obtida no gráfico de $\ln k_2$ versus $1/T$ (gráfico de Arrhenius), sendo calculada como $E_a = -R \times (\text{coeficiente angular})$.

2.1.9. Produção de H_2 fotocatalítico por *water splitting*

A atividade fotocatalítica dos HDLs NiAl e CoAl para produção de H_2 via *water splitting* foi avaliada em um sistema reacional de batelada sob irradiação UV controlada, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.3. O aparato experimental consiste em um reator fotoquímico cilíndrico de vidro borossilicato com volume útil de 200 mL, equipado com tampa hermética contendo septo de silicone para amostragem gasosa. O sistema de irradiação emprega uma lâmpada de vapor de mercúrio UV Pen-Ray de baixa pressão (UVP LLC) emitindo em $\lambda = 254 \text{ nm}$ (região UV-C) com intensidade radiométrica de $3,6 \text{ mW cm}^{-2}$, medida por radiômetro calibrado (UVX, UVP). A lâmpada foi encapsulada em tubo de quartzo sintético (transmissão $>90\%$ em 254 nm) e posicionada axialmente no interior do reator. A agitação foi mantida por agitador magnético multiposição com controle de rotação a 300 rpm, assegurando dispersão homogênea do fotocatalisador e renovação contínua da interface sólido-líquido-gás.

Para cada ensaio fotocatalítico, 10,0 mg de HDL (NiAl ou CoAl) foram dispersos em 150 mL de solução aquometanólica constituída por água destilada e metanol na proporção volumétrica 1:1 (75 mL cada). O metanol atua como agente sacrificante de lacunas, sendo preferencialmente oxidado e suprimindo a reação reversa de recombinação H_2/O_2 , além de

deslocar o equilíbrio termodinâmico favorecendo a evolução de H_2 (ZHAO et al., 2016). Antes da irradiação, o reator foi purgado vigorosamente com nitrogênio gasoso ($N_2 \geq 99,999\%$) por 15 minutos para remoção completa de oxigênio dissolvido, que poderia atuar como sequestrador de elétrons foto gerados, competindo com a redução de prótons. Após a purga, o reator foi selado hermeticamente e iniciou-se a irradiação UV sob agitação contínua por períodos de até 5 horas à temperatura ambiente controlada ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Alíquotas de fase gasosa (100 μL) foram coletadas a cada hora através do septo de silicone utilizando microsseringa gas-tight (Hamilton). A quantificação de H_2 foi realizada por cromatografia gasosa em cromatógrafo GOW-MAC Série 580 equipado com coluna empacotada de sílica gel (SiO_2 , 60–80, comprimento 2 m) e detector de condutividade térmica (TCD) operando a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando nitrogênio como gás de arraste (vazão: 30 mL min^{-1}). Curvas analíticas de calibração foram construídas com padrões certificados de H_2 (pureza 99,999%) nas concentrações de 100 a 10.000 ppm, permitindo quantificação precisa do H_2 produzido. Experimentos controle foram conduzidos nas mesmas condições, fotólise direta (ausência de catalisador) para avaliar a contribuição de processos não catalíticos, e TiO_2 P-25 como fotocatalisador de referência padrão (SUÁREZ-QUEZADA et al., 2024).

Figura 2.3: Ilustração da produção de hidrogênio por *water splitting*



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

2.1.10. Cálculo da Atividade Fotocatalítica e Rendimento Quântico Aparente

A taxa de produção de H_2 (H_2) foi calculada pela inclinação linear da curva de evolução de H_2 acumulado versus tempo de irradiação, expressa em $\mu\text{mol h}^{-1}$ ou, quando normalizada

pela massa de fotocatalisador, em $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (atividade específica). O rendimento quântico aparente (AQY) foi determinado pela Equação 2, que relaciona o número de moléculas de H_2 geradas com o fluxo fotônico incidente.

$$\text{Equação 2: AQY(\%)} = \frac{2 \times (\text{número de moléculas de } \text{H}_2 \text{ produzidas por segundo})}{\text{número de fótons incidentes por segundo}} \times 100$$

O fator estequiométrico 2 reflete que cada molécula de H_2 requer a transferência de dois elétrons fotogerados ($2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$), implicando que dois fótons devem ser absorvidos idealmente para gerar uma molécula de H_2 em condições de eficiência quântica unitária. O fluxo fotônico incidente (Φ_0) foi calculado pela Equação 3:

$$\text{Equação 3: } \Phi_0 = \frac{P \cdot S \cdot \lambda}{h \cdot c}$$

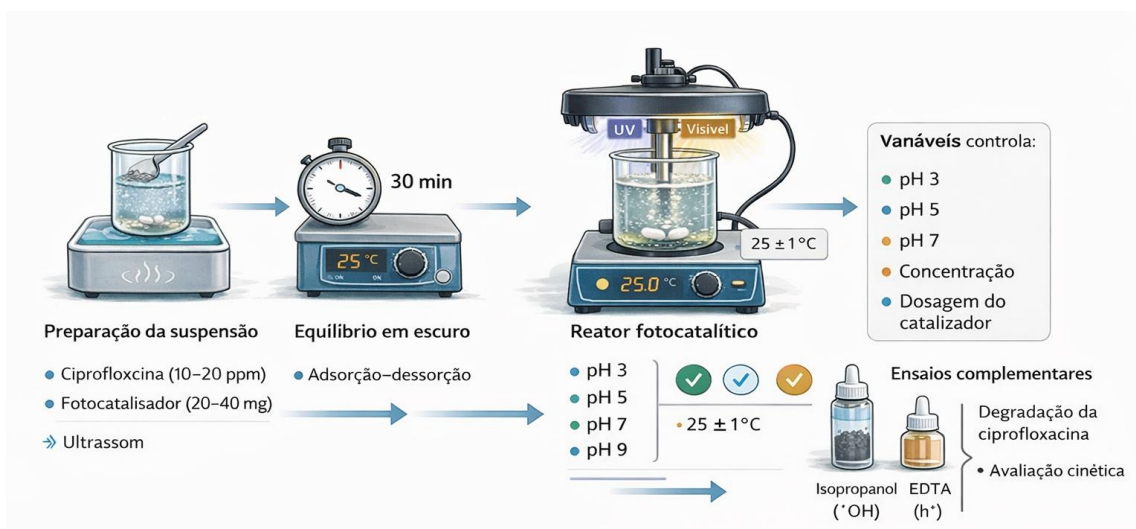
Nesta expressão, P representa a potência radiante da lâmpada ($3,6 \text{ mW cm}^{-2}$), S corresponde à área de exposição iluminada ($11,6 \text{ cm}^2$), λ é o comprimento de onda da radiação ($254 \text{ nm} = 254 \times 10^{-9} \text{ m}$), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) e c representa a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Substituindo os valores experimentais, obtém-se $\Phi_0 5,44 \times 10^{15} \text{ fótons s}^{-1}$ (PIÑA-PÉREZ et al., 2024; SUÁREZ-QUEZADA et al., 2019). O AQY permite avaliar a eficiência de conversão fotônica intrínseca do fotocatalisador, independentemente da intensidade luminosa absoluta, constituindo parâmetro fundamental para comparações entre diferentes materiais e condições experimentais.

2.1.11. Experimentos Fotocatalíticos

Os ensaios de fotodegradação da ciprofloxacina, conforme a Figura 2.4, foram realizados em reator fotocatalítico em batelada, sob agitação magnética constante e temperatura controlada a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Em todos os experimentos, utilizou-se volume fixo de solução aquosa do fármaco e massa conhecida do fotocatalisador, previamente disperso por ultrassom para assegurar homogeneização da suspensão. Antes do início da irradiação, as suspensões permaneceram sob agitação no escuro por 30 minutos, visando o estabelecimento do equilíbrio de adsorção–dessorção. Inicialmente, investigou-se a influência da concentração inicial da ciprofloxacina, empregando soluções de 10, 15 e 20 ppm, mantendo-se constantes a dosagem do fotocatalisador,

o pH e a fonte de radiação. Em seguida, avaliou-se o efeito da dosagem do fotocatalisador, utilizando-se 20, 30 e 40 mg de material, sob condições fixas de concentração do poluente e pH. A influência do pH foi estudada ajustando-se os valores iniciais da solução para 3, 5, 7 e 9, por meio da adição de soluções diluídas de HCl ou NaOH. Após a otimização desses parâmetros, os ensaios fotocatalíticos foram realizados sob diferentes fontes de radiação (UV e visível), mantendo-se as condições ótimas previamente determinadas. Ensaios de fotólise foram conduzidos nas mesmas condições experimentais, porém na ausência do fotocatalisador, a fim de avaliar a contribuição da radiação na degradação direta da ciprofloxacina. Para elucidar o mecanismo da reação, foram realizados experimentos na presença de sequestradores específicos de espécies reativas, incluindo isopropanol e EDTA, visando identificar a participação relativa de radicais hidroxila, radicais superóxido e lacunas foto geradas, sendo os dados utilizados para avaliação da eficiência fotocatalítica e para o estudo cinético do processo (Feitosa et al., 2024; Yousefi et al., 2024; X. Yu et al., 2019).

Figura 2.4: Ilustração da fotocatalise utilizando os materiais dos óxidos mistos á 500 °C



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e de seus óxidos mistos derivados foi realizada por técnicas físico-químicas, visando a avaliação das propriedades estruturais, morfológicas, texturais, térmicas, ópticas e superficiais dos materiais.

2.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais foi investigada por difração de raios X em pó, utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance (Karlsruhe, Alemanha), equipado com detector linear LynxEye, operando em geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 35 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ (10 - 80°), com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1s por passo (2° min^{-1}), sob condições ambientes. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com padrões do banco de dados ICDD-PDF. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir do alargamento dos picos mais intensos, utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

em que $k = 0,9$, λ é o comprimento de onda da radiação, β corresponde à largura à meia altura corrigida instrumentalmente e θ é o ângulo de Bragg da reflexão considerada.

2.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais e das ligações químicas foi realizada por espectroscopia FTIR em modo transmissão, utilizando um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 (Tóquio, Japão). Os espectros foram registrados na faixa de 4000 – 500 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras. As amostras foram preparadas pelo método de pastilhamento em KBr (1 mg de amostra para 100 mg de KBr previamente seco a $120 \text{ }^\circ\text{C}$), sendo prensadas sob 10 toneladas para obtenção de pastilhas translúcidas.

2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e a microestrutura dos materiais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Philips XL-30 FEG (Eindhoven, Holanda), operando a 5 kV e 150 pA. As amostras foram dispersas em água deionizada, submetidas à ultrassonicação por 5 min e depositadas sobre suportes de silício, seguidas de secagem em dessecador. Para os HDLs, realizou-se metalização com carbono, enquanto para os óxidos mistos, a análise foi conduzida sem metalização devido à sua maior condutividade elétrica.

2.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A estabilidade térmica e o comportamento de decomposição foram avaliados por TGA/DTG em analisador TA Instruments SDT 650. As análises foram realizadas com massas entre 5 e 10 mg,

em cadinhos de alumina, sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), na faixa de 30–700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As curvas TGA e DTG permitiram a identificação dos eventos de perda de massa e das temperaturas características de decomposição dos materiais.

2.1.5. Propriedades Texturais (BET/BJH)

A área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros foram determinados por adsorção-dessorção de N₂. As amostras foram previamente degaseificadas sob vácuo para remoção de espécies adsorvidas. A área superficial foi calculada pelo método BET na faixa de pressão relativa de 0,05-0,30, enquanto o volume total de poros foi obtido em alta pressão relativa. A distribuição de poros foi determinada pelo método BJH a partir da curva de dessorção.

2.1.6. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Cary 100 acoplado a esfera integradora. Os espectros foram registrados na faixa de 200–800 nm, utilizando BaSO₄ como padrão de referência. Os dados de reflectância foram convertidos pela função de Kubelka–Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

O gap de energia (E_g) foi estimado pelo método de Tauc, a partir da extrapolação linear da região de maior inclinação da curva $[F(R) \cdot hv]^n$ em função de hv , considerando $n = 2$ para transições indiretas.

2.1.7. Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero foi determinado pelo método de deriva de pH. Soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹ com pH inicial entre 2 e 11 foram preparadas, às quais foram adicionados 50 mg de material. As suspensões foram mantidas sob agitação a 25 °C por 24 h. O pH final foi medido e o pH_{pzc} determinado graficamente a partir da condição $\Delta pH = 0$. Valores de pH inferiores ao pH_{pzc} indicam superfície carregada positivamente, enquanto valores superiores indicam carga negativa.



CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA REVISÃO SISTEMÁTICA

3. Hidróxidos Duplos Lamelares e Derivados como Plataformas Multifuncionais para Remediação Ambiental e Energia Limpa: Uma Revisão Sistemática

Na Tabela 3.1, apresenta os termos de busca, o número de artigos encontrados, lidos, excluídos e selecionados para o estudo das bases de dados do Periódico Capes.

Tabela 3.1 – Descritores e artigos encontrados para estudo

Aplicação	Técnicas	Descritores	Bases de dados	Artigos encontrados e lidos	Artigos Excluídos	Artigos para análise
Descontaminação de águas	Adsorção	(layered double hydroxides OR LDH) AND naproxen AND adsorption AND isotherm OR kinetics	Scopus / ScienceDirect / Web of Science	38	32	5
	Fotocatálise	(mixed metal oxides OR MMO) AND ciprofloxacina AND (photocatalysis OR photocatalytic degradation)	Scopus / ScienceDirect / Web of Science	168	143	25
Produção de hidrogênio	Fotocatálise	(layered double hydroxides OR LDH) AND photocatalysis AND water splitting AND hydrogen production).	Scopus / ScienceDirect / Web of Science	118	97	21

No caso da descontaminação de águas, considerando especificamente materiais baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) e óxidos metálicos mistos (MMO), foram identificados 38 estudos relacionados à adsorção de naproxeno, dos quais 32 foram excluídos após a aplicação dos critérios de elegibilidade, resultando em 5 artigos selecionados para análise. Para a aplicação fotocatalítica na degradação de ciprofloxacina utilizando MMO derivados de HDL, foram inicialmente encontrados 168 estudos, sendo 143 excluídos e 25 considerados adequados para compor a discussão. Na aplicação de produção de hidrogênio via divisão da água, também com

ênfoque exclusivo em HDL, foram identificados 118 trabalhos, dos quais 97 foram excluídos, resultando em 21 artigos selecionados para análise detalhada.

Cabe destacar que o elevado número de exclusões está associado, principalmente, à inconsistência na classificação dos estudos nas bases de dados. Muitos artigos indexados como artigos de pesquisa correspondiam, na realidade, a revisões. Além disso, uma parcela dos estudos não atendia ao critério estrutural adotado, uma vez que utilizava materiais que não eram HDL ou MMO derivados de HDL. Também foram excluídos artigos que abordavam processos distintos do escopo desta pesquisa, como adsorção sem análise mecânica adequada, liberação controlada de fármacos ou degradação não fotocatalítica. Dessa forma, a aplicação rigorosa dos critérios de inclusão e exclusão permitiu a seleção de um conjunto de estudos mais representativo e coerente com os objetivos da pesquisa, garantindo maior confiabilidade na análise comparativa do desempenho de HDL e MMO derivados de HDL nas diferentes aplicações investigadas.

3.1. Fármacos mais estudados em contaminação de águas, com destaque para ciprofloxacina e naproxeno

A análise dos estudos selecionados evidenciou que antibióticos e anti-inflamatórios não esteroidais relacionam entre os fármacos mais investigados em processos de adsorção e fotocatalise aplicados à remediação de águas contaminadas. Entre eles, a ciprofloxacina e o naproxeno destacam-se tanto pela frequência de detecção ambiental quanto pela complexidade de suas interações superficiais.

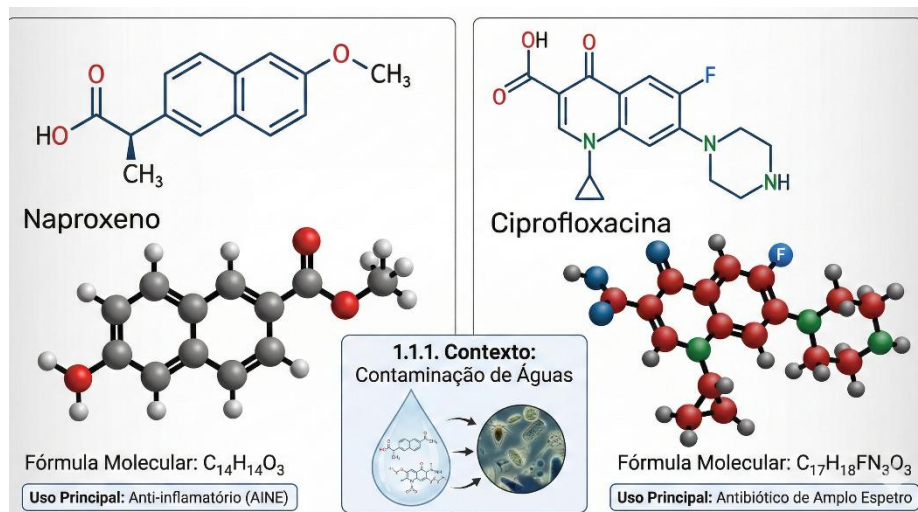
A ciprofloxacina (Figura 3.1 A) apresenta estrutura anfotérica, contendo grupo carboxílico e amina piperazínica, o que resulta em especiação dependente do pH. Em condições ambientais, pode ocorrer nas formas catiônica, zwitteriônica ou aniônica, influenciando diretamente sua interação com superfícies adsorventes. Em sistemas contendo hidróxidos duplos lamelares (LDH), observa-se que a eficiência de remoção é aumentada pelo pH da solução e pelo ponto de carga zero (pH_{pzc}) do material. Quando a superfície apresenta carga positiva ($pH < pH_{pzc}$), predominam interações eletrostáticas com a espécie aniônica do antibiótico. Contudo, em matrizes aquosas reais, a presença de íons inorgânicos e matéria orgânica dissolvida pode reduzir a capacidade adsortiva por competição por sítios ativos e blindagem eletrostática. Esse comportamento demonstra que o

desempenho observado em água ultrapura tende a superestimar a eficiência real em efluentes complexos. Além das interações eletrostáticas, estudos relatam contribuições de ligações de hidrogênio, complexação superficial com cátions metálicos das lamelas e interações π - π , especialmente quando o HDL é funcionalizado ou combinado com estruturas carbonáceas. Tal multiplicidade de mecanismos explica o frequente ajuste cinético ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo controle por quimissorção (Chen et al., 2024; Igwegbe et al., 2021; Marques et al., 2022; Park et al., 2025; Pham et al., 2020; Yanardag et al., 2024).

O naproxeno (Figura 3.1 B), por sua vez, é um AINE amplamente detectado em águas residuárias, apresentando pKa em torno de 4,1–4,2. Em pH ambiental, encontra-se predominantemente na forma aniônica, favorecendo interações eletrostáticas com superfícies positivamente carregadas. Entretanto, diferentemente da ciprofloxacina, sua estrutura aromática mais simples torna as interações π - π particularmente relevantes quando materiais contendo domínios conjugados são empregados. Estudos com compósitos hierárquicos baseados em HDL-ZnAl demonstram que modificações estruturais, como a incorporação de polianilina ou carbono esférico, aumentam significativamente a capacidade adsortiva. Valores máximos superiores a 500 mg g⁻¹ têm sido reportados sob condições otimizadas de pH e temperatura, com ajuste predominante ao modelo de Langmuir e cinética de pseudo-segunda ordem, indicando formação de monocamada e processo governado por quimissorção. Observa-se ainda que a eficiência máxima geralmente ocorre em pH levemente ácido (5), faixa na qual há maior contribuição da atração eletrostática e menor competição com íons hidroxila. Em pH alcalino, a repulsão eletrostática entre superfície e fármaco aniônico tende a reduzir a capacidade de adsorção (Xu et al., 2022).

A escolha de ciprofloxacina e naproxeno como compostos-modelo revela-se estratégica, pois permite avaliar diferentes mecanismos, tais como, a degradação fotocatalítica e adsorção com estudos de isotermas, cinética e termodinâmica.

Figura 3.1: (a) Estruturas químicas do naproxeno e da ciprofloxacina (B), fármacos de referência em estudos de contaminação de águas.



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

3.2. Parâmetros utilizados nos processos de adsorção de fármacos

A análise sistemática dos estudos publicados entre 2020 e 2025 evidencia que o desempenho adsorptivo de hidróxidos duplos lamelares (HDL) é dependente das condições experimentais utilizadas. Os parâmetros mais investigados incluem pH da solução, concentração inicial do fármaco, dose do adsorvente, tempo de contato, temperatura e características do sistema aquoso. A padronização e otimização dessas variáveis são determinantes para maximizar a eficiência de remoção. Vejamos.

A influência do pH da solução foi identificado como o parâmetro mais crítico nos processos de adsorção de fármacos em HDL. Isso ocorre porque ele controla simultaneamente o fármaco (forma neutra, aniônica ou catiônica), a carga superficial do adsorvente (em função do pH_{pzc}), a competição com íons hidroxila. Nos estudos avaliados, a faixa de pH investigada variou geralmente entre 3 e 11. Para fármacos aniônicos como naproxeno, observou-se maior eficiência de remoção em pH levemente ácido a neutro (6), condição em que a superfície do HDL ainda apresenta carga positiva, favorecendo a interação eletrostática. No caso de antibióticos anfotéricos, como a ciprofloxacina, o comportamento foi mais complexo, apresentando regiões de máxima adsorção associadas à forma zwitteriônica ou aniônica, dependendo do sistema (Hamdi et al., 2024; Igwegbe et al., 2021; Mahgoub et al., 2025; Sousa et al., 2022). Além disso, em sistemas reais, o efeito do

pH mostrou-se interdependente da força iônica e da presença de matéria orgânica dissolvida. De forma geral, os estudos reforçam que a determinação prévia do pH_{pzc} do material é indispensável para interpretação adequada dos resultados.

O fator, concentração inicial do fármaco (C_0) foi amplamente estudada na faixa de 5 a 1000 mg L⁻¹, dependendo da aplicação (ensaios laboratoriais ou simulação de efluentes concentrados). Observou-se que o aumento de C_0 eleva a capacidade adsortiva (q_e), devido ao maior gradiente de concentração, entretanto, a eficiência percentual de remoção tende a diminuir em concentrações mais elevadas, devido à saturação progressiva dos sítios ativos. Nos compósitos hierárquicos baseados em HDL modificados com carbono ou polímeros condutores, foram reportadas capacidades máximas superiores às de HDL convencionais, evidenciando que modificações estruturais ampliam a densidade e acessibilidade de sítios ativos (Ali Hammood & A. Mohammed, 2024; Azri et al., 2024; Malakootian et al., 2021; Umdor et al., 2025).

A dose de adsorvente geralmente variou entre 0,1 e 2,0 g L⁻¹ nos estudos analisados. Os resultados demonstram que o aumento da massa do adsorvente promove maior eficiência de remoção devido à ampliação da área superficial total disponível. Contudo, a capacidade adsortiva por unidade de massa pode diminuir em doses elevadas, atribuída à agregação de partículas e sobreposição de sítios ativos. Em sistemas heterogêneos com melhor dispersão e maior porosidade, esse efeito de redução de q_e foi menos pronunciado, sugerindo que o controle morfológico é fundamental para otimização do desempenho (Mkaddem et al., 2022; Sousa et al., 2022).

O parâmetro tempo necessário para atingir o equilíbrio variou entre os estudos, situando-se, em geral, entre 30 e 240 minutos. O perfil típico observado envolve, uma etapa inicial rápida, associada à ocupação de sítios superficiais acessíveis, a fase mais lenta até o equilíbrio. E os materiais com maior área superficial específica e porosidade heterogênea apresentaram cinética mais acelerada. Em sistemas reais, o tempo de equilíbrio pode ser prolongado devido à competição com formas coexistentes. Entretanto, a variável temperatura, apresentada nos estudos, foi avaliada em a adsorção em temperaturas entre 25 e 45 °C. Em vários sistemas, observou-se aumento da capacidade adsortiva com a elevação da temperatura, indicando possível caráter endotérmico do processo. A variação térmica também foi empregada para obtenção de parâmetros termodinâmicos, os quais serão discutidos com maior detalhamento na seção seguinte (Mkaddem et al., 2022).

3.3. Mecanismos de adsorção de fármacos: estudos cinéticos e modelos isotérmicos

A compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção de fármacos em hidróxidos duplos lamelares (HDL) requer análise combinada de modelos cinéticos, isotérmicos e parâmetros termodinâmicos. Entre 2020 e 2025, a maioria dos estudos utilizou abordagens matemáticas clássicas para descrever o comportamento experimental, permitindo inferências sobre a natureza das interações adsorvato–adsorvente (W. Zhang et al., 2019).

A modelagem cinética é essencial para elucidar a etapa controladora do processo e o tipo predominante de interação superficial. O modelo de pseudo-primeira ordem é creditado por Lagergren (1898), o modelo de pseudo-primeira ordem assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ainda disponíveis. Sua forma linearizada é apresentada na equação 1 (X. Wang et al., 2022).

$$\text{Equação 1: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Representada, por (q_e) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, (q_t) é a quantidade adsorvida no tempo t , (k_1) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Nos estudos envolvendo HDL, esse modelo frequentemente apresenta ajuste inferior quando comparado ao de pseudo-segunda ordem, sugerindo que o processo não é controlado exclusivamente por fenômenos físicos simples de adsorção superficial.

O modelo de pseudo-segunda ordem, amplamente aplicado na literatura, parte do pressuposto de que a etapa limitante envolve interações químicas específicas (quimissorção), como compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e os centros metálicos das lamelas. Sua expressão linearizada na equação 2:

$$\text{Equação 2: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Apresentando, k_2 representa a constante cinética de pseudo-segunda ordem e para HDL, este modelo geralmente apresenta, o maior coeficiente de determinação (R^2), a melhor concordância entre q_e experimental e calculado. Esse comportamento sugere que, além de interações

eletrostáticas, podem ocorrer a complexação superficial com cátions metálicos (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), as ligações de hidrogênio e interações π - π (em compósitos carbonáceos). Entretanto, para avaliar limitações difusionais, o modelo de Weber–Morris é frequentemente aplicado, por meio da equação 3 (Semwal et al., 2023).

$$\text{Equação 3: } q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

Se a reta do modelo de difusão intrapartícula intercepta a origem, a difusão no interior das partículas pode ser considerada a etapa controladora. Contudo, em sistemas envolvendo hidróxidos duplos lamelares (HDL) e fármacos, observa-se, em geral, um comportamento multilinear, o que evidencia a ocorrência de múltiplas etapas no processo de adsorção. Essas etapas incluem a difusão externa por meio da camada limite, seguida pela difusão intrapartícula e, por fim, interações de natureza química entre adsorvato e adsorvente. Esse comportamento reforça que a adsorção é um processo multietapas, especialmente em superfícies heterogêneas, nas quais diferentes sítios ativos contribuem para mecanismos distintos, frequentemente associados à quimissorção. Em relação ao modelo cinético de Elovich, este é particularmente adequado para descrever sistemas com superfícies energeticamente heterogêneas. Nesse modelo, sugere-se que o processo é controlado por quimissorção, com uma diminuição exponencial da taxa de adsorção, representando saturação de sítios ativos com diferentes energias. A forma diferencial do modelo é representada a equação 4 sua forma linearizada (Mosaffa et al., 2025):

$$\text{Equação 4: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Mostrando, (q_t) é a quantidade adsorvida no tempo t , (α) é a taxa inicial de adsorção e (β) é a constante relacionada à extensão da cobertura superficial e energia de ativação.

As isotermas descrevem a relação entre concentração do adsorvato na fase líquida e a quantidade adsorvida no equilíbrio. Proposto por Irving Langmuir, assume a superfície homogênea, a formação de monocamada, energia de adsorção uniforme e ausência de interação entre moléculas adsorvidas, a equação 5, representa.

$$\text{Equação 5: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Representa, (q_{max}) é a capacidade máxima de adsorção, (K_L) é a constante de afinidade. Em HDL não modificados, esse modelo frequentemente descreve adequadamente o processo, indicando predomínio de sítios energeticamente semelhantes. Já, o modelo de Freundlich, é um modelo empírico que considera, a superfície heterogênea, a distribuição não uniforme de energias de adsorção e a formação de multicamadas. A equação 6, apresenta valores de $1/n < 1$ indicam adsorção favorável. Esse modelo apresenta melhor ajuste em compósitos hierárquicos, onde heterogeneidade estrutural e funcionalização superficial são mais frequentes (Davoudli et al., 2021; C. Li et al., 2023).

$$\text{Equação 6: } \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

O modelo de Mikhail Temkin considera que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura superficial devido às interações adsorvato–adsorvato. É particularmente útil para sistemas onde a interação entre moléculas adsorvidas influencia o comportamento global. O modelo de Rudolf Sips combina características de Langmuir e Freundlich, sendo aplicado em superfícies heterogêneas que, em altas concentrações, tendem ao comportamento de monocamada. Tem sido empregado em estudos recentes envolvendo HDL modificados, especialmente quando os dados experimentais não se ajustam completamente aos modelos clássicos.

3.4. Argilas sintéticas como fotocatalisadores: enfoque em óxidos mistos metálicos

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniônicas sintéticas, destacam-se como precursores versáteis para a obtenção de óxidos metálicos mistos (MMOs) com propriedades fotocatalíticas ajustáveis. (Khosravi et al., 2021; Pan et al., 2018).

A transformação estrutural e formação de óxidos mistos metálicos (MMOs), durante a calcinação (geralmente entre 400 e 600 °C), A calcinação controlada desses materiais induz transformações estruturais, como desidroxilação, descarbonatação e colapso da estrutura lamelar, resultando na formação de fases óxidas altamente dispersas, com elevada área superficial e sítios ativos acessíveis, apresentando defeitos estruturais controláveis e centros metálicos expostos e as propriedades semicondutoras ajustáveis pela razão M^{2+}/M^{3+} . A escolha dos metais (Mg–Al, Zn–Al,

Ni–Al, Zn–Cr, Ni–Co–Al) influencia diretamente a largura do band gap, a mobilidade de portadores de carga e a eficiência na separação elétron-lacuna. Os MMOs derivados de HDL comportam-se como semicondutores. Quando irradiados com energia igual ou superior ao band gap, ocorre promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron–lacuna (e^-/h^+). Esses portadores podem reduzir O_2 dissolvido formando radicais superóxido ($\bullet O_2^-$), ao oxidar H_2O ou OH^- gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$). E as espécies reativas de oxigênio (ROS) são responsáveis pela degradação da ciprofloxacina, promovendo, a abertura do anel piperazínico, a desfluoração, a quebra do anel quinolônico e a mineralização parcial ou total. A eficiência do processo depende fortemente da recombinação e^-/h^+ . Materiais contendo metais de transição como Co ou Cr podem atuar como centros de separação de cargas, reduzindo a recombinação e prolongando a vida útil das espécies reativas (Chuaicham, Inoue, et al., 2022; F. Li et al., 2004; Pan et al., 2019).

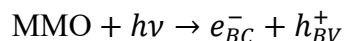
Estudos recentes demonstram que a introdução de metais de transição altera significativamente a absorção na região visível, assim como a densidade de estados eletrônicos, a eficiência quântica do processo. Óxidos mistos contendo Zn, Ni ou Cr apresentam band gap reduzido quando comparados a sistemas Mg–Al, ampliando a absorção para a região do visível. Essa característica é estratégica para aplicações ambientais, considerando a busca por processos ativados por luz solar. Além disso, a presença de múltiplos cátions pode favorecer formação de heteroestruturas internas, promovendo separação espacial de cargas. Um aspecto particularmente relevante para MMOs derivados de HDL é a combinação de adsorção inicial da ciprofloxacina na superfície e a degradação fotoinduzida in situ. Essa sinergia aumenta a concentração local do contaminante aos sítios fotoativos, favorecendo eficiência global do processo. Em alguns casos, a reconstrução parcial da estrutura lamelar (efeito memória) em meio aquoso pode influenciar o mecanismo, alterando a disponibilidade de sítios ativos ao longo da reação (Al-Hossainy et al., 2019; Chuaicham, Sekar, et al., 2022; Lee et al., 2021; Weber et al., 2025).

Destaca-se que a degradação fotocatalítica da ciprofloxacina é dependente das condições operacionais do sistema. Entre os fatores mais relevantes estão o pH da solução que regula simultaneamente a especiação do fármaco e a carga superficial do fotocatalisador, a intensidade e o comprimento de onda da radiação incidente, a dose do material catalítico, a concentração inicial do contaminante e a presença de íons competidores na matriz aquosa. O pH exerce papel central, pois influencia tanto o estado protônico da ciprofloxacina quanto a disponibilidade de espécies

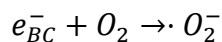
reativas de oxigênio na interface sólido-líquido. Em condições levemente ácidas a neutras, observa-se, em geral, maior eficiência de degradação, atribuída à combinação favorável entre a forma predominante do fármaco, a estabilidade das espécies oxidantes (como $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$) e a menor competição com íons hidroxila. Nessas condições, há maior probabilidade de interação efetiva entre as espécies reativas geradas na superfície do fotocatalisador e a molécula adsorvida, favorecendo a quebra estrutural e a mineralização progressiva (Ji et al., 2025; Q. Li et al., 2022).

3.5. Mecanismos de fotocatalise da Ciprofloxacina utilizando MMO

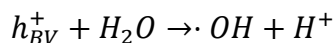
A fotocatalise heterogênea utilizando óxidos metálicos mistos (MMO) derivados de hidróxidos duplos lamelares baseia-se na ativação fotoinduzida do semicondutor, seguida da geração de espécies oxidantes capazes de promover a degradação da ciprofloxacina (CIP). O mecanismo envolve uma sequência combinada de processos eletrônicos, superficiais e reacionais que determinam a eficiência global do processo. O fenômeno inicia-se com a excitação eletrônica do material. Quando o MMO é irradiado com energia igual ou superior à sua largura de banda proibida (E_g), elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando pares elétron-lacuna.



A formação desses portadores de carga constitui a etapa primária do processo fotocatalítico. No entanto, sua eficiência depende da competição entre recombinação eletrônica e participação em reações redox na interface sólido-líquido. Os elétrons fotogerados na banda de condução podem reduzir o oxigênio dissolvido na solução (Al-Hossainy et al., 2019; Chuaicham, Sekar, et al., 2022).



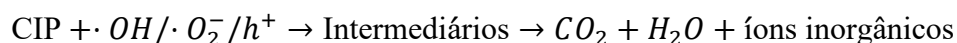
O radical superóxido formado pode reagir subsequentemente, formando peróxido de hidrogênio e, em determinadas condições, radicais hidroxila. Simultaneamente, as lacunas na banda de valência oxidam moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos.



Dessa forma, ocorre a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), principalmente radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e lacunas oxidantes (h^+), responsáveis pela degradação da molécula orgânica. A interação da ciprofloxacina com a superfície fotocatalítica

representa etapa determinante para a eficiência do processo. A adsorção inicial da Ciprofloxacina nos sítios ativos do MMO favorece a proximidade com as espécies reativas geradas, aumentando a probabilidade de oxidação. A molécula apresenta caráter anfotérico e múltiplos grupos funcionais (carboxílico, cetônico, piperazínico e aromático), possibilitando interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e, eventualmente, complexação com centros metálicos expostos na superfície do óxido (F. Li et al., 2004; Pan et al., 2019).

Após o ataque oxidativo inicial, iniciam-se as vias de degradação da ciprofloxacina, que geralmente envolvem abertura do anel piperazínico, desfluoração, hidroxilação do anel aromático e posterior clivagem do núcleo quinolônico. Esses processos conduzem à formação de intermediários de menor massa molecular, que podem sofrer oxidação sequencial até a mineralização parcial ou total.



A eficiência dessas etapas está diretamente relacionada ao papel da recombinação de cargas. A recombinação rápida entre elétrons e lacunas reduz drasticamente a disponibilidade de espécies oxidantes. Em MMOs derivados de HDL, a presença de múltiplos cátions metálicos e defeitos estruturais pode atuar como centros de captura eletrônica, promovendo separação espacial dos portadores de carga e prolongando sua vida útil. Quanto menor a taxa de recombinação, maior a geração efetiva de ROS e, conseqüentemente, maior a taxa de degradação da Cipro. A influência da composição do MMO no mecanismo é relevante. A escolha dos metais constituintes modula a largura de banda proibida, o posicionamento das bandas em relação aos potenciais redox e a densidade de defeitos estruturais. Metais de transição como Ni, Co, Fe ou Cr podem introduzir níveis intermediários de energia, facilitando absorção na região do visível e melhorando a separação de cargas. A razão M^{2+}/M^{3+} influencia a densidade de sítios ativos e a distribuição de estados eletrônicos, impactando diretamente a atividade fotocatalítica (Pan et al., 2018; Sajwan et al., 2025).

A identificação das espécies reativas predominantes é realizada por meio de ensaios com agentes de sequestradores (scavengers). Compostos como álcool isopropílico são utilizados para sequestrar radicais hidroxila; EDTA ou oxalato atuam como sequestradores de lacunas; e p-benzoquinona captura radicais superóxido. A redução significativa da eficiência na presença de determinado inibidor indica a participação dominante da espécie correspondente, permitindo inferir

o mecanismo predominante. Por fim, a aplicabilidade prática desses materiais depende de sua estabilidade e reuso. Ensaio de ciclos consecutivos demonstram que MMOs derivados de HDL geralmente apresentam boa estabilidade estrutural, mantendo desempenho satisfatório após múltiplas reutilizações. Pequenas reduções de eficiência podem ocorrer devido à adsorção residual de intermediários ou perda de massa durante recuperação. A preservação da estrutura cristalina e a ausência significativa de lixiviação metálica indicam robustez do material para aplicações ambientais (Lee et al., 2021; Suárez-Quezada et al., 2019).

3.6. Produção de hidrogênio por divisão de água (*water splitting*) fotocatalítico utilizando HDL

A produção de hidrogênio por divisão fotocatalítica da água (*water splitting*) tem se consolidado como uma alternativa promissora para a conversão de energia solar em combustível limpo. Esse processo baseia-se na utilização de materiais semicondutores capazes de absorver radiação luminosa e promover a geração de pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Os elétrons fotogerados participam da redução de prótons (H^+), formando hidrogênio molecular (H_2), enquanto as lacunas são responsáveis por reações de oxidação, frequentemente assistidas por agentes de sacrifício, que contribuem para minimizar a recombinação eletrônica e aumentar a eficiência do sistema (Gil et al., 2020).

Nesse cenário, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm se destacado como materiais promissores devido à sua estrutura lamelar, elevada área superficial e, principalmente, à sua versatilidade composicional, que permite o ajuste fino das propriedades eletrônicas e estruturais. Essas características favorecem a absorção de luz e a disponibilidade de sítios ativos, aspectos fundamentais para a produção fotocatalítica de hidrogênio. De acordo com os estudos selecionados nesta revisão, observa-se que os HDL, mesmo na ausência de heteroestruturas complexas, podem apresentar desempenho relevante na geração de H_2 , especialmente quando sintetizados por métodos que promovem melhor controle morfológico e estrutural. Entre esses métodos, a síntese hidrotérmica tem sido amplamente empregada, pois permite a obtenção de materiais com maior cristalinidade, distribuição homogênea de cátions metálicos e estruturas lamelares mais bem definidas, fatores que contribuem diretamente para o desempenho fotocatalítico (Kaur et al., 2021a; Suárez-Quezada et al., 2019).

Os resultados reportados indicam que a eficiência desses materiais está associada à sua própria organização estrutural, bem como à presença de sítios ativos acessíveis e à adequada posição das bandas de energia. Além disso, modificações intrínsecas, como a variação da razão M^{2+}/M^{3+} e a escolha dos cátions metálicos, desempenham papel fundamental no ajuste das propriedades eletrônicas, influenciando a capacidade de geração e separação de cargas fotogeradas. Embora a literatura aponte que a formação de heteroestruturas com outros semicondutores pode potencializar significativamente a eficiência fotocatalítica, os estudos analisados neste trabalho evidenciam que sistemas baseados exclusivamente em HDL já apresentam atividade considerável para a produção de hidrogênio. Esse comportamento reforça o potencial desses materiais como plataformas independentes, especialmente quando obtidos por rotas sintéticas controladas, como a hidrotermal, que favorecem propriedades estruturais mais adequadas ao processo (Gil et al., 2020; Khalid et al., 2021; Suárez-Quezada et al., 2019).

Adicionalmente, os artigos analisados destacam a influência das condições experimentais na produção de H_2 , sendo recorrente o uso de agentes de sacrifício, como álcoois, que atuam como doadores de elétrons e reduzem a recombinação dos pares e^-/h^+ . Parâmetros como tipo de radiação, intensidade luminosa e tempo de reação também são determinantes para o desempenho do sistema fotocatalítico. Apesar dos resultados promissores, ainda são observadas limitações, como a recombinação parcial das cargas e a dependência de condições experimentais específicas para maximizar a eficiência. Esses aspectos indicam a necessidade de avanços no controle das propriedades eletrônicas e estruturais dos HDL, mesmo em sistemas não heteroestruturados (Alfa et al., 2024a, 2024b).

Dessa forma, os hidróxidos duplos lamelares demonstram ser materiais versáteis e eficientes para a produção fotocatalítica de hidrogênio, destacando-se não apenas quando modificados em sistemas complexos, mas também como estruturas independentes, especialmente quando sintetizados por métodos que garantem maior organização estrutural. A compreensão desses aspectos fundamentais é essencial para a discussão dos mecanismos envolvidos no processo, que será abordada em seções posteriores (Khalid et al., 2021; Piña-Pérez et al., 2023a, 2024b; F. Zhang et al., 2008).

Diversos estudos têm demonstrado, de forma quantitativa, o potencial dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) e seus derivados na produção fotocatalítica de hidrogênio. Por exemplo, Suárez-

Quezada et al. relataram que sistemas baseados em HDL do tipo ZnAl, obtidos por síntese hidrotermal, apresentaram taxas de produção de hidrogênio na ordem de 150–300 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ sob radiação UV-visível, utilizando metanol como agente de sacrifício. Esse desempenho foi atribuído à adequada dispersão dos cátions metálicos e à formação de estruturas lamelares bem definidas, favorecendo a separação de cargas. De forma semelhante, Kaur, Singh e Pal investigaram HDL à base de NiAl e observaram taxas de produção de H_2 de aproximadamente 200–450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, dependendo da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e das condições de síntese. Os autores destacam que o aumento do teor de níquel contribui para melhorar a mobilidade eletrônica e reduzir a recombinação dos pares elétron-lacuna (Z. Gao et al., 2021).

Em outro estudo relevante, Khalid et al. reportaram que HDL contendo ZnCr apresentaram atividade fotocatalítica superior, com produção de hidrogênio atingindo 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ sob irradiação visível, resultado associado à menor energia de band gap e melhor absorção na região visível do espectro. Além disso, trabalhos clássicos como o de Zhang et al. demonstraram que HDL do tipo MgAl, mesmo sem modificação por heteroestruturas, podem gerar hidrogênio em taxas de 50–120 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, evidenciando que a própria estrutura lamelar já confere atividade fotocatalítica intrínseca. Mais recentemente, Piña-Pérez et al. reportaram que a otimização da composição metálica em HDL pode elevar o desempenho, alcançando valores superiores a 600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ em sistemas contendo metais de transição com maior capacidade redox, mesmo sem formação de heteroestruturas complexas. De modo geral, os resultados experimentais indicam que os rendimentos na produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando HDL variam tipicamente entre 50 e 600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, dependendo de fatores como composição química, método de síntese, presença de agentes de sacrifício e condições de irradiação. Esses valores, embora inferiores aos obtidos em sistemas heteroestruturados mais complexos, são expressivos e reforçam o potencial dos HDL como plataformas fotocatalíticas independentes (Mostafa et al., 2022).

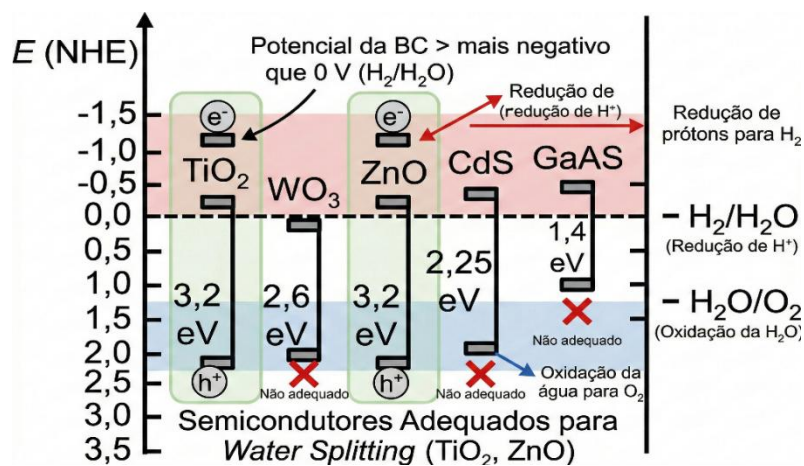
3.7. Mecanismos fotocatalítico via divisão de água para produção de hidrogênio utilizando HDL

O processo de produção fotocatalítica de hidrogênio por divisão da água envolve uma sequência de etapas fotoinduzidas que dependem diretamente das propriedades eletrônicas e estruturais do material catalisador. No caso dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), esse

mecanismo está intimamente relacionado à sua estrutura lamelar, à composição metálica e à possibilidade de ajuste das bandas de energia.

De maneira geral, o processo é iniciado pela absorção de radiação com energia igual ou superior ao band gap do material, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução e gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). A partir dessa excitação, ocorre a separação e migração dessas cargas até a superfície do material, onde participam das reações redox envolvidas na divisão da água. Para que o processo fotocatalítico seja termodinamicamente viável, é fundamental que as posições das bandas de energia do material estejam adequadamente alinhadas com os potenciais redox das reações envolvidas. Especificamente, o potencial da banda de condução deve ser mais negativo que o potencial de redução de H^+/H_2 (0 V vs. NHE), permitindo que os elétrons fotogerados reduzam prótons a hidrogênio molecular. Por outro lado, o potencial da banda de valência deve ser mais positivo que o potencial de oxidação da água (aproximadamente +1,23 V vs. NHE), possibilitando a oxidação da água ou de espécies presentes no meio reacional (Figura 4) (Boumeriame et al., 2021; F. Gao et al., 2021; Kaur et al., 2021b; Radji et al., 2025).

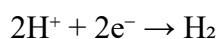
Figura 3.2: Potenciais redox de semicondutores em relação à água, indicando sua adequação para water splitting



Fonte: Elaborado pela autora no Gemini

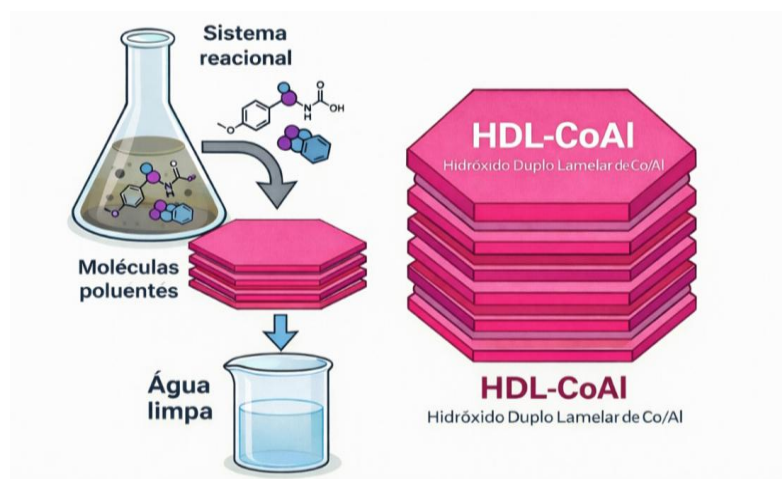
Nesse contexto, uma das principais vantagens dos HDL reside na possibilidade de modular essas posições de banda por meio da escolha e proporção dos cátions metálicos (M^{2+}/M^{3+}). A combinação de diferentes metais permite ajustar o band gap e alinhar os níveis energéticos de forma mais favorável às reações de redução e oxidação, o que impacta diretamente na eficiência da

produção de hidrogênio. Após a geração das cargas, a etapa de separação e transporte dos pares e^-/h^+ torna-se crítica. A recombinação dessas cargas ainda é uma das principais limitações dos sistemas fotocatalíticos. Nos HDL, a presença de múltiplos centros metálicos e a organização lamelar favorecem a distribuição espacial das cargas, podendo reduzir parcialmente essa recombinação e aumentar a disponibilidade de elétrons para a reação de evolução de hidrogênio. Na superfície do catalisador, os elétrons acumulados na banda de condução promovem a redução de prótons, conforme a reação (Alfa et al., 2024b):



Simultaneamente, as lacunas presentes na banda de valência participam das reações de oxidação. Em sistemas ideais, ocorre a oxidação da água com formação de oxigênio; no entanto, nos estudos analisados, é comum a utilização de agentes de sacrifício, que atuam como captadores de lacunas, reduzindo a recombinação de cargas e favorecendo a eficiência do processo fotocatalítico. Além dos aspectos eletrônicos, fatores estruturais também influenciam diretamente o mecanismo. A área superficial, o grau de cristalinidade e a espessura das lamelas afetam a quantidade de sítios ativos disponíveis e a mobilidade das cargas. Nesse sentido, a síntese hidrotermal, utilizada nos estudos analisados, contribui para a obtenção de HDL com maior organização estrutural, melhor dispersão dos cátions e propriedades mais favoráveis ao processo fotocatalítico (Abo El-Reesh et al., 2020).

Outro fator relevante é a presença de defeitos estruturais, que podem atuar como separação de carga, prolongando o tempo de vida dos portadores e favorecendo as reações de superfície. Entretanto, quando em excesso, esses defeitos podem atuar como centros de recombinação, reduzindo a eficiência do sistema. Dessa forma, o mecanismo fotocatalítico em HDL pode ser compreendido como um processo integrado que depende do alinhamento adequado das bandas de energia, da eficiência na separação e transporte de cargas e da disponibilidade de sítios ativos na superfície. A compreensão desses aspectos é fundamental para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e para a otimização das condições operacionais voltadas à produção de hidrogênio por divisão da água.



CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ADSORÇÃO DO NAPROXENO

4. Resultados e Discussão: Desempenho do hidróxido duplo lamelar (HDL-CoAl) na adsorção do naproxeno

4.1. Caracterização dos materiais: Análise de Difração de raios – X (DRX)

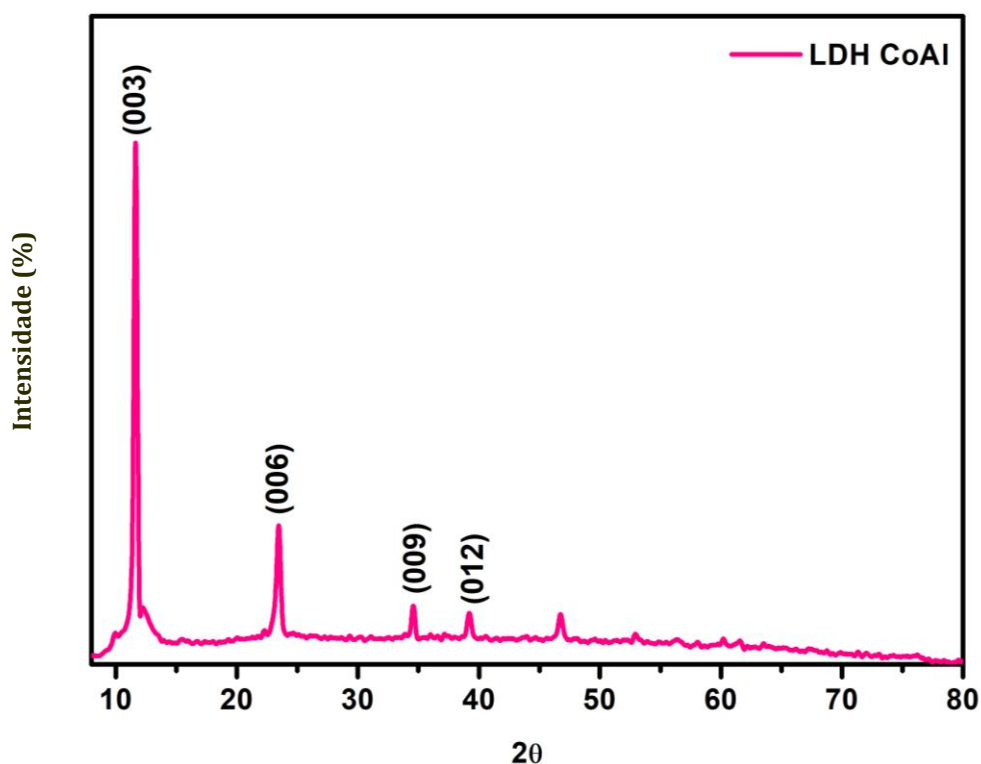
A caracterização estrutural por difração de raios X confirmou a formação bem-sucedida da estrutura lamelar característica de hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita. O difratograma de raios X do HDL-CoAl sintetizado via rota hidrotérmica (Figura 4.1) apresentou reflexões basais intensas e bem definidas em baixos ângulos de difração, correspondentes aos planos cristalográficos (003), (006), (009) e (012), observadas em $2\theta = 11,57^\circ$, $23,22^\circ$, $34,73^\circ$ e $39,24^\circ$, respectivamente. Este padrão de difração é consistente com a ficha cristalográfica JCPDS nº 51-0045, confirmando inequivocamente a formação da fase hidrotalcita com estrutura do tipo brucita modificada (EVANS et al., 2005).

A aplicação da lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) à reflexão basal (003) permitiu calcular o espaçamento interlamelar d_{003} de aproximadamente 0,8 nm ($860^\circ\text{C } \text{Å}$), valor consistente com a intercalação de ânions nitrato (NO_3^-) no sítio interlamelar, juntamente com moléculas de água estruturalmente coordenadas. O espaçamento calculado para o plano (006) de 0,375 nm confirma a relação de periodicidade esperada ($d_{003}/d_{006} = 2$), evidenciando o empilhamento ordenado e regular das lamelas. Estes valores são comparáveis aos reportados na literatura para HDL-CoAl sintetizados por métodos hidrotérmicos similares, onde espaçamentos interlamelares entre 0,74 e 0,78 nm são típicos para sistemas intercalados com nitrato.

A intensidade elevada e a largura estreita das reflexões basais, particularmente a reflexão (003), indicam alto grau de cristalinidade e periodicidade no empilhamento das camadas lamelares, características para aplicações adsorptivas, pois refletem homogeneidade estrutural e acessibilidade dos sítios ativos. A presença de reflexão intensa em 2θ (60°) correspondente ao plano (110) confirma a formação de estrutura cristalina tridimensional bem ordenada, característica de HDLs com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m). A ausência de picos de difração adicionais ou reflexões anômalas confirma a formação de fase única de HDL-CoAl, sem impurezas secundárias detectáveis ou segregação de fases de hidróxidos monometálicos de cobalto ou alumínio, tais como $\text{Co}(\text{OH})_2$ (teores de brucita, JCPDS 30-0443) (HAN et al. 2015 e MIYATA 1983).

A cristalinidade observada pode ser atribuída às condições de síntese hidrotérmica empregadas, que promovem crescimento cristalino lento e controlado em temperatura e pressão elevadas, favorecendo a formação de estruturas bem ordenadas. Estudos anteriores demonstram que a síntese hidrotérmica assistida por ureia, como empregada neste trabalho, resulta em HDLs com cristalinidade superior quando comparada a métodos de coprecipitação convencional em temperatura ambiente, devido à hidrólise gradual da ureia que promove elevação controlada do pH e coprecipitação homogênea dos cátions metálicos (PHAN et al. 2024). Estes resultados estruturais estabelecem base sólida para a compreensão das propriedades adsorptivas do material, uma vez que a estrutura lamelar bem definida e a ausência de fases espúrias são pré-requisitos para desempenho adsorptivo consistente e reproduzível.

Figura 4.1: Difratoograma de Raios X do HDL-CoAl

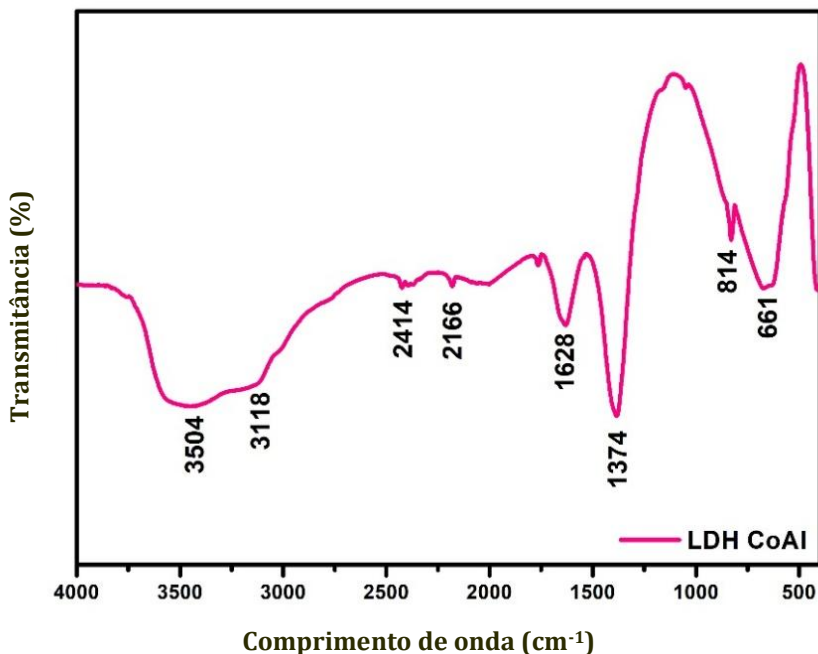


Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

4.2. Análise de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - (FTIR)

O espectro de FTIR do HDL-CoAl (Figura 4.2) revelou bandas de absorção características de materiais do tipo hidrotalcita, fornecendo informações complementares sobre os grupos funcionais presentes e confirmando a estrutura lamelar. A região espectral entre 3504 e 3118 cm^{-1} apresentou banda larga e intensa atribuída aos estiramentos vibracionais de grupos hidroxila ($\nu\text{O-H}$) presentes tanto nas lamelas do tipo brucita quanto em moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar e adsorvidas na superfície externa das partículas. A largura e intensidade desta banda refletem a diversidade de ambientes químicos dos grupos hidroxila e a presença de extensas redes de ligações de hidrogênio entre as lamelas e as moléculas de água, característica típica de estruturas lamelares hidratadas (Phan et al., 2024). A banda observada em 1628 cm^{-1} foi atribuída à vibração de deformação angular ($\delta\text{O-H}$) de moléculas de água interlamelar, confirmando a presença de água estruturalmente coordenada no domínio interlamelar (Jin et al., 2022).

A banda intensa e bem definida em 1374 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento assimétrico (ν_3) de ânions nitrato (NO_3^-) intercalados no espaço interlamelar, confirmando que o processo de síntese resultou na intercalação bem-sucedida desses ânions, provenientes dos precursores de nitrato de cobalto e alumínio utilizados, onde a geometria planar do ânion (simetria D_{3h}) e as interações com as lamelas positivamente carregadas resultam em modos vibracionais característicos (Patil et al., 2020). As bandas observadas em 2414 e 2166 cm^{-1} , de intensidade relativamente baixa, podem ser associadas ao CO_2 atmosférico. A região de baixa frequência do espectro, entre 400 e 900 cm^{-1} , apresentou bandas características em 814 e 661 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos vibracionais de ligações metal-oxigênio ($\nu\text{M-O}$) correspondentes às ligações Co-O e Al-O nas lamelas do tipo brucita. A posição destas bandas é consistente com a coordenação octaédrica dos cátions Co^{2+} e Al^{3+} por grupos hidroxila, configuração característica da estrutura brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) modificada pela substituição isomórfica (LIMAU JADAM et al., 2022).

Figura 4.2: Espectros FTIR do HDL CoAl

Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

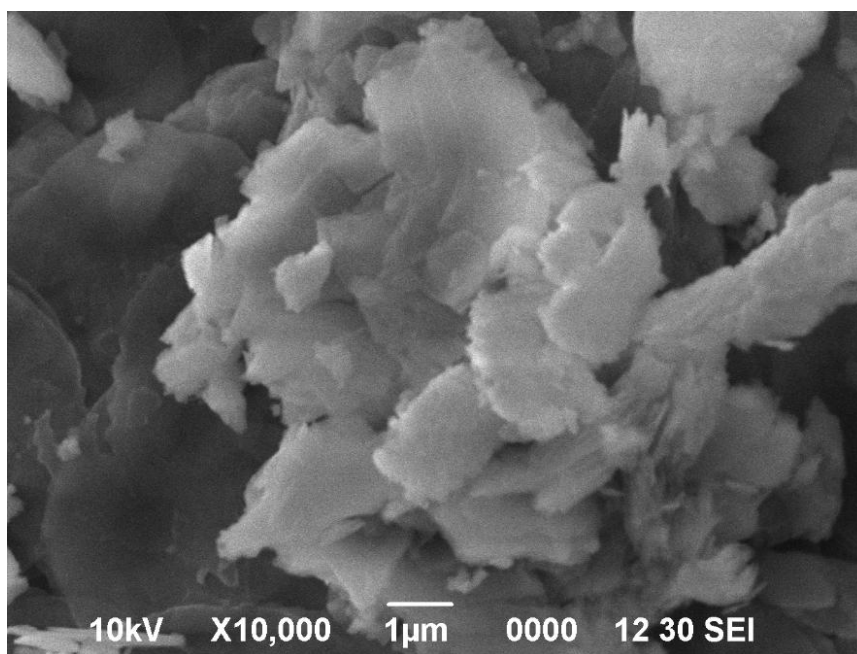
4.3. Análise Morfológica por Eletrônica de Varredura - MEV

A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura revelou que o HDL-CoAl sintetizado apresenta morfologia predominantemente lamelar, característica típica de hidróxidos duplos lamelares bem cristalizados (Figura 4.3). As micrografias obtidas mostram partículas constituídas por placas finas com bordas irregulares, consistente com o crescimento bidimensional preferencial característico de estruturas lamelares, onde o crescimento cristalino ocorre predominantemente nas direções paralelas às lamelas, resultando em partículas com elevada razão de aspecto (dimensão lateral/espessura).

Observou-se tendência pronunciada de agregação das placas lamelares através de empilhamento desordenado, formando arranjos do tipo casca, fenômeno amplamente reportado na literatura e atribuído às fortes interações eletrostáticas entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares, bem como a ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila de lamelas adjacentes (Rathee et al., 2019). Esta agregação parcial pode resultar na formação de uma estrutura porosa secundária constituída por espaços interparticulares (mesoporos) entre as placas empilhadas,

contribuindo para o aumento da área superficial acessível e para a criação de caminhos preferenciais para difusão de moléculas de adsorbato durante o processo de adsorção. A presença desses poros interparticulares é particularmente benéfica para aplicações adsorptivas e catalíticas, pois facilita o transporte de massa desde a solução até os sítios ativos localizados tanto na superfície externa quanto no espaço interlamelar, minimizando limitações difusionais que poderiam comprometer a cinética de adsorção (Arumugam et al., 2025)..

Figura 4.3: Imagem do MEV do material HDL CoAl



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

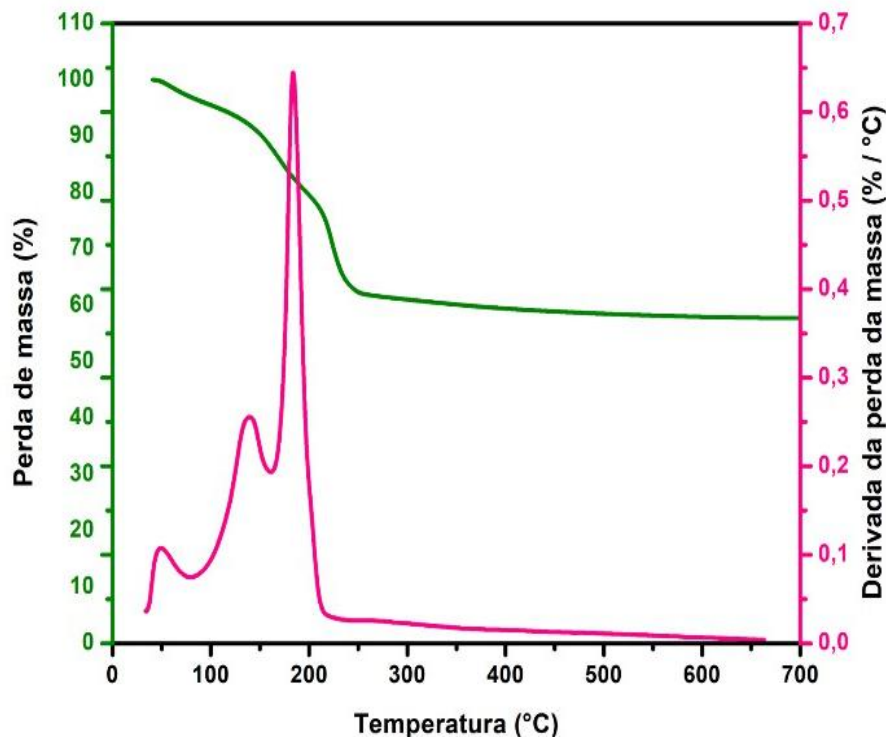
4.4. Análise termogravimétrica – TGA / DTG

A estabilidade térmica e as transformações de fase do HDL-CoAl em função da temperatura foram investigadas através de análise termogravimétrica acoplada à termogravimetria derivada (TGA/DTG). As curvas obtidas (Figura 4.4) revelaram três eventos principais de perda de massa, cada um correspondendo a processos térmicos distintos associados à estrutura lamelar hidratada. O primeiro evento, observado na faixa de temperatura entre 25 e 150°C, corresponde à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície externa das partículas e de moléculas de água fracamente ligadas no espaço interlamelar. A perda de massa nesta etapa, tipicamente entre 5 e 10%, é atribuída à desidratação superficial e parcial do domínio interlamelar, processo endotérmico de baixa energia

de ativação. Este comportamento é característico de HDLs e reflete a natureza hidrofílica da superfície lamelar e a presença de moléculas de água estruturalmente coordenadas aos ânions interlamelares e às lamelas hidroxiladas (Rath et al., 2025).

O segundo evento térmico, ocorrendo entre 150 e 250°C, é associado à desidroxilação parcial das lamelas do tipo brucita, processo que envolve a condensação de grupos hidroxila adjacentes com eliminação de moléculas de água e início da transformação da estrutura lamelar em óxidos mistos. Este processo pode ser representado esquematicamente como $2(M-OH) \rightarrow M-O-M + H_2O$, onde M representa os cátions metálicos Co^{2+} e Al^{3+} . A perda de massa nesta região, tipicamente entre 10 e 15%, reflete a decomposição térmica inicial da estrutura lamelar, com colapso parcial do espaçamento interlamelar (SARKAR et al., 2025). O terceiro e mais pronunciado evento de perda de massa, observado entre 250 e 450°C, corresponde à desidroxilação completa das lamelas e à decomposição dos ânions nitrato intercalados, com formação de óxidos mistos de cobalto e alumínio (espinélio $CoAl_2O_4$ e/ou mistura de Co_3O_4 e Al_2O_3). A decomposição térmica dos ânions nitrato ocorre através de reações de oxi-redução envolvendo os cátions metálicos, liberando gases NO_x (CAVANI *et al.*, 1991). A perda de massa total acumulada até 500°C tipicamente atinge 35-45%, valor consistente com a composição teórica esperada para HDL-CoAl intercalado com nitrato e hidratado.

A análise termogravimétrica confirma que o HDL-CoAl sintetizado apresenta boa estabilidade térmica até aproximadamente 250°C, temperatura acima da qual ocorre decomposição estrutural significativa. Esta estabilidade térmica é adequada para aplicações em processos de adsorção operando em temperatura ambiente ou moderadamente elevada (até 60-80°C), como típico em tratamento de efluentes industriais. Adicionalmente, os resultados de TGA/DTG fornecem informações fundamentais para o desenvolvimento de estratégias de regeneração térmica do adsorvente saturado, indicando que tratamentos térmicos brandos (< 200°C) podem ser empregados para remover água adsorvida e moléculas orgânicas retidas sem destruição completa da estrutura lamelar, enquanto calcinações a temperaturas superiores a 400°C resultam em formação de óxidos mistos que podem apresentar propriedades catalíticas diferenciadas, conforme a propriedade de memória estrutural característica dos HDLs) (FARHAN et al., 2024).

Figura 4.4: Curva de TGA e DTG do material sintetizado HDL CoAl

Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

4.5. Determinação do Ponto de Carga Zero – pH_{pcz}

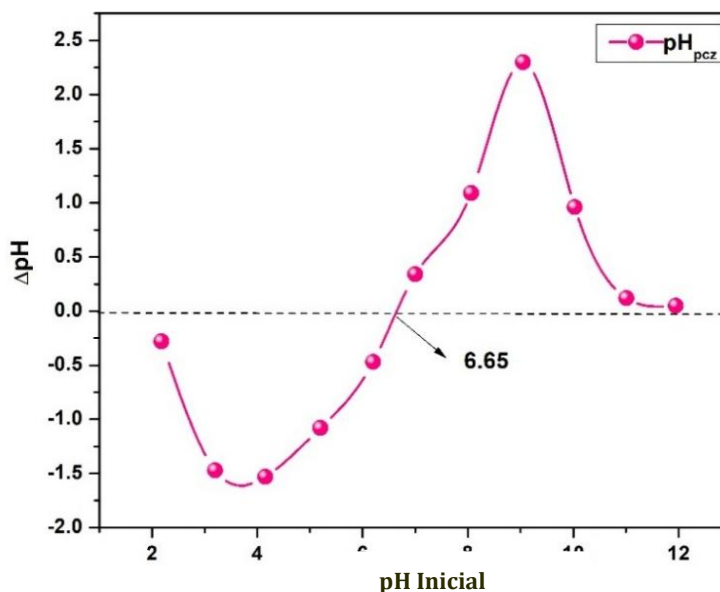
O ponto de carga zero (pH_{pcz}), parâmetro que define o valor de pH onde a carga superficial líquida do adsorvente é nula, foi determinado por meio do método de deriva de pH. A curva de ΔpH versus pH_i (Figura 4.5) apresentou intercepto com o eixo $\Delta\text{pH} = 0$ em $\text{pH} = 6,65$, indicando que este é o pH_{pcz} do HDL-CoAl sintetizado. Este valor é consistente com pH_{pcz} típicos reportados na literatura para HDLs de CoAl, que geralmente situam-se na faixa de pH 6,0 a 8,0, dependendo da razão molar $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, do método de síntese e dos ânions intercalados (GOH et al., 2008).

Esta análise de pH_{pcz} é fundamental para a compreensão do comportamento eletrostático superficial do HDL-CoAl em função do pH e para a predição das interações predominantes com moléculas de naproxeno em diferentes condições de pH. Em valores de pH inferiores ao PHPZC ($\text{pH} < 6,65$), a superfície do material apresenta carga líquida positiva devido ao excesso de grupos hidroxila protonado (M-OH_2^+), favorecendo interações eletrostáticas atrativas com espécies

aniônicas em solução. Logo, em valores de pH superiores ao pH_{pcz} (pH > 6,65), a superfície torna-se progressivamente carregada negativamente devido à desprotonação de grupos hidroxila superficiais (M–O⁻), desfavorecendo interações eletrostáticas com ânions por repulsão coulômbica.

Considerando que o naproxeno apresenta caráter ácido fraco com pK_a (4,15), em pH superior a 5-6 o fármaco encontra-se predominantemente na forma aniônica desprotonada (nap⁻). A proximidade entre o pK_a do naproxeno (4,15) e o pH_{pcz} do HDL-CoAl (6,65) com intervalo de pH (aproximadamente pH 5-7) onde ambas as espécies de superfície positivamente carregada e naproxeno aniônico coexistem, permitindo interações eletrostáticas favoráveis que contribuem com relevância para o processo adsortivo. Esta informação é crucial para a interpretação dos resultados de adsorção em função do pH.

Figura 4.5: Curva do pH_{pcz} obtida a partir da relação entre pH final e pH inicial para o HDL-CoAl.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

4.6. Experimentos de Adsorção

A varredura espectral de soluções de naproxeno na região de 200 a 400 nm revelou absorção máxima característica em $\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$, consistente com transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ do

sistema aromático conjugado do núcleo naftaleno (RAHMAN *et al.*, 2021). Uma curva de calibração foi construída por meio da medida de absorvância em 271 nm de soluções padrão de naproxeno em concentrações conhecidas variando de 20 a 100 mg/L. A regressão linear dos dados de absorvância versus concentração resultou em excelente linearidade ($R^2 = 0,998$), confirmando a validade da lei de Beer-Lambert na faixa de concentrações de interesse e a confiabilidade do método espectrofotométrico para quantificação de naproxeno nas amostras provenientes dos experimentos de adsorção (SILVA *et al.*, 2020).

4.6.1. Efeito do Tempo de Contato e Modelagem Cinética

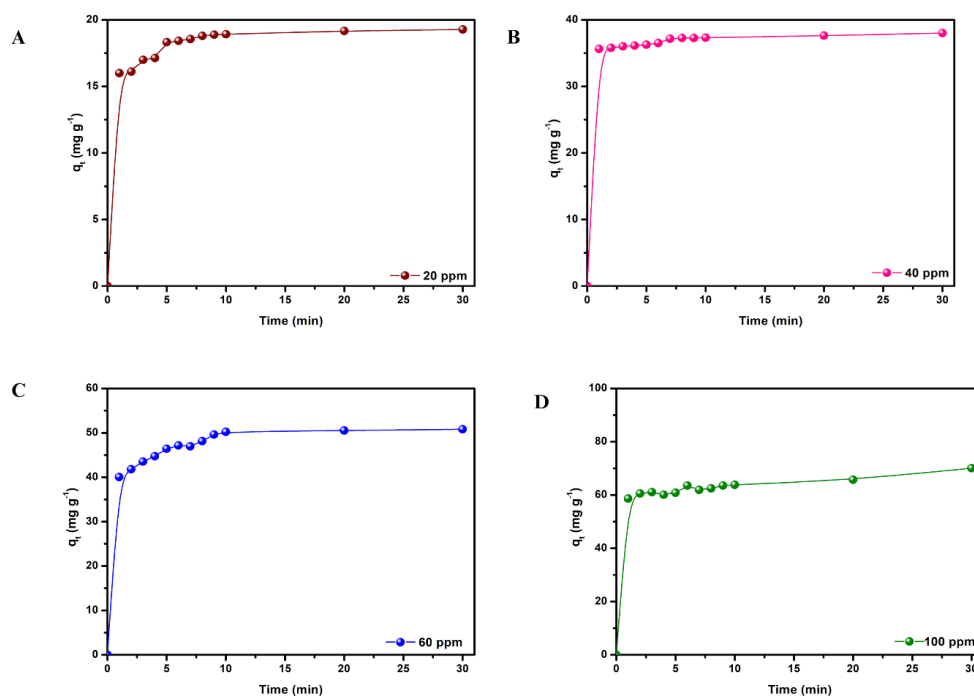
A influência do tempo de contato sobre a adsorção de naproxeno pelo HDL-CoAl foi investigada sistematicamente em concentrações iniciais variando de 20 a 100 mg/L (Figura 4.6). Para todas as concentrações avaliadas, observou-se perfil cinético característico constituído por duas fases distintas, tais como, uma fase inicial rápida onde a maior fração da remoção ocorre nos primeiros 1-5 minutos de contato, seguida por fase mais lenta de aproximação gradual ao equilíbrio que se estende por 10-30 minutos adicionais. Este comportamento bifásico é típico de processos de adsorção em materiais porosos lamelares e pode ser interpretado considerando-se as diferentes etapas de transferência de massa envolvidas (ZUBAIR *et al.*, 2017).

Entre as concentrações avaliadas, a concentração de 40 mg/L foi selecionada como condição de referência para modelagem cinética detalhada, pois apresentou perfil cinético bem definido com equilíbrio claramente estabelecido, ausência de saturação superficial prematura observada em concentrações mais elevadas, e razão adequada entre massa de adsorvente e quantidade de soluto que permite ajuste aos modelos cinéticos. Esta estratégia de seleção é consistente com protocolos reportados em estudos envolvendo HDLs aplicados à remoção de compostos farmacêuticos e poluentes orgânicos aromáticos (ZUBAIR *et al.*, 2017). Na fase inicial rápida, a adsorção é determinada pela transferência de massa externa, o que pode ocorrer uma difusão das moléculas de naproxeno por meio da camada limite líquida que circunda as partículas de adsorvente e pela adsorção superficial nos sítios externos prontamente acessíveis. A elevada velocidade inicial resulta da grande disponibilidade de sítios de adsorção livres e do elevado gradiente de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, condições que maximizam a força motriz para o processo adsortivo.

Na fase lenta subsequente, à medida que os sítios superficiais externos se tornam progressivamente saturados, a adsorção passa a ser controlada por processos difusionais mais lentos, incluindo difusão intrapartícula através dos mesoporos interparticulares e eventual difusão no espaço interlamelar, processos caracterizados por resistências à transferência de massa mais elevadas devido a restrições geométricas e interações com as paredes dos poros (ZUBAIR et al., 2017). O perfil cinético detalhado obtido em 40 mg/L revelou adsorção extremamente rápida nos primeiros 10 minutos, onde aproximadamente 90% da capacidade de adsorção no equilíbrio é atingida, atribuída à interação direta entre moléculas de naproxeno e grupos hidroxila superficiais das lamelas do HDL-CoAl.

Subsequentemente, o processo torna-se controlado por difusão, indicando migração das moléculas para domínios interlamelares parcialmente hidratados e regiões microporosas menos acessíveis. O equilíbrio adsorptivo foi estabelecido entre 30 minutos, com capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de aproximadamente 37,5 mg/g, valor consistente com dados reportados para HDLs contendo metais de transição empregados na remoção de anti-inflamatórios e contaminantes aromáticos (Gabriel et al., 2024).

Figura 4.6: Cinética de adsorção do naproxeno no HDL-CoAl em diferentes concentrações iniciais do soluto: (a) 20 ppm, (b) 40 ppm, (c) 60 ppm e (d) 100 ppm.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

Para elucidar os mecanismos cinéticos que determinam a adsorção de naproxeno em HDL-CoAl, os dados experimentais foram ajustados a quatro modelos matemáticos clássicos, tais como, pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), difusão intrapartícula de Weber-Morris, e Elovich. Os parâmetros cinéticos obtidos, juntamente com os coeficientes de determinação (R^2) e somas dos quadrados dos erros (SSE), são apresentados na Tabela 3.

Tabela 4.1: Equações dos modelos cinéticos e parâmetros utilizados para modelar a adsorção do naproxeno.

Modelo Cinético		Parâmetros	R^2	SSE
PFO		$q_e = 2.673 \text{ mg g}^{-1}$	0.8937	0.941
		$k_1 = 0.1016 \text{ min}^{-1}$		
PSO		$q_e = 38.09 \text{ mg g}^{-1}$	0.9999	5.09×10^{-5}
		$k_2 = 0.1346 \text{ g mg min}^{-1}$		
Elovich		$\beta = 1.2861 \text{ mg g}^{-1}$	0.8581	0.9651
		$\alpha = 4.78 \times 10^{19} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$		
Weber-Morris	Segmento I	$c = 35.17 \text{ mg g}^{-1}$	0.9677	9.88×10^{-2}
		$k_{id} = 0.4519 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$		
	Segmento II	$c = 36.50 \text{ mg g}^{-1}$	0.8712	5.99×10^{-2}
		$k_{id} = 0.2528 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$		

O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou ajuste moderado ($R^2 = 0,8937$), com desvios na região de aproximação ao equilíbrio. Adicionalmente, o valor calculado de q_e (2,673 mg/g) foi inferior ao valor experimental (37,5 mg/g), indicando que este modelo não descreve adequadamente o mecanismo total de adsorção, embora possa representar parcialmente a etapa inicial rápida do processo. A inadequação do modelo PFO tem sido frequentemente reportada para adsorção de fármacos em HDLs e óxidos lamelares, sendo geralmente associada a sistemas onde a etapa limitante não é simplesmente proporcional à concentração de sítios livres (Corrêa et al., 2025). Em contraste, o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu ajuste excepcional aos dados experimentais ($R^2 = 0,9999$), com valor teórico de q_e (38,09 mg/g) praticamente similares ao experimental (37,5 mg/g).

O excelente ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem indica que a cinética global é controlada por interações específicas entre adsorbato e superfície do adsorvente. No entanto, é

importante destacar que o ajuste ao modelo PSO não constitui evidência direta de quimissorção, uma vez que este modelo também pode descrever processos controlados por difusão ou adsorção física em superfícies heterogêneas. Em sistemas baseados em hidróxidos duplos lamelares, diversos estudos mostram que, mesmo quando o PSO descreve adequadamente os dados cinéticos, o processo envolve mecanismos multietapas, incluindo difusão intrapartícula, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio.

A velocidade inicial de adsorção (h), calculada como $h = k_2 q_e^2$, resultou em valor elevado de $0.1346 \text{ g mg min}^{-1}$, confirmando a cinética rápida observada experimentalmente nos estágios iniciais do processo. Esta velocidade inicial elevada é particularmente favorável para aplicações práticas em tratamento de efluentes, pois permite operação com tempos de residência hidráulica reduzidos. O modelo de Elovich resultou em ajuste moderado ($R^2 = 0,8581$), sugerindo heterogeneidade superficial significativa, característica típica de HDLs onde coexistem sítios com diferentes energias de adsorção (superfície externa, bordas lamelares, espaço interlamelar). O valor extremamente elevado do parâmetro α reflete a velocidade inicial de adsorção muito alta observada experimentalmente, enquanto o parâmetro β relaciona-se à extensão da cobertura superficial.

A aplicabilidade parcial do modelo de Elovich é consistente com observações para HDLs modificados e intercalados, onde a heterogeneidade energética superficial (Kiralj et al., 2021). A análise utilizando o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris resultou em gráfico multilinear com dois segmentos bem definidos (Figura 4.7). O Segmento I, correspondente aos primeiros minutos de contato, apresenta coeficiente angular elevado ($k_d = 0,4519 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$) e intercepto alto ($C = 35,17 \text{ mg/g}$), indicando que esta fase é dominada por difusão através da camada limite externa (transferência de massa externa) combinada com rápida adsorção superficial, desempenhando papel relevante na etapa inicial do processo. Esse comportamento é típico de sistemas lamelares agregados, nos quais a adsorção ocorre predominantemente em superfícies externas e regiões interparticulares, antes de eventuais processos de difusão em regiões internas. O Segmento II, correspondente aos estágios mais avançados, apresenta coeficiente angular menor ($k_d = 0,2528 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$), refletindo difusão intrapartícula mais lenta com mesoporos e eventual penetração no espaço interlamelar. Crucialmente, nenhuma das regressões lineares intercepta a origem ($C \neq 0$), indicando que a difusão intrapartícula não

constitui a única etapa limitante da velocidade total, mas que múltiplas resistências à transferência de massa (externa, intrapartícula, interlamelar) ocorrem simultaneamente no comportamento amplamente reportado para HDLs e materiais lamelares (Seo et al., 2016).

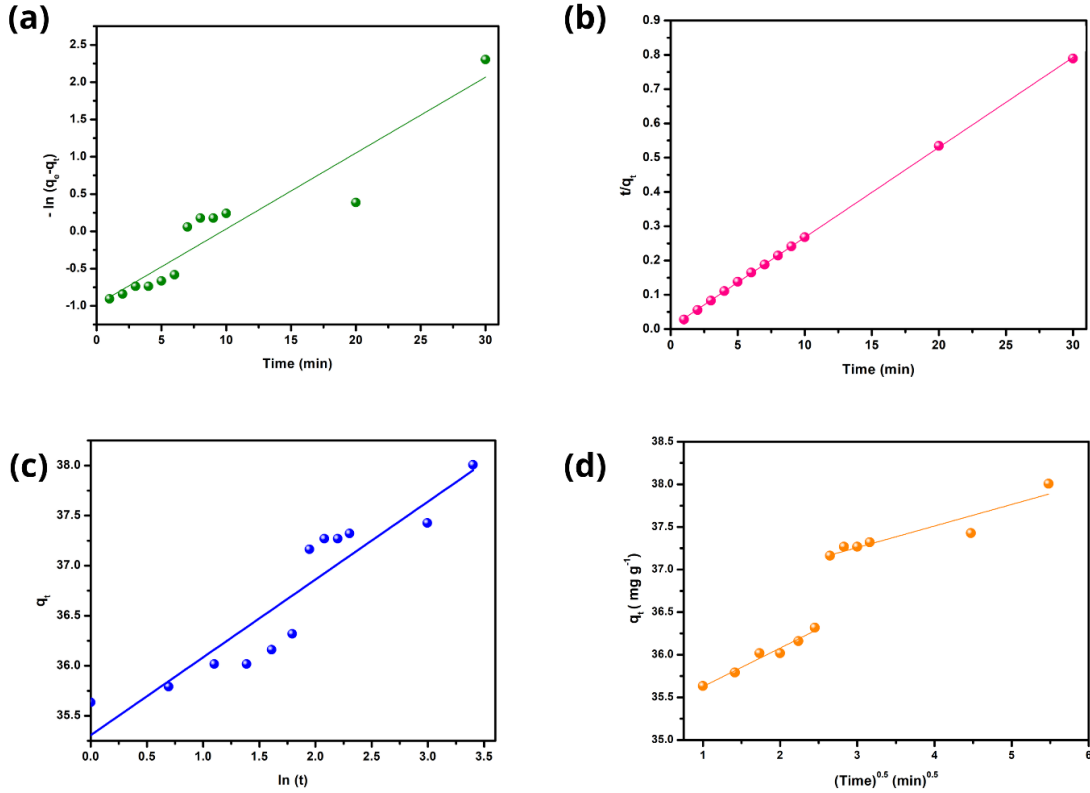


Figura 4.7: Modelos cinéticos linearizados aplicados à adsorção de naproxeno em HDL-CoAl.

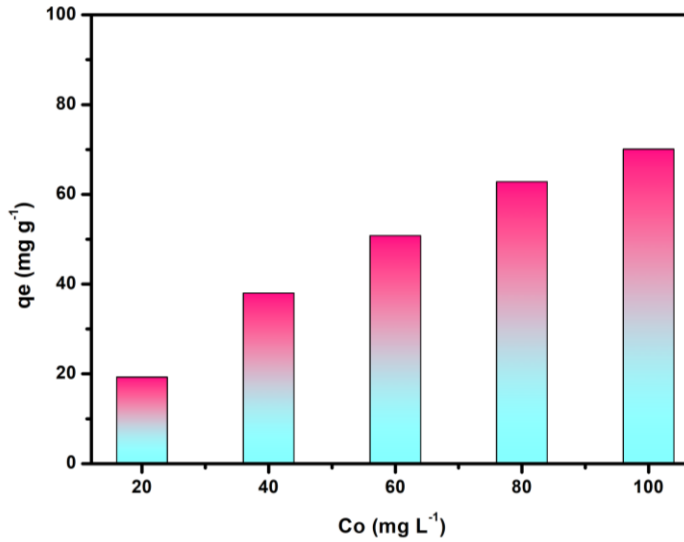
Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

A análise de resíduos (diferenças entre valores experimentais e teóricos) confirmou que o modelo PSO apresenta distribuição aleatória e homogênea de resíduos em torno de zero, validando sua robustez estatística. Os demais modelos exibiram desvios sistemáticos, indicando menor capacidade teórica. A análise complementar usando formas não-lineares dos modelos produziu parâmetros consistentes com as versões linearizadas, reforçando a confiabilidade dos ajustes.

4.6.2. Efeito da Concentração Inicial e Modelagem Isotérmica

A influência da concentração inicial de naproxeno sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio foi investigada na faixa de 20 a 100 mg/L, mantendo-se constantes os demais parâmetros experimentais (dosagem de adsorvente, pH 7, temperatura 25°C, tempo de contato 30 min). Conforme apresentado na Figura 10, a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) aumentou progressivamente com a concentração inicial, variando de 19,27 mg/g em 20 mg/L até 70,07 mg/g em 100 mg/L. Este comportamento é consistente com o aumento do gradiente de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, que constitui a força motriz para o processo de transferência de massa e adsorção (*WASILEWSKA et al., 2024*). Em baixas concentrações iniciais, os sítios de adsorção de alta energia (grupos hidroxila superficiais ativos, centros metálicos coordenativamente insaturados nas bordas lamelares) são preferencialmente ocupados, resultando em elevada afinidade inicial, mas capacidade de adsorção limitada pela disponibilidade total de moléculas de adsorbato. À medida que a concentração inicial aumenta, sítios de energia progressivamente menor (regiões interlamelares menos acessíveis, sítios com impedimento estérico) tornam-se gradualmente ocupados, resultando no aumento contínuo da capacidade de adsorção observado experimentalmente. Este padrão é típico de sistemas adsorventes heterogêneos, onde existe distribuição de energias de adsorção (*Sikri et al., 2025*). Assim, a capacidade máxima de adsorção observada neste estudo é comparável àquela reportada para outros HDLs aplicados à remoção de anti-inflamatórios não esteroidais, que tipicamente variam entre 20 e 80 mg g⁻¹, dependendo da composição metálica e das condições experimentais. Em comparação com adsorventes convencionais, como carvões ativados e sílicas modificadas, os valores obtidos situam-se em faixa competitiva, destacando o potencial do HDL-CoAl como material alternativo para remoção de fármacos

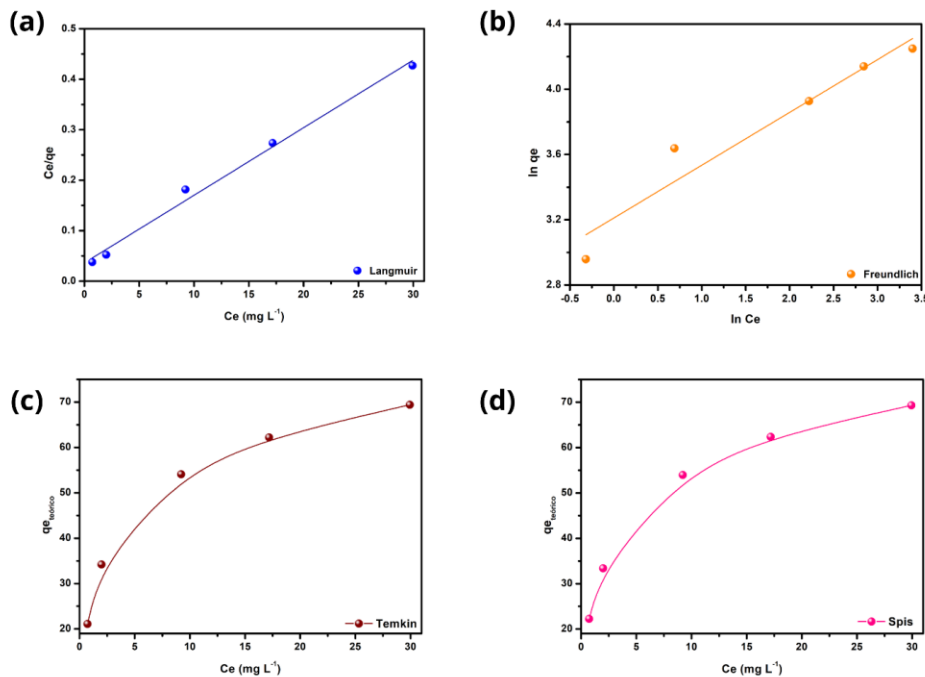
Figura 4.8: Influência da concentração inicial (20, 40, 60, 80 e 100 ppm) na capacidade de adsorção do naproxeno pelo HDL-CoAl



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips (Figura 4.9; Tabela 4.2). Os modelos foram selecionados por fornecerem informações complementares sobre homogeneidade/heterogeneidade superficial, capacidade máxima de adsorção, afinidade adsorvente-adsorbato e interações laterais.

Figura 4.9: Isoterma de adsorção do naproxeno em HDL CoAl a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin e c) Sips.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

O modelo de Langmuir, baseado nas suposições de adsorção em monocamada sobre superfície homogênea com sítios energeticamente equivalentes, forneceu ajuste satisfatório ($R^2 = 0,9823$), descrevendo adequadamente a adsorção em sítios de afinidade. A capacidade máxima de adsorção em monocamada ($q_{max} = 76,09$ mg/g) é comparável a valores reportados para HDLs de CoAl e MgAl na remoção de ibuprofeno (55-85 mg/g) e diclofenaco (60-95 mg/g), confirmando o potencial do material sintetizado (Feng et al., 2021). O parâmetro de separação RL, variando de 0,044 a 0,188 ($0 < RL < 1$), confirma que a adsorção é favorável em toda a faixa de concentrações investigada. O modelo de Freundlich resultou em $R^2 = 0,9756$ e parâmetro $1/n = 0,324$ ($n = 3,09$), indicando heterogeneidade superficial moderada e adsorção favorável. Valores de $n > 1$ são característicos de isotermas favoráveis onde a adsorção é preferencial em baixas concentrações, comportamento esperado para superfícies heterogêneas com distribuição de energias. A constante $KF = 24,80$ reflete capacidade adsorptiva elevada. O modelo de Temkin ($R^2 = 0,9688$) sugere diminuição gradual da energia de adsorção com o aumento superficial, refletindo ocupação progressiva de sítios de energia decrescente. A constante $B = 13,0$ J/mol, relacionada ao calor médio de adsorção, indica interações de força moderada, consistentes com quimissorção envolvendo ligações de hidrogênio fortes e complexação superficial (ZUBAIR e JARRAH e colab., 2017). O modelo de Sips apresentou desempenho superior ($R^2 = 0,9987$, $SSE = 0,876$), fornecendo a melhor descrição global do comportamento de equilíbrio. A capacidade máxima $q_s = 75,93$ mg/g é praticamente idêntica ao valor de Langmuir, enquanto o parâmetro de heterogeneidade $n_s = 0,827$ (< 1) indica desvio moderado do comportamento de Langmuir, confirmando heterogeneidade energética superficial. O modelo de Sips combina características de Langmuir (comportamento em altas concentrações) e Freundlich (baixas concentrações), sendo particularmente adequado para sistemas heterogêneos como HDLs (JEPPU et al., 2012; Pereira et al., 2023).

4.6.3. Efeito do pH sobre a eficiência de adsorção

O efeito do pH na remoção de naproxeno pelo HDL-CoAl foi investigado na faixa de 3 a 11, conforme apresentado na Figura 4.10. A eficiência de remoção ($R\%$) demonstrou dependência significativa do pH, refletindo alterações concomitantes na especiação do fármaco e nas

propriedades de superfície do adsorvente, fenômeno amplamente reportado em sistemas envolvendo hidróxidos duplos lamelares (ZHANG et al., 2021; SILVA et al., 2023).

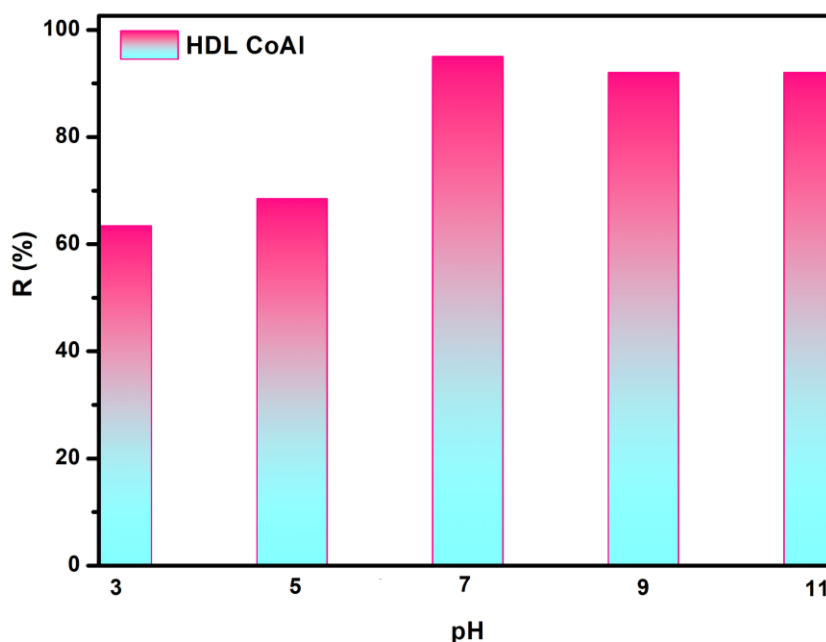
Em condições ácidas (pH 3 e 5), observaram-se eficiências moderadas de remoção (60-70%). Este comportamento pode ser atribuído a múltiplos fatores, tais como, a elevada concentração de íons H^+ promove competição pelos sítios ativos do HDL-CoAl (LI et al., 2022), nesta faixa de pH que é inferior ao pK_a do naproxeno (4,15), o fármaco encontra-se predominantemente na forma molecular neutra, reduzindo interações eletrostáticas favoráveis (GONÇALVES et al., 2020) e a protonação excessiva da superfície pode comprometer a acessibilidade aos sítios de adsorção (WANG et al., 2023). Adicionalmente, em pH extremamente ácido, pode ocorrer dissolução parcial das lamelas de HDL, com liberação de íons metálicos e consequente redução da capacidade adsortiva (KUMAR et al., 2024).

O desempenho adsortivo máximo foi obtido em pH 7, com eficiência de remoção próxima a 95%, caracterizando esta condição como ótima para o sistema estudado. Este resultado está diretamente relacionado ao pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) do HDL-CoAl, determinado em 6,65. Nas proximidades do pH_{pcz} , o material apresenta máxima estabilidade coloidal e mínima dissolução das lamelas, preservando sua integridade estrutural (SANTOS et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2024). Nesta condição, embora o naproxeno esteja majoritariamente desprotonado (forma aniônica), a superfície do adsorvente mantém sítios com cargas variadas, permitindo interações múltiplas ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila das lamelas e grupos carboxílicos do naproxeno, complexação superficial envolvendo os centros metálicos (Co^{2+} e Al^{3+}), e interações hidrofóbicas com a região aromática da molécula (ZHAO et al., 2023; FERREIRA et al., 2025). A combinação destes mecanismos resulta em elevada eficiência de remoção mesmo sob condições de repulsão eletrostática reduzida.

Em meio alcalino (pH 9 e 11), embora os valores de remoção permaneçam elevados (>90%), observou-se ligeira redução comparativamente ao pH 7. Este comportamento pode ser associado a diversos fenômenos como aumento da densidade de carga negativa na superfície do HDL, intensificando repulsões eletrostáticas com o naproxeno aniônico (CHEN et al., 2021), assim como, maior expansão interlamelar devido à hidratação excessiva, que pode dificultar o acesso das moléculas aos sítios de intercalação (ROCHA et al., 2023), possível competição com íons hidroxila pelos sítios de troca aniônica (LIU et al., 2024); e modificações estruturais nas lamelas sob

condições fortemente alcalinas, que podem afetar a estabilidade do material em longo prazo (MARTINEZ et al., 2022). Além disso, valores de pH extremamente alcalinos são raramente encontrados em efluentes reais, limitando a relevância ambiental destas condições operacionais. Portanto, o pH 7 foi selecionado como condição ótima para os ensaios subsequentes, pois além de proporcionar a máxima eficiência de remoção de naproxeno (95%), garantindo a estabilidade estrutural do HDL-CoAl e representando condições próximas às encontradas em sistemas aquáticos naturais e em efluentes de estações de tratamento (pH 6,5-8,5), favorecendo a aplicabilidade prática do sistema (AHMED et al., 2023; COSTA et al., 2025).

Figura 4.10: Estudo do pH e a eficiência de adsorção do naproxeno utilizando HDL-CoAl

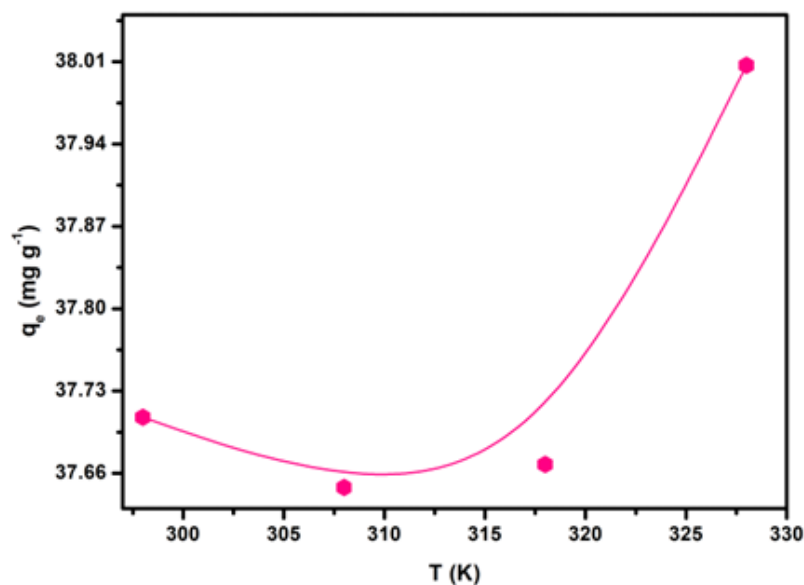


Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

4.6.7. Efeito da Temperatura e Determinação da Energia de Ativação

A influência da temperatura sobre a cinética e o equilíbrio de adsorção de naproxeno foi investigada na faixa de 25 a 55°C (298 a 353 K), fornecendo informações sobre a natureza energética e mecânica do processo (Figura 4.11).

Figura 4.11: Influência da temperatura na capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) do naproxeno em HDL-CoAL

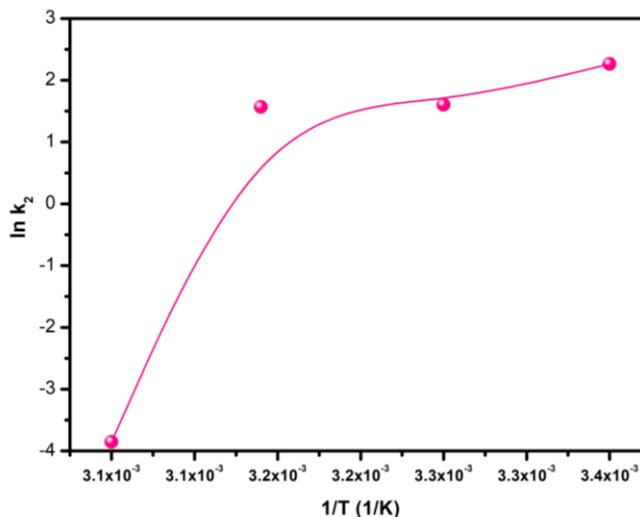


Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

Em temperaturas mais baixas (25-45°C, 298-318 K), a capacidade de adsorção permaneceu praticamente constante q_e (37,6-37,7 mg/g), indicando que, neste período térmico, o sistema reage em equilíbrio estrutural estável onde fenômenos difusionais e de transferência de massa externa não são significativamente afetados pela energia térmica disponível. Este comportamento é consistente com a interpretação de que a adsorção é fortemente controlada por interações específicas de natureza química (complexação Co^{2+} -carboxilato, ligações H, interações π - π), que apresentam comportamento relativamente estável e não sofrem alterações diante de pequenas variações térmicas (Anbarasan et al., 2005). Em 55°C (328 K), observou-se aumento moderado, mas estatisticamente significativo da capacidade de adsorção q_e (38,0 mg/g), sugerindo que temperaturas mais elevadas favorecem uma maior energia cinética das moléculas de naproxeno em solução que facilita as barreiras energéticas para acesso a sítios menos disponíveis ou energeticamente menos favoráveis. Pode ocorrer também, a promoção da expansão térmica do espaçamento interlamelar e maior flexibilidade estrutural das lamelas, facilitando penetração de moléculas no domínio interlamelar (Anbarasan et al., 2005). E até então, a maior polarização de grupos hidroxila em temperaturas elevadas pode intensificar ligações de hidrogênio específicas.

As constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) determinadas em diferentes temperaturas foram utilizadas para construir o gráfico de Arrhenius ($\ln k_2$ versus $1/T$) visando calcular a energia de ativação aparente (E_a) do processo adsorptivo (Figura 4.12).

Figura 4.12: Gráfico de Arrhenius para a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) durante a adsorção do naproxeno.



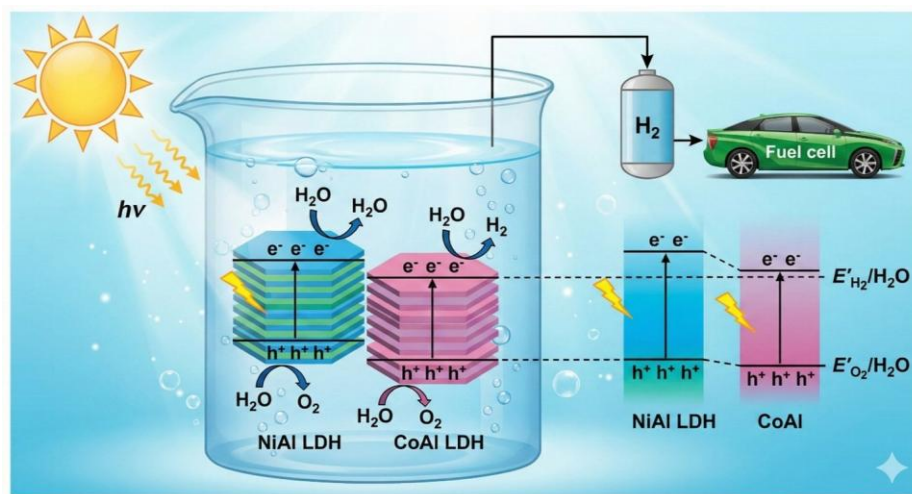
Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

O gráfico de Arrhenius, não apresentou linearidade, indicando a ausência de energia de ativação única e bem definida. Esta não-linearidade é altamente informativa e reforça que a adsorção de naproxeno em HDL-CoAl não segue cinética simples e dominada exclusivamente por etapa elementar de interação química com sítios metálicos, mas sim por conjunto de mecanismos que variam em importância relativa com a temperatura.

A coexistência de fenômenos como a difusão inicial na interface sólido-líquido, rearranjos estruturais interlamelares, complexação do carboxilato Co^{2+} , a troca aniônica facilitada por NO_3^- interlamelar e a formação de ligações de hidrogênio, contribuem para que diferentes etapas se tornem determinantes em distintas faixas de temperatura, resultando no desvio do comportamento típico de Arrhenius. Este fenômeno tem sido reportado para sistemas de adsorção complexos envolvendo múltiplos mecanismos simultâneos. A ausência de linearidade de Arrhenius fornece evidência cinética complementar aos resultados de equilíbrio, confirmando que o processo são múltiplas etapas. Portanto, há contribuição positiva da elevação térmica na ativação de mecanismos

secundários, consistente com a natureza complexa e multifuncional do HDL-CoAl como adsorvente de compostos orgânicos ionizáveis (YADAV et al., 2022).

Com base na análise conjunta dos dados de pH_{pcz}, cinética e difusão intrapartícula, o mecanismo de adsorção do naproxeno em HDL-CoAl pode ser descrito como processo multietapas. Inicialmente, ocorre adsorção rápida em sítios superficiais externos por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Em seguida, o processo passa a ser controlado por difusão intrapartícula em poros interparticulares e, possivelmente, por intercalação parcial em regiões interlamelares hidratadas. Esse comportamento é consistente com o perfil cinético bifásico e com os parâmetros obtidos no modelo de Weber-Morris.



CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

5. Resultados e Discussão: Avaliação do desempenho fotocatalítico dos hidróxidos duplos lamelares bimetálicos (NiAl e CoAl) na produção de hidrogênio por *water splitting*

5.1. Caracterização dos materiais: Análise de DRX

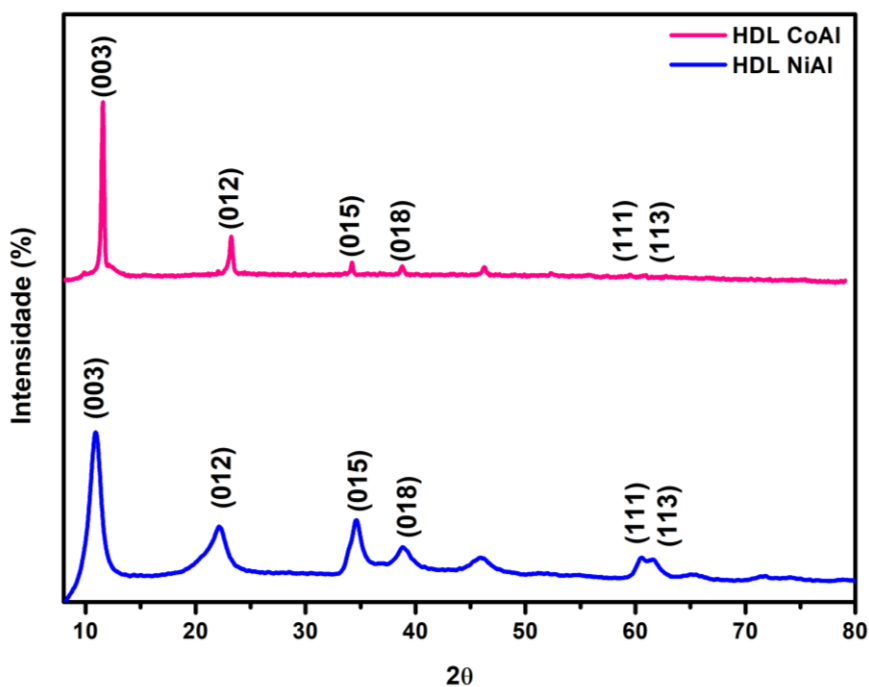
Os difratogramas de raios X dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de CoAl e NiAl intercalados com ânions nitrato (NO_3^-), obtidos via síntese hidrotérmica, estão apresentados na Figura 5.1. Os padrões de difração revelam reflexões características indexadas aos planos (003), (006), (012), (015), (018), (111) e (113), confirmando a formação da fase hidrotalcita típica de HDLs, em concordância com as fichas cristalográficas JCPDS 51-0045 e 15-0087. A presença desses picos bem definidos e de alta intensidade confirma a cristalinidade dos materiais e o ordenamento lamelar característico da estrutura tipo brucita (DUDDI et al., 2025; JING et al., 2019).

Para o HDL CoAl, a reflexão basal (003) foi observada em 2θ ($11,57^\circ$), correspondendo a um espaçamento interlamelar (d_{003}) de aproximadamente 0,80 nm, enquanto o reflexo (006) em 2θ ($23,22^\circ$) corresponde a d (0,37) nm. Esses valores são consistentes com dados reportados na literatura para HDLs de CoAl intercalados com nitrato, indicando empilhamento regular das lamelas e intercalação homogênea dos ânions no domínio interlamelar (MACEDO et al., 2020). O HDL NiAl apresentou o reflexo (003) em 2θ ($11,05^\circ$), resultando em um espaçamento interlamelar ligeiramente maior (d_{003} 0,76 nm), com o reflexo (006) observado em 2θ ($22,16^\circ$) (d 0,38 nm). O aumento no espaçamento basal em relação ao CoAl pode ser atribuído às diferenças nos raios iônicos de Ni^{2+} (0,69 Å) e Co^{2+} (0,74 Å em coordenação octaédrica), bem como à maior tendência de hidratação das lamelas contendo níquel, fenômeno amplamente documentado para HDLs de NiAl (WANG et al., 2021).

A ausência de reflexões atribuíveis a fases secundárias, tais como óxidos ou hidróxidos simples, confirma a pureza dos materiais sintetizados sugere elevada pureza de fase dentro do limite de detecção da técnica de DRX (3-5%), não sendo observados indícios de fases cristalinas segregadas. A nitidez e intensidade dos picos basais refletem o alto grau de cristalinidade e o ordenamento estrutural dos ânions intercalados, características essenciais para aplicações fotocatalíticas, uma vez que estruturas bem-ordenadas favorecem a mobilidade de portadores de carga fotogerados e minimizam defeitos que atuam como centros de recombinação elétron-lacuna (ZHAO et al., 2017). A partir da reflexão (110), foi possível

estimar o parâmetro de rede “a”, associado à distância média entre cátions metálicos adjacentes na lamela brucítica (110). Os valores obtidos indicam pequenas variações na distância metal-metal em função da natureza do cátion divalente, corroborando a influência do raio iônico na organização estrutural das lamelas. Essas características estruturais podem influenciar diretamente o desempenho fotocatalítico desses materiais em aplicações como a produção de hidrogênio, uma vez que a organização lamelar e as interações eletrostáticas no domínio interlamelar afetam a densidade de sítios ativos e a eficiência na separação de cargas fotogeradas.

Figura 5.1: Difratoograma de Raios X do HDL NiAl e HDL CoAl



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

5.2. Análise de FTIR

Os espectros de FTIR dos HDLs NiAl e CoAl, apresentados na Figura 5.2, confirmam a presença de grupos funcionais característicos de HDLs intercalados com nitrato, corroborando os resultados de DRX e evidenciando a manutenção da organização lamelar após a síntese hidrotérmica. As bandas largas observadas em 3467 cm^{-1} (HDL NiAl) e 3495 cm^{-1} (HDL

CoAl) são atribuídas aos modos de estiramento das ligações O-H (ν O-H) de grupos hidroxila estruturais nas lamelas tipo brucita e de moléculas de água interlamelar, cuja largura e assimetria indicam uma rede extensa de ligações de hidrogênio, típica de materiais lamelares hidratados. A banda observada em 1627 cm^{-1} , comum a ambos os materiais, corresponde ao modo de deformação angular δ (H-O-H) da água interlamelar, indicando retenção de moléculas de água fortemente associadas às lamelas mesmo após secagem, o que está em consonância com o caráter higroscópico intrínseco dos HDLs.

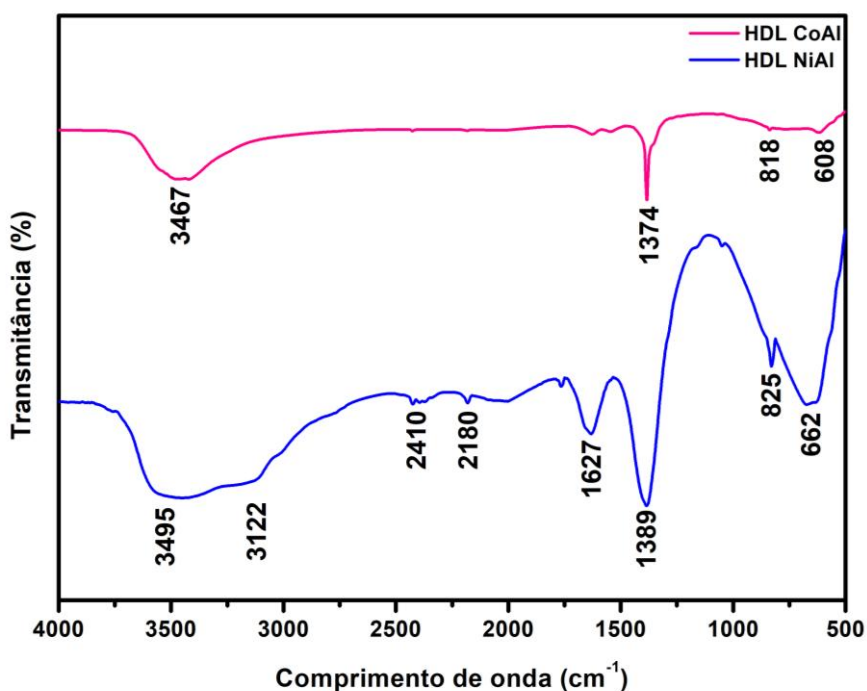
Os modos vibracionais do ânion nitrato (NO_3^-) intercalado são claramente identificados pelas bandas intensas em 1374 cm^{-1} , atribuídas ao modo de estiramento assimétrico ν_3 (N-O), e nas regiões de 825 cm^{-1} (HDL NiAl) e 818 cm^{-1} (HDL CoAl), correspondentes ao modo de deformação fora do plano ν_4 . Essas bandas confirmam a intercalação eficiente dos ânions nitrato entre as lamelas e estão em plena concordância com dados reportados na literatura, que indicam que ânions nitrato em configuração trigonal planar exibem bandas características entre $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ e $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (Ravuru et al., 2019). A banda observada em 3122 cm^{-1} no HDL NiAl corresponde ao estiramento dos grupos OH firmemente ligados à estrutura das camadas tipo brucita, enquanto a banda em 3436 cm^{-1} no HDL CoAl sugere interações via ligações de hidrogênio entre as lamelas e moléculas de água adsorvidas, fenômeno amplamente relatado para esses materiais (LUO et al., 2025). A banda recorrente em 1627 cm^{-1} , presente em ambos os HDLs, reforça a presença de água interlamelar, essencial para manter a integridade estrutural e a funcionalidade do sistema lamelar (DUDDI et al., 2025).

As bandas observadas em regiões de baixa frequência, especificamente em 608 cm^{-1} (HDL CoAl) e 662 cm^{-1} (HDL NiAl), são atribuídas aos modos de estiramento metal-oxigênio (M-O), associados aos cátions Co^{2+} e Ni^{2+} incorporados na matriz lamelar. Essas bandas são típicas de HDLs e geralmente ocorrem entre $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, sendo fortemente influenciadas pelo tipo de cátion divalente e pela geometria de coordenação octaédrica (MALIŠOVÁ et al., 2018). A verificação dessas bandas confirma a formação adequada da estrutura lamelar e a incorporação bem-sucedida dos cátions metálicos no retículo tipo brucita (ZHAO et al., 2016).

A ausência de bandas características de nitratos (NO_3^{2-}), tipicamente observadas em $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ com desdobramento adicional próximo a 870 cm^{-1} , indica que a síntese

hidrotérmica foi eficaz na prevenção da contaminação por CO₂ atmosférico, frequentemente responsável pela intercalação competitiva desse ânion em HDLs.

Figura 5.2: Espectros FTIR do HDL NiAl e HDL CoAl



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

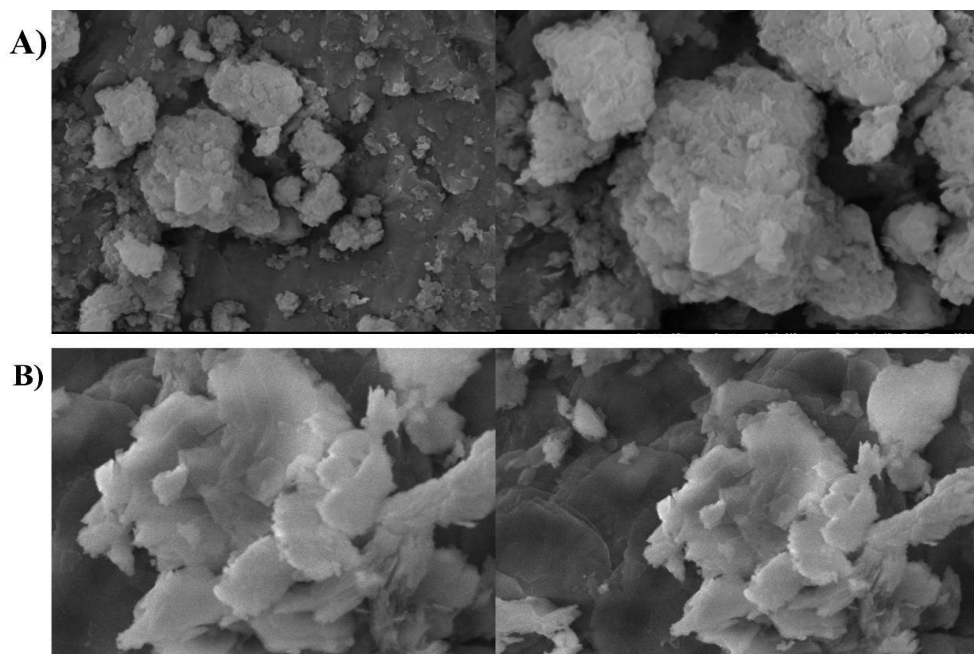
5.3. Análise morfológica por MEV

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 5.3 (A e B) com ampliações de 5.000× e 10.000×, revelam as morfologias distintas dos HDLs NiAl e CoAl sintetizados via método hidrotérmico. A análise morfológica é fundamental para compreender as propriedades estruturais que impactam diretamente o desempenho fotocatalítico dos materiais, uma vez que afeta a exposição de superfícies reativas, a acessibilidade aos sítios ativos e os caminhos de difusão de espécies reagentes na superfície do sólido.

Na Figura 5.3A, o HDL NiAl exibe uma morfologia altamente irregular, composta por aglomerados compactos de partículas relativamente pequenas, com superfície rugosa e textura

granular. Essa rugosidade superficial elevada é uma característica favorável para materiais catalíticos, pois aumenta a área superficial específica e, conseqüentemente, a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção e reação dos reagentes. Estudos anteriores demonstraram que HDLs contendo Ni^{2+} frequentemente apresentam morfologias lamelares densas e altamente empacotadas, resultantes da forte interação entre as lamelas mediada por grupos hidroxila e ânions intercalados (Nguyen et al., 2016; Jing et al., 2019). A morfologia observada no HDL NiAl, caracterizada por blocos empilhados com bordas definidas e textura granular, sugere que o material mantém uma dispersão adequada das lamelas em nanoescala, em concordância com resultados reportados por Wang et al. (2020), que também observaram partículas finamente distribuídas e altamente cristalinas para NiAl preparados via síntese hidrotérmica.

Em contraste, a Figura 5.3 B mostra que o HDL CoAl apresenta uma morfologia distinta, caracterizada por agregados de nanofolhas empilhadas de forma menos homogênea. Essas nanofolhas são morfologias típicas de HDLs contendo Co^{2+} , como descrito por Rong et al. (2020), que observaram estruturas similares em CoAl preparados sob condições hidrotermais. As partículas se apresentam como placas sobrepostas com maior dimensão lateral quando comparadas ao HDL NiAl, formando clusters menos compactos e com menor rugosidade superficial aparente. Embora as nanofolhas ofereçam potencialmente áreas superficiais elevadas, a heterogeneidade observada em sua distribuição e a presença de aglomerados espessos. Essa estrutura menos uniforme pode restringir a difusão dos reagentes até os sítios ativos internos e favorecer a recombinação de cargas fotogeradas, impactando negativamente a eficiência fotocatalítica, fenômeno igualmente reportado por Jing et al. (2019) ao investigarem variações morfológicas entre HDLs bimetálicos. É importante destacar que a morfologia sugerida em nanofolhas é uma característica intrínseca de muitos HDLs contendo cobalto e, embora vantajosa do ponto de vista da extensão superficial, a organização estrutural desordenada observada neste caso ressalta a necessidade de controle preciso dos parâmetros de síntese para evitar aglomerações excessivas que possam comprometer o desempenho catalítico.

Figura 5.3: Imagens MEV dos materiais: A) HDL NiAl e B) HDL CoAl

Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

5.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa – DRS

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi empregada para investigar as propriedades ópticas dos HDLs NiAl e CoAl, permitindo avaliar a capacidade de absorção de luz e estimar o band gap óptico, parâmetros fundamentais para prever o potencial fotocatalítico dos materiais. As curvas de reflectância apresentadas na Figura 5.4 foram convertidas em gráficos de Tauc por meio da Equação de Kubelka-Munk modificada, $(\alpha h\nu)^n$ versus $h\nu$, onde $n(2)$ foi aplicado considerando transições eletrônicas diretas permitidas, conforme geralmente atribuído a HDLs e materiais semicondutores similares (Jing et al., 2019).

Para o HDL CoAl (Figura 5.4B), a análise de Tauc revelou um band gap óptico de aproximadamente 4,30 eV, indicando que este material apresenta absorção predominantemente na região do ultravioleta (UV). Esse valor elevado de band gap sugere que a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução requer fótons de alta energia, limitando a atividade fotocatalítica do material à faixa UV do espectro solar. Esse comportamento é característico de materiais em que as transições eletrônicas associadas aos íons Co^{2+} envolvem estados d altamente localizados, exigindo maior energia para o salto

eletrônico (J. Yu et al., 2016). HDLs contendo cobalto tipicamente exibem band gaps na faixa de 3,8-4,5 eV, valores consistentes com o resultado obtido neste trabalho, o que os torna adequados para aplicações fotocatalíticas sob irradiação UV, tais como fotodegradação de poluentes orgânicos e produção de hidrogênio assistida por UV.

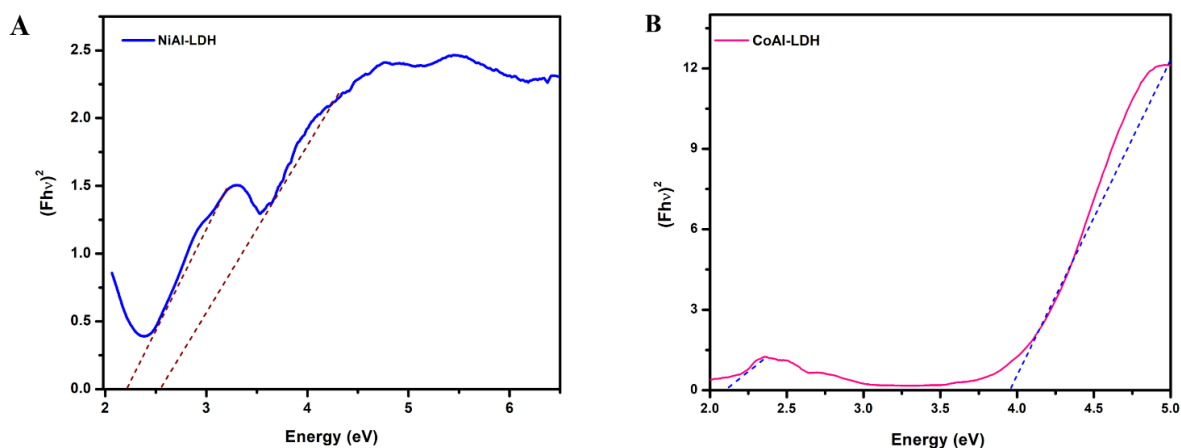
Em contraste, o HDL NiAl (Figura 5.4 A) apresentou um comportamento óptico notavelmente diferente, exibindo duas regiões distintas de absorção óptica, com valores de band gap estimados em aproximadamente 2,47 eV e 3,60 eV. Esse comportamento evidencia a presença de múltiplas transições eletrônicas ou estados intermediários dentro da estrutura eletrônica do material, fenômeno já reportado em HDLs contendo Ni^{2+} . A banda de menor energia (2,47 eV) corresponde a um limiar de absorção em λ (501 nm), indicando que o HDL NiAl é capaz de absorver uma porção significativa da radiação na região visível do espectro solar, tornando-o altamente promissor para fotocatalise solar direta. A segunda transição, observada em torno de 3,60 eV λ (344 nm), corresponde a uma absorção adicional na região do UV, ampliando a janela espectral de atuação do material e maximizando o aproveitamento de fótons em diferentes regiões do espectro eletromagnético.

A identificação de dois band gaps no HDL NiAl podem ser atribuída à presença de estados eletrônicos intermediários criados por defeitos estruturais intrínsecos, tais como vacâncias de oxigênio, ou à contribuição de transições d-d parcialmente permitidas envolvendo os íons Ni^{2+} em ambiente octaédrico (MURPHY, 2007). Esse comportamento óptico é particularmente vantajoso para aplicações fotocatalíticas, pois amplia o espectro útil de absorção de luz e, potencialmente, aumenta a eficiência da geração de pares elétron-lacuna sob iluminação solar natural ou artificial. Valores de band gap reportados na literatura para HDLs de NiAl variam entre 2,3 e 3,8 eV, dependendo da razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, do ânion intercalado e das condições de síntese, estando os valores obtidos neste trabalho dentro dessa faixa reportada.

A diferença nos valores de band gap entre os HDLs CoAl e NiAl impacta diretamente sua aplicabilidade fotocatalítica. Enquanto o HDL CoAl se destaca para aplicações sob radiação UV, tais como fotodegradação de poluentes em águas residuais e produção de hidrogênio em condições de alta energia de fótons, o HDL NiAl é mais versátil, podendo ser eficaz tanto sob luz UV quanto sob luz visível, o que o torna mais atrativo para tecnologias de

fotocatálise solar e produção de hidrogênio via water splitting sob iluminação natural. Ambos os materiais exibem comportamento típico de semicondutores lamelares, cuja estrutura favorece a intercalação de ânions e maximiza a área superficial, características essenciais para a adsorção eficiente de moléculas reativas e a geração de espécies ativas sob irradiação luminosa. Portanto, os resultados da análise DRS não apenas corroboram a formação bem-sucedida das fases lamelares dos HDLs, mas também destacam diferenças críticas em seus comportamentos ópticos, fundamentais para orientar a aplicação específica de cada material em tecnologias de energia limpa e remediação ambiental.

Figura 5.4: Espectro de Reflectância Difusa (DRS) do HDL NiAl e do HDL CoAl evidenciando valores distintos de band gap



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

5.5. Análise termogravimétrica – TGA / DTG

As curvas de perda de massa (TGA) e suas respectivas derivadas (DTG) dos HDLs CoAl e NiAl, obtidas em atmosfera de ar, estão apresentadas na Figura 5.5 A e 5.5 B. A análise termogravimétrica fornece informações sobre a estabilidade térmica dos materiais e os processos de decomposição que ocorrem em função da temperatura, permitindo identificar estágios distintos associados à remoção de água, desidroxilação das lamelas e decomposição de ânions intercalados.

O HDL CoAl apresentou três estágios principais de perda de massa, enquanto o HDL NiAl exibiu quatro estágios distintos durante o aquecimento. O primeiro estágio de perda de massa, que ocorre em temperaturas inferiores a 240 °C, é atribuído à remoção de água adsorvida fisicamente na superfície do material e de água interlamelar fracamente ligada presente entre as camadas dos HDLs. Esse comportamento é típico de materiais lamelares, que possuem forte afinidade por moléculas de água devido à sua estrutura porosa e à presença de grupos hidroxila nas lamelas. As curvas de TGA mostram uma diminuição gradual da massa, acompanhada por um pico nas curvas DTG correspondente à taxa máxima de perda de água. Para ambos os materiais, essa perda de massa ocorre na faixa de 100-150 °C. A diferença nas temperaturas exatas para a remoção da água entre HDL CoAl e HDL NiAl pode ser atribuída a variações nas interações da água com os cátions metálicos, uma vez que as camadas contendo Co^{2+} e Ni^{2+} podem apresentar diferentes energias de ligação com moléculas de água.

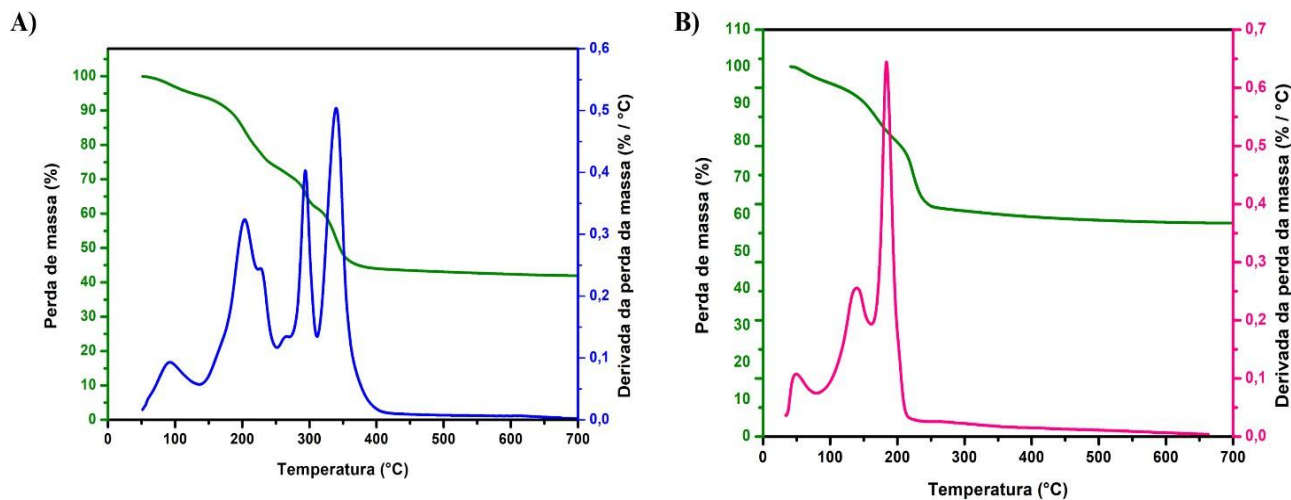
O segundo estágio de perda de massa ocorre em temperaturas mais elevadas, entre 240 °C e 300 °C para ambos os HDLs CoAl e NiAl. Esse estágio está relacionado ao processo de desidroxilação das lamelas tipo brucita, que é um processo crítico na decomposição térmica de HDLs. Durante esse estágio, os grupos hidroxila (OH^-) estruturais presentes nas camadas se dissociam por condensação, liberando água na forma de vapor e formando pontes metal-oxigênio (M-O-M). Concomitantemente, a decomposição dos ânions nitrato intercalados (NO_3^-) também ocorre, contribuindo para a perda de massa observada. Essa decomposição térmica é evidenciada por um aumento abrupto na taxa de perda de massa, refletido nos picos intensos das curvas DTG (MATSUDA et al., 2023).

Uma diferença foi observada entre os dois materiais: o HDL CoAl apresentou início de decomposição em 171 °C, enquanto o HDL NiAl começou a se decompor em temperatura ligeiramente inferior, 141 °C. Essa diferença sugere que o HDL CoAl possui maior estabilidade térmica, possivelmente devido à maior força de interação entre os íons Co^{2+} e os ânions intercalados, resultando em uma estrutura mais resistente à degradação térmica em comparação ao HDL NiAl. A maior estabilidade térmica do CoAl está em concordância com a literatura, que reporta que a energia de ligação M-O para cobalto é geralmente superior à do níquel em ambientes octaédricos. O HDL NiAl, por sua vez, pode ser mais suscetível à

decomposição em temperaturas mais baixas devido à sua estrutura termicamente menos estável ou à maior facilidade de liberação dos ânions nitrato intercalados (ZHAO et al., 2016).

A análise das curvas DTG fornece uma visão detalhada das taxas de variação da perda de massa, permitindo identificar os pontos críticos onde as reações térmicas são mais intensas. Essas informações são relevantes para compreender a estabilidade térmica dos materiais e avaliar sua adequação para diversas aplicações, tais como catálise em altas temperaturas ou processos que envolvam tratamentos térmicos. Embora a estabilidade térmica seja um parâmetro importante, é necessário ressaltar que, para aplicações fotocatalíticas em fase líquida, como a produção de hidrogênio via water splitting, a temperatura de operação é tipicamente ambiente, tornando a estabilidade química em meio aquoso um fator mais determinante do que a estabilidade térmica em altas temperaturas.

Figura 5.5: Curvas de TGA e DTG dos materiais sintetizados: A) HDL NiAl e B) HDL CoAl.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

5.6. Produção de H₂ fotocatalítico por *water splitting*

A Figura 5.6, apresenta os resultados da produção de hidrogênio (H₂) em função do tempo de irradiação sob luz UV, utilizando uma solução metanol/água (1:1 v/v) como sistema reacional. A análise foi conduzida com os materiais P-25 (TiO₂ comercial, padrão de referência amplamente utilizado em fotocatalise), HDL NiAl e HDL CoAl. Adicionalmente, a fotólise

foi realizada como controle, na ausência de catalisador, para avaliar a contribuição da decomposição fotoquímica direta da água e do metanol na produção de H₂.

Os resultados indicam que o HDL NiAl, mesmo sem tratamento térmico ou modificação superficial, apresenta atividade fotocatalítica significativa, superando tanto a reação de fotólise quanto o desempenho do TiO₂ comercial (P-25) em termos de produção acumulada de hidrogênio. Após 5 horas de irradiação contínua, a produção de H₂ atingiu 695 μmol g⁻¹ para o HDL NiAl, em comparação a 250 μmol g⁻¹ para a fotólise e 300 μmol g⁻¹ para o P-25. Esse desempenho superior do HDL NiAl, representando um aumento de aproximadamente 132% em relação ao P-25 e 178% em relação à fotólise, destaca a eficácia do material em suas propriedades fotocatalíticas intrínsecas.

O HDL CoAl também demonstrou atividade fotocatalítica, porém com desempenho inferior ao HDL NiAl. A produção de hidrogênio com o HDL CoAl foi de aproximadamente 450 μmol g⁻¹ após 5 horas de irradiação, representando cerca de 65% da produção obtida com o HDL NiAl. Essa diferença de desempenho pode ser atribuída a diversos fatores estruturais e eletrônicos. No HDL NiAl, a interação sinérgica entre os cátions Ni²⁺ e Al³⁺ favorece a separação eficiente das cargas fotogeradas, promovendo a geração de pares elétron-lacuna estáveis e minimizando a recombinação, que é um dos principais fatores limitantes na fotocatalise. Por outro lado, embora o Co²⁺ seja um metal de transição com propriedades redox similares ao Ni²⁺, sua presença pode favorecer taxas de recombinação mais elevadas dos pares elétron-lacuna, comprometendo a eficiência fotocatalítica, especialmente nas fases iniciais da irradiação.

A atividade fotocatalítica superior do HDL NiAl pode ser explicada por múltiplos fatores. Primeiramente, conforme demonstrado na análise de DRS, o HDL NiAl apresenta um band gap menor (2,47 eV), permitindo absorção de luz na região visível, embora no presente experimento tenha sido utilizada exclusivamente irradiação UV. A presença de estados intermediários na estrutura de bandas facilita a separação de cargas mesmo sob irradiação UV. Adicionalmente, a estrutura anisotrópica das camadas lamelares, juntamente com a interação entre os cátions Ni²⁺ e Al³⁺, cria um campo elétrico interno que favorece a separação espacial de elétrons e lacunas, reduzindo a taxa de recombinação (Zhao et al., 2016). Os cátions Ni²⁺ expostos na superfície das lamelas atuam como sítios catalíticos ativos para a reação de

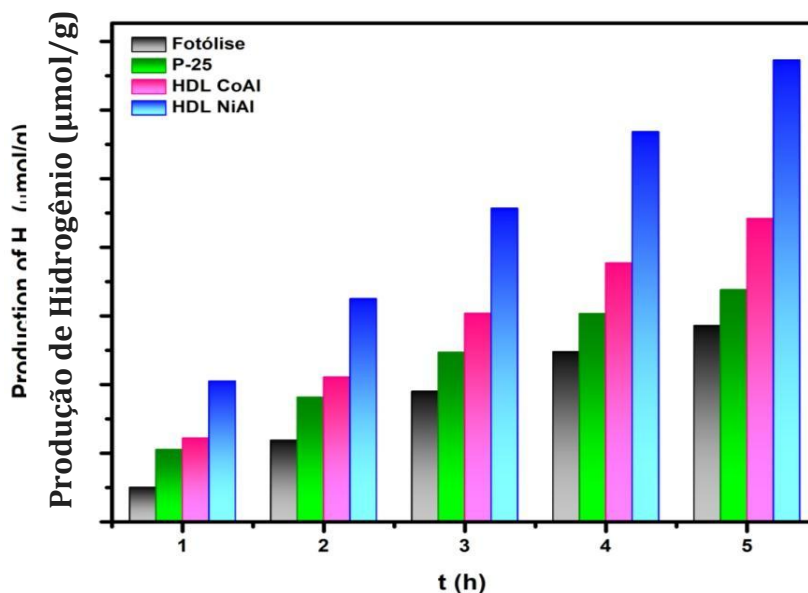
evolução de hidrogênio (HER), facilitando a adsorção de prótons e a subsequente redução a H_2 . Além disso, a morfologia granular com rugosidade superficial elevada, observada na análise MEV, sugere uma maior área superficial específica, aumentando a densidade de sítios ativos acessíveis aos reagentes.

O HDL CoAl, apesar de também apresentar propriedades fotocatalíticas, é mais propenso à recombinação de cargas, o que limita sua eficiência em comparação ao HDL NiAl. O band gap elevado (4,30 eV) restringe a absorção de luz à região UV, e a morfologia em nanofolhas com agregação heterogênea pode limitar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos internos. Estudos anteriores reportaram que HDLs contendo Co^{2+} frequentemente exibem taxas de recombinação mais elevadas devido à presença de estados de valência intermediários (Co^{3+}/Co^{2+}) que atuam como centros de recombinação (YANG et al., 2025).

Comparativamente, a produção de H_2 reportada neste trabalho para o HDL NiAl ($695 \mu\text{mol g}^{-1}$ em 5h, equivalente a aproximadamente $139 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) é comparável a estudos recentes na literatura. Song e Hu (2014) reportaram taxas de produção de $1200 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para NiAl-LDH modificado com CdS sob luz visível, valor superior devido à formação de heterojunção com um semicondutor de band gap estreito. Wang et al. (2019) obtiveram $85 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para NiAl-LDH puro sob UV, valor inferior ao presente trabalho, possivelmente devido a diferenças nos parâmetros de síntese e condições reacionais. Zhao et al. (2016) reportaram aproximadamente $120 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para CoNi-LDH sob luz visível, valor próximo ao obtido neste estudo, mas para um sistema bimetálico otimizado.

O mecanismo fotocatalítico proposto envolve a absorção de fótons com energia superior ao band gap, promovendo elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), gerando pares elétron (e^-), lacuna (h^+). Os elétrons foto gerados migram para a superfície do catalisador, onde reduzem prótons adsorvidos, formando H_2 ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Simultaneamente, as lacunas são consumidas pelo metanol, que atua como agente doador de elétrons, inibindo a reação de oxidação da água e permitindo avaliar exclusivamente a eficiência da semirreação catódica ($CH_3OH + h^+ \rightarrow CH_2OH\cdot + H^+$). A presença do metanol é essencial neste sistema, pois evita a recombinação de lacunas com elétrons, maximizando a produção de H_2 .

Figura 5.6: Testes fotocatalíticos na produção de hidrogênio usando hidróxidos duplos lamelares HDL NiAl, HDL CoAl, fotólise e P-25



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

A Figura 5.7 apresenta a velocidade média de produção de hidrogênio (H₂) durante 5 horas de irradiação, expressa em µmol de H₂ por grama de catalisador por hora (µmol g⁻¹ h⁻¹). Essa média permite uma análise comparativa direta das capacidades fotocatalíticas dos materiais testados, tais como, HDL NiAl, HDL CoAl, P-25 e fotólise. A velocidade de produção de H₂ é um indicador direto da eficácia fotocatalítica, refletindo a habilidade do material em gerar e separar cargas foto geradas, que são fundamentais para as reações de redução de prótons e consequente produção de hidrogênio.

O HDL NiAl apresentou a maior velocidade de produção de H₂, com uma taxa de aproximadamente 130 µmol g⁻¹ h⁻¹ ao final de 5 horas. Esse desempenho superior em relação aos outros materiais pode ser atribuído à sua eficiência na separação de cargas foto geradas, uma característica intrínseca do material resultante da interação sinérgica entre os cátions Ni²⁺ e Al³⁺ e da sua estrutura lamelar anisotrópica. Essas propriedades estruturais e eletrônicas favorecem o transporte de elétrons e a geração de lacunas, essenciais para a redução eficiente de prótons e a consequente geração de hidrogênio. Assim, o HDL NiAl se destaca como um

fotocatalisador altamente eficaz para a produção de hidrogênio sob luz UV, com desempenho significativamente superior à fotólise e ao TiO₂ comercial (P-25).

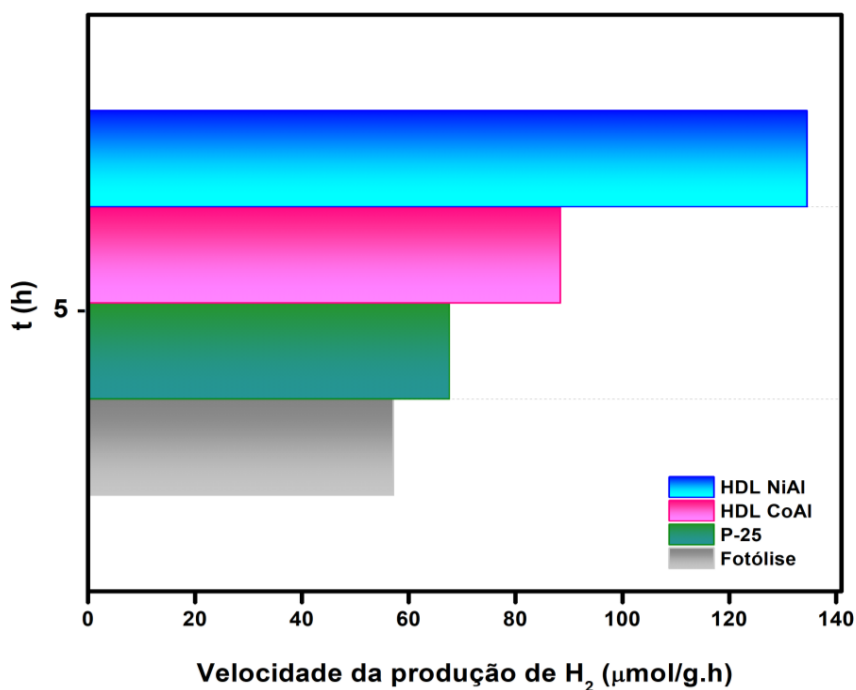
Em contraste, o HDL CoAl apresentou atividade fotocatalítica com uma velocidade de produção de H₂ de cerca de 95 μmol g⁻¹ h⁻¹ após 5 horas. Embora o HDL CoAl seja um fotocatalisador eficaz, seu desempenho foi aproximadamente 27% inferior ao do HDL NiAl, o que pode ser explicado por uma maior taxa de recombinação das cargas geradas. O Co²⁺ presente no HDL CoAl pode ser menos eficiente na separação de elétrons e lacunas em comparação ao Ni²⁺ no HDL NiAl, resultando em uma menor produção de hidrogênio. Apesar disso, o HDL CoAl ainda demonstrou um desempenho superior à fotólise e ao TiO₂ comercial, destacando seu potencial como fotocatalisador alternativo para processos de produção de hidrogênio.

O P-25 (TiO₂ comercial), amplamente utilizado como material de referência em estudos fotocatalíticos, apresentou uma velocidade de produção de H₂ de cerca de 60 μmol g⁻¹ h⁻¹. Embora seja um material bem estabelecido na fotocatalise, o TiO₂ mostrou um desempenho inferior aos HDLs NiAl e CoAl. Isso pode ser atribuído à menor capacidade de absorção de luz visível do P-25, que é mais eficiente apenas em luz UV, e à sua taxa de recombinação de cargas relativamente elevada em comparação aos HDLs, que possuem estruturas lamelares que favorecem mais eficientemente a separação de cargas fotogeradas. A fotólise, conduzida sem a presença de catalisador, apresentou a menor produção de H₂, com valores próximos a 35 μmol g⁻¹ h⁻¹. Esse resultado serve como controle experimental, demonstrando que, na ausência de um fotocatalisador, a produção de hidrogênio por decomposição fotoquímica direta é muito limitada, reforçando a importância dos materiais fotocatalíticos na produção eficiente de hidrogênio sob irradiação UV.

A cinética da produção de H₂ em fotocatalise heterogênea é exercida por múltiplos processos sequenciais, tais como, absorção de luz e geração de excitações, separação de cargas e migração de elétrons e lacunas para a superfície, e reações redox na interface catalisador/solução. A etapa limitante pode variar dependendo das propriedades do material, podendo ser a recombinação de cargas (se a separação e⁻/h⁺ é ineficiente), a transferência de elétrons (se a redução de H⁺ é lenta), ou a adsorção/dessorção de espécies reativas. Para o HDL NiAl, a alta taxa observada sugere que a recombinação é eficientemente suprimida e a

transferência de elétrons é ocorre devido ao caráter co-catalíticos dos sítios Ni^{2+} . Para o HDL CoAl, a taxa inferior indica que a recombinação pode ser a etapa limitante, reduzindo a disponibilidade de elétrons para a redução de prótons.

Figura 5.7: Velocidade média da produção de H_2 usando hidróxidos duplos lamelares HDL NiAl, HDL CoAl, fotólise e P-25



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

O rendimento quântico aparente (AQY) é uma métrica fundamental para avaliar a eficiência fotocatalítica de materiais em processos de conversão de energia, como a produção de hidrogênio via water splitting. O AQY representa a fração de fótons absorvidos que são efetivamente convertidos em produtos desejados, neste caso, moléculas de H_2 , permitindo a comparação direta da eficiência fotocatalítica entre diferentes materiais sob condições de irradiação específicas.

Neste estudo, o cálculo do AQY foi realizado com base na taxa de produção de H_2 e no fluxo de fótons incidentes. A irradiação foi conduzida em um reator fotocatalítico em batelada, utilizando uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (UV-Pen Ray), que emite luz monocromática com comprimento de onda dominante em 254 nm. A intensidade da lâmpada foi medida em $3,6 \text{ mW cm}^{-2}$ por meio de um radiômetro UVX. A área de exposição à radiação

foi de 11,6 cm². O número de fótons incidentes por segundo foi calculado utilizando a equação $\Phi = (P \times \lambda) / (h \times c)$ onde P é a potência radiante (N × S), λ é o comprimento de onda (254 nm = $2,54 \times 10^{-7}$ m), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s) e c é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m s⁻¹). O fluxo de fótons calculado foi de $5,44 \times 10^{16}$ fótons s⁻¹. A taxa de produção de H₂ após 5 horas de irradiação foi de 695 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para o HDL NiAl, o que corresponde a $4,186 \times 10^{20}$ moléculas por grama. Considerando o tempo total de irradiação de 18.000 s (5 horas), a taxa de produção foi calculada em $2,3256 \times 10^{16}$ moléculas s⁻¹ g⁻¹. O AQY foi calculado pela equação AQY (%) = $[(2 \times \text{número de moléculas de H}_2 \text{ produzidas por segundo}) / \text{número de fótons incidentes por segundo}] \times 100$. O fator 2 considera que são necessários dois elétrons para produzir uma molécula de H₂ a partir da redução de dois prótons ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$).

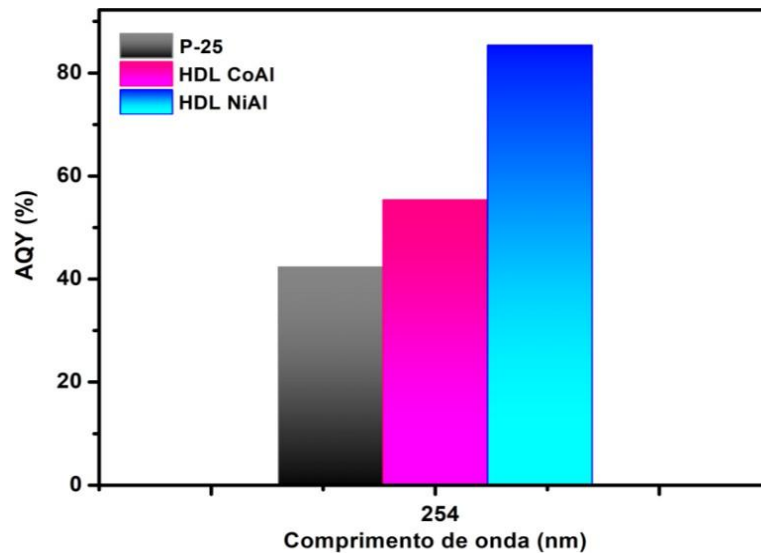
Na Figura 5.8, são apresentados os valores de AQY para o HDL NiAl, HDL CoAl, P-25 (TiO₂ comercial) e fotólise. O material HDL NiAl demonstrou um AQY de 85%, um desempenho notavelmente elevado que indica uma eficiência fotocatalítica excepcional. Esse valor indica que, para cada fóton absorvido, uma fração significativa está sendo convertida em hidrogênio, refletindo a excelente capacidade do material em separar cargas fotogeradas e minimizar a recombinação elétron-lacuna. Esse desempenho pode ser atribuído à presença de cátions metálicos divalentes (Ni²⁺) e trivalentes (Al³⁺) distribuídos de forma ordenada nas camadas lamelares, que atuam como sítios ativos para reações redox, promovendo a separação eficiente das cargas fotogeradas e suprimindo a recombinação dos pares elétron-buraco. Além disso, a estrutura lamelar do HDL NiAl, associada à sua anisotropia eletrônica, favorece a mobilidade das cargas fotogeradas e facilita a acessibilidade dos reagentes à superfície catalítica, aumentando ainda mais a eficiência da fotocatalise (Zhao et al., 2016).

O uso de metanol como agente doador de elétrons desempenha um papel significativo na eficiência do processo. O metanol consome as lacunas fotoinduzidas (h⁺), permitindo o acúmulo de elétrons na banda de condução e facilitando a redução de prótons em hidrogênio. Esse efeito é especialmente importante em processos fotocatalíticos, onde a separação eficiente das cargas é crucial para otimizar a produção de H₂ (Chen et al., 2010). Na ausência de um agente doador de elétrons, as lacunas acumuladas na superfície do catalisador poderiam recombinar-se rapidamente com os elétrons, reduzindo drasticamente a eficiência do processo.

Vale ressaltar, o HDL CoAl, embora também apresente propriedades fotocatalíticas interessantes, obteve um AQY de 65%, menor do que o HDL NiAl, mas ainda assim representando uma boa eficiência fotocatalítica. A diferença de desempenho entre HDL NiAl e HDL CoAl pode ser explicada pela maior capacidade de separação de cargas e pela interação específica entre os cátions Ni^{2+} e Al^{3+} no HDL NiAl, que favorece a geração de elétrons e lacunas mais estáveis. No HDL CoAl, o Co^{2+} pode gerar uma recombinação mais rápida das cargas fotogeradas, o que resulta em uma eficiência fotocatalítica ligeiramente inferior em comparação com o NiAl.

O P-25, material comercialmente, utilizado em fotocatalise, apresentou um AQY de 42%, indicando uma atividade fotocatalítica inferior em comparação com os HDLs. A menor eficiência do P-25 pode ser atribuída à menor capacidade de absorção de luz visível e à maior taxa de recombinação de cargas em comparação com os HDLs, que possuem estruturas lamelares que favorecem a separação das cargas fotogeradas e a atividade catalítica (Chen et al., 2010). A fotólise, que não envolve o uso de catalisadores, apresentou o menor AQY, próximo a 28%. Isso evidencia que, sem a presença de um fotocatalisador, o processo de produção de hidrogênio é muito menos eficiente, reforçando a importância da utilização de materiais fotocatalíticos para alcançar rendimento significativo na produção de hidrogênio.

Comparativamente, o AQY de 85% obtido para o HDL NiAl sob irradiação UV a 254 nm é um valor elevado quando comparado com a literatura internacional. Song e Hu (2014) reportaram AQY de 26,1% a 420 nm para NiFe-HDL/CdS, um sistema de heterojunção otimizado sob luz visível. Zhao et al. (2016) reportaram AQY de 3,1% a 420 nm para CoNi-HDL sob luz visível. Esses valores, embora obtidos sob diferentes condições de irradiação, demonstram que o desempenho do HDL NiAl neste trabalho é competitivo e promissor. É importante ressaltar que o AQY depende fortemente do comprimento de onda de irradiação, sendo geralmente mais elevado sob UV do que sob luz visível devido à maior energia dos fótons. Portanto, o AQY de 85% a 254 nm indica que o HDL NiAl possui excelente eficiência quântica na conversão de fótons UV em hidrogênio, posicionando-o como um fotocatalisador promissor para aplicações de water splitting assistido por UV.

Figura 5.8: Rendimento da produção de hidrogênio dos materiais

Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa



CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DA CIPROFLOXACINA

6. Resultados e Discussão: Modulação estrutural de óxidos mistos derivados de HDL NiAl pela incorporação de Co^{2+} para fotodegradação da ciprofloxacina

6.1. Caracterização dos materiais: Análise de DRX

A obtenção dos precursores HDL em óxidos mistos metálicos (MMOs) após calcinação a 500 °C foi confirmada pelas técnicas de caracterização utilizadas, cujos resultados são discutidos a seguir com ênfase nas propriedades do NiCoAl-MMO 500 °C, material que apresentou bom desempenho fotocatalítico.

Na Figura 6.1, apresenta os difratogramas dos materiais NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C, evidenciando a transformação estrutural característica de hidróxidos duplos lamelares (HDL) submetidos a tratamento térmico. Observa-se o desaparecimento completo das reflexões basais (003), (006) e (009), típicas da estrutura lamelar tipo hidrotalcita, confirmando o colapso da organização lamelar em decorrência da desidroxilação das lamelas e decomposição dos ânions interlamelares como os nitratos. Esse comportamento é amplamente descrito na literatura para HDLs calcinados acima de 400 °C. Para o material NiAl-MMO 500 °C, são observadas reflexões bem definidas em aproximadamente 2θ (37,2°, 43,3°, 62,9°, 75,4° e 79,4°), atribuídas aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Essas reflexões são características da fase cúbica tipo periclásio do NiO (grupo espacial Fm-3m), em concordância com a ficha JCPDS 47-1049. A partir da posição do pico (200), em 2θ (43,3°), foi estimado o parâmetro de rede utilizando a equação de Bragg combinada à relação para sistemas cúbicos (Weber et al., 2025). **Equação 2.**

$$\text{Equação 2: } a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

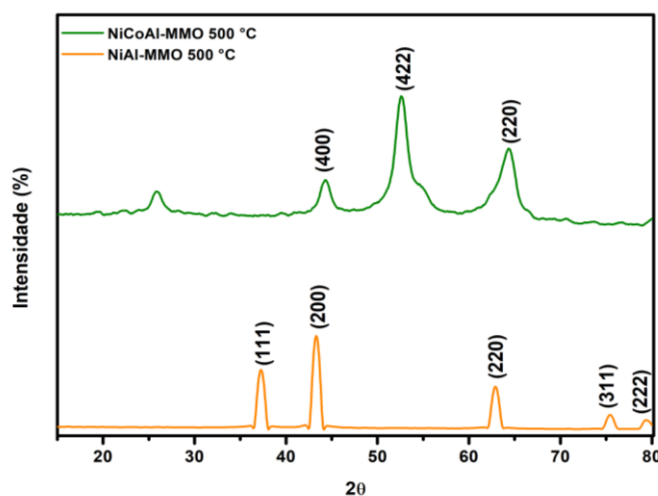
O valor calculado foi a (4,17 Å), consistente com o valor padrão reportado para NiO ($a = 4,176$ Å). A proximidade entre o valor experimental estimado e o valor padrão indica preservação da estrutura cúbica do NiO, com possível formação de solução sólida Ni(Al)O. A ausência de reflexões atribuíveis a fases cristalinas de Al_2O_3 (como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sugere que o Al^{3+} encontra-se altamente disperso na estrutura de NiO ou incorporado substitucionalmente na rede cristalina, promovendo leve distorção estrutural sem segregação de fase detectável por DRX. Esse comportamento é amplamente descrito para óxidos mistos NiAl derivados de HDL calcinados em temperaturas moderadas (450–600 °C), nos quais o alumínio contribui para estabilização estrutural e redução do tamanho de cristalito (Pan et al., 2018). O alargamento moderado das reflexões indica

crystalinidade intermediária e tamanho de cristalito na faixa nanométrica, característica típica de óxidos mistos obtidos por calcinação de HDLs (Chagas et al., 2015).

O material ternário NiCoAl-MMO 500 °C, o padrão difratométrico apresenta reflexões predominantes em 2θ (31,2°, 36,8°, 44,8°, 59,3° e 65,2°), compatíveis com planos (220), (311), (400), (511) e (440) de uma fase espinélio cúbica (grupo espacial Fd-3m). Essas reflexões são consistentes com as fichas JCPDS 20-0781 (NiCo₂O₄) e 42-1467 (Co₃O₄), cujos padrões apresentam forte sobreposição. A partir da reflexão (311), em 2θ (36,8°), foi estimado o parâmetro de rede da fase espinélio, resultando em a (8,10 Å), valor compatível com espinélios do tipo Co₃O₄ a (8,084 Å) e NiCo₂O₄ a (8,11 Å). A formação dessa fase indica que a presença simultânea de Ni e Co favorece a reorganização estrutural para arranjo espinélio já a 500 °C, diferentemente do sistema binário NiAl, no qual predomina a fase tipo NiO. A incorporação de Ni²⁺ na rede de Co₃O₄ pode gerar distorções locais e variações discretas no parâmetro de rede, refletindo substituições catiônicas nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio (Piña-Pérez et al., 2023b; Romero-Ortiz et al., 2023).

Comparativamente, o NiCoAl-MMO 500 °C apresenta reflexões mais intensas e ligeiramente mais definidas, sugerindo maior grau de cristalinidade em relação ao NiAl-MMO 500 °C. Ainda assim, o alargamento dos picos indica cristalitos nanométricos, coerentes com a rota sintética via HDL. Esses resultados confirmam que a composição metálica exerce papel determinante na natureza das fases cristalinas formadas após calcinação, influenciando diretamente as propriedades estruturais e potencialmente as propriedades catalíticas ou redox dos materiais.

Figura 6.1: Difratogramas de DRX dos óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C



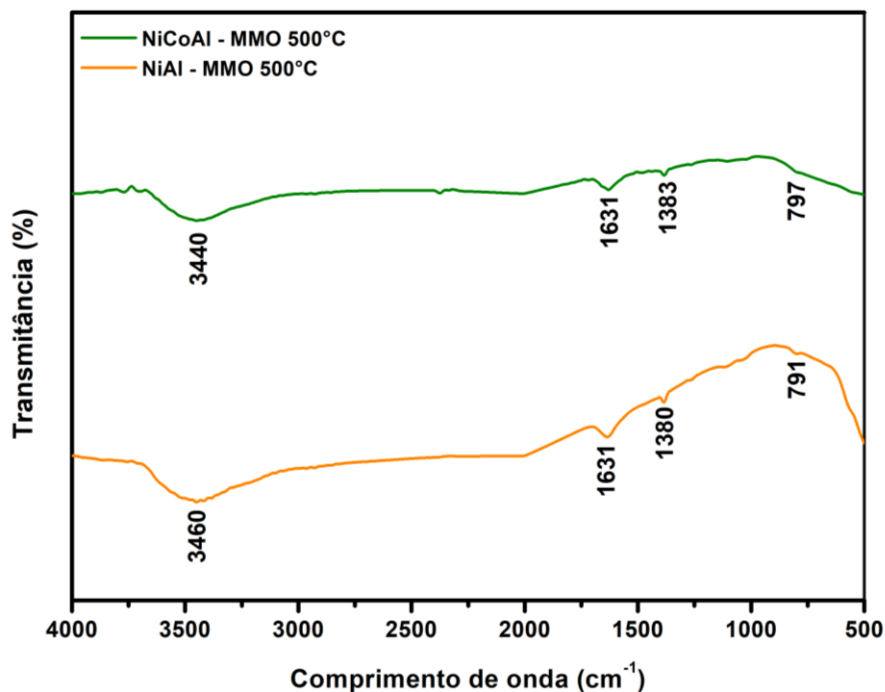
Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

6.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - (FTIR)

Os espectros de FTIR dos materiais NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C são apresentados na Figura 6.2. De modo geral, ambos os materiais exibem perfis espectrais típicos de óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares após tratamento térmico. Observa-se uma banda larga na região de 3440–3460 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ de grupos hidroxila superficiais e/ou moléculas de água fisicamente adsorvidas. A persistência dessa banda após calcinação a 500 °C está associada à elevada área superficial e à natureza higroscópica desses óxidos, que favorecem a readsorção de umidade do meio. A banda em 1631 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação $\delta(\text{H-O-H})$ confirmando a presença de água adsorvida. Esses resultados são coerentes com o DRX, que evidenciou o colapso da estrutura lamelar do HDL, indicando que a água interlamelar foi removida durante a calcinação (F. Li et al., 2004).

Na região de 1380–1383 cm^{-1} observa-se a banda característica do estiramento assimétrico ν_3 do íon nitrato (NO_3^{2-}). A detecção dessa banda por FTIR, mesmo após a calcinação, complementa o DRX ao evidenciar a presença de nitratos residuais adsorvidos na superfície, que podem não ser detectáveis por difração devido à baixa cristalinidade ou natureza amorfa. Esse comportamento é frequentemente reportado para óxidos mistos derivados de HDL, cuja superfície básica favorece a captura de CO_2 atmosférico. Na região de baixa frequência (790–800 cm^{-1}) observam-se bandas atribuídas às vibrações de rede M–O (M = Ni, Co, Al), confirmando a formação de óxidos metálicos após o colapso estrutural identificado por DRX. No material NiCoAl-MMO 500 °C, a banda apresenta-se ligeiramente mais definida, o que é consistente com a maior organização estrutural associada à formação de fase espinélio observada na difração de raios X. Assim, a análise por FTIR complementa de forma consistente os resultados de DRX, confirmando a remoção da água interlamelar, a formação de óxidos mistos após calcinação e a presença de hidroxilas e nitratos superficiais não detectáveis por DRX.

Figura 6.2: Espectros de FTIR dos óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

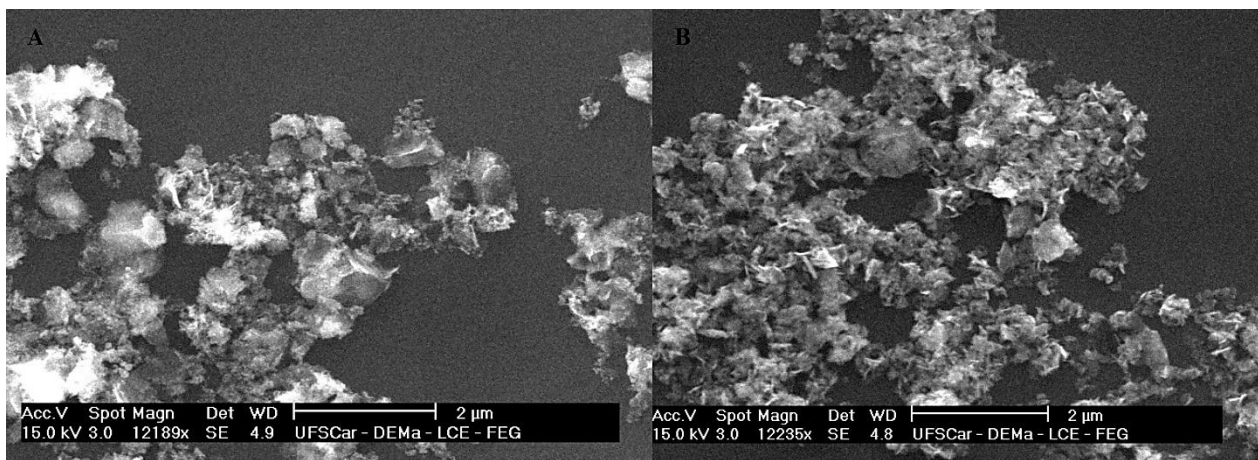
6.3. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material NiAl- MMO 500 °C (Figura 6.3 A) revela uma morfologia composta por aglomerados irregulares formados por partículas de dimensões micrométricas, distribuídas de maneira heterogênea. Observa-se a ausência de contornos cristalinos bem definidos, sugerindo que o tratamento térmico promoveu a desestruturação do arranjo lamelar do precursor e a subsequente reorganização para a fase de óxidos mistos. A calcinação a 500 °C é conhecida por induzir o colapso da estrutura típica de hidróxidos duplos lamelares (HDL), levando à deslamelação e à formação de óxidos mistos finamente dispersos. Nesse processo, a remoção de água interlamelar, grupos hidroxila e ânions compensadores favorece a contração estrutural e o contato entre partículas primárias, resultando em agregados porosos e morfologicamente irregulares. Esse comportamento é amplamente reportado na literatura para NiAl- MMO obtidos a partir de HDL submetidos a temperaturas intermediárias de calcinação (450–550 °C), nas quais ocorre formação de fases tipo NiO dispersas. A inexistência de partículas facetadas ou de crescimento cristalino está em concordância com os resultados de DRX, que indicaram cristalitos de dimensão nanométrica e

crystalinidade moderada. Em materiais derivados de HDL, essa combinação de baixa definição morfológica e nanocrystalinidade é frequentemente associada à elevada dispersão das fases metálicas e à geração de defeitos estruturais, características desejáveis para aplicações catalíticas e fotocatalíticas.

A Figura 6.3 B apresenta a micrografia do NiCoAl- MMO 500 °C. Observa-se a formação de agregados irregulares constituídos por placas ou flocos sobrepostos, morfologia típica de óxidos mistos derivados de HDL após calcinação. Diferentemente do sistema NiAl- MMO 500 °C, a incorporação de Co contribui para uma textura superficial mais rugosa e heterogênea. A superfície do material exibe poros e cavidades formados durante a desidroxilação e a remoção de espécies interlamelares no tratamento térmico. Esse fenômeno é amplamente descrito para MMOs derivados de HDL e está associado à formação de porosidade do tipo interparticular (Sajwan et al., 2025). Do ponto de vista funcional, tal característica tende a favorecer a acessibilidade aos sítios ativos e a difusão de reagentes, fatores importantes em processos fotocatalíticos heterogêneos. De modo geral, as morfologias observadas para ambos os materiais são consistentes com o comportamento reportado na literatura para óxidos mistos devido ao colapso lamelar, formação de domínios nanocrystalinos e desenvolvimento de agregados porosos.

Figura 6.3: MEV dos óxidos mistos NiAl- MMO e NiCoAl- MMO calcinados a 500 °C



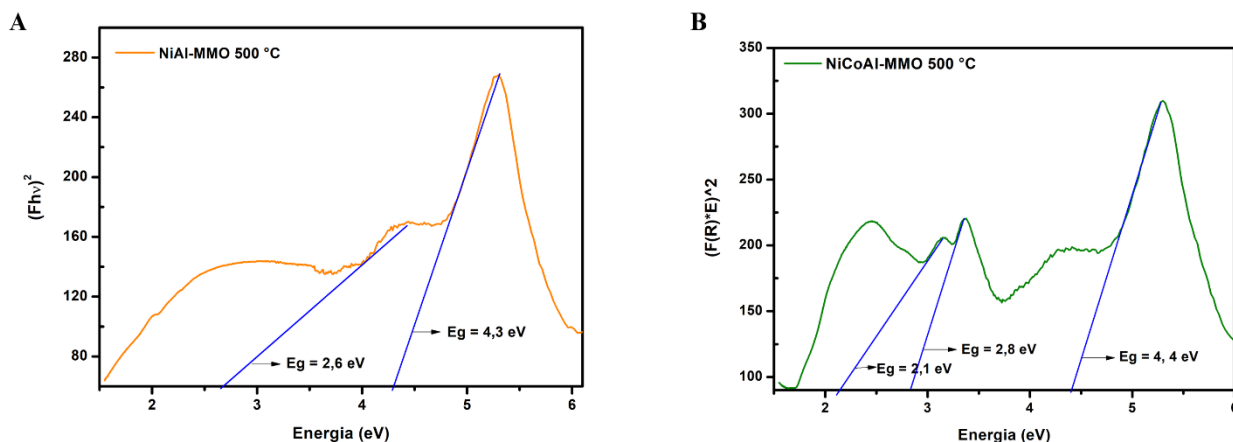
Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

6.4. Análise de Reflectância Difusa - DRS

Os valores de energia de band gap (E_g) dos óxidos mistos NiAl- MMO e NiCoAl- MMO , obtidos após calcinação a 500°C, foram determinados por espectroscopia de reflectância difusa

(DRS) mediante a aplicação da equação de Kubelka-Munk combinada ao método de Tauc Plot, considerando transições eletrônicas diretas permitidas ($n = 2$), conforme descrito por Makula et al. As Figuras 6.4 A e B apresentam os espectros $[F(R) \cdot hv]^2$ em função da energia do fóton incidente (eV) para ambas as amostras. A amostra NiAl-MMO 500°C, a extrapolação linear das bandas de absorção forneceu dois valores de E_g : 2,6 eV e 4,3 eV. O NiO é descrito na literatura como um semicondutor do tipo p com E_g variando entre 3,6 e 4,0 eV para a fase bulk, sendo que valores reduzidos, como o observado neste estudo (2,6 eV), são reportados para sistemas com defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio ou dispersão da fase metálica em óxidos mistos obtidos da decomposição térmica de precursores HDL. O segundo valor, de 4,3 eV, é consistente com as transições ópticas do Al_2O_3 amorfo, conforme reportado na literatura para óxidos de alumínio obtidos por calcinação de hidrotalcitas (Cao et al., 2024).

A incorporação do Co na estrutura, resultando no NiCoAl-MMO 500°C, promoveu alterações expressivas no perfil óptico do material, com o surgimento de uma terceira banda de absorção e a determinação de três valores de E_g , tais como, 2,1 eV, 2,8 eV e 4,4 eV. Esses valores de energia confirmam os dois band gaps ópticos característicos do Co_3O_4 , tipicamente reportados na literatura em torno de 1,70 eV e 2,93 eV, associados a transições eletrônicas nos sítios tetraédricos Co(II) e octaédricos Co(III) da estrutura espinélio. O desvio observado em relação aos valores bulk pode ser atribuído à dispersão das fases na estrutura do óxido misto e às interações metal-metal promovidas pela síntese a partir do precursor HDL. O Co_3O_4 apresenta band gap óptico direto na faixa de 1,66–2,19 eV, sendo classificado como semicondutor do tipo p com reconhecida capacidade fotocatalítica na região do visível para a degradação de poluentes orgânicos. O terceiro valor, de 4,4 eV, permanece associado às transições do Al_2O_3 , em concordância com o observado para o NiAl-MMO. A comparação entre os dois materiais demonstra que a inserção do Co reduz a energia mínima de ativação óptica de 2,6 eV para 2,1 eV, ampliando a resposta espectral do material para a região do visível. Semicondutores com $E_g < 3,0$ eV são capazes de absorver fração do espectro solar, o que é determinante para aplicações fotocatalíticas de degradação de poluentes sob irradiação de luz visível ou solar (Romero-Ortiz et al., 2023).

Figura 6.4: DRS dos óxidos mistos A) NiAl-MMO e B) NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C

Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

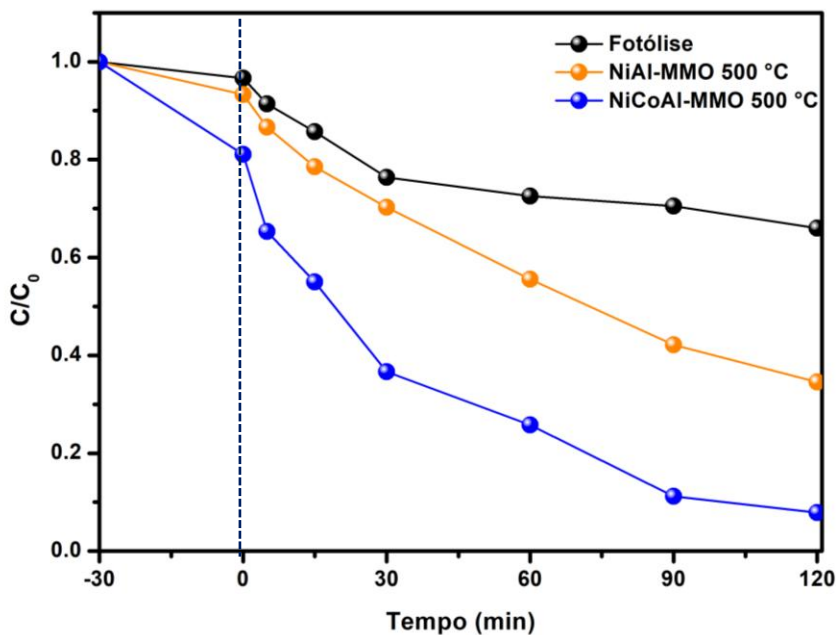
6.5. Ensaios Fotocatalíticos

Ensaios de fotólise direta foram conduzidos na ausência de fotocatalisador para avaliar a radiação UV na degradação da ciprofloxacina (Cipro), conforme apresentado na Figura 6.5. Após 120 min de irradiação, a razão C/C_0 atingiu aproximadamente 0,66, correspondendo a 34% de remoção. A baixa conversão observada indica que a radiação UV, isoladamente, apresenta capacidade limitada para promover a degradação efetiva da Cipro em meio aquoso. Resultados semelhantes têm sido reportados na literatura para fluoroquinolonas, cuja elevada estabilidade fotoquímica e estrutura aromática conferem resistência à fotodegradação direta, tornando o processo dependente da geração de espécies reativas de oxigênio para obter a mineralização. Em contraste, os materiais calcinados a 500 °C apresentaram atividade fotocatalítica distintas. Observa-se que ao final de 120 min, o NiAl-MMO 500 °C reduziu a razão C/C_0 para 0,35 (65% de remoção), enquanto o NiCoAl-MMO 500 °C atingiu C/C_0 igual a 0,08, correspondendo a 92% de degradação. O NiCoAl-MMO 500 °C demonstrou boa atividade no intervalo reacional, com redução da concentração de Cipro já nos primeiros 30 min de irradiação. Esse comportamento cinético sugere maior eficiência no desempenho de geração e separação de cargas fotogeradas, resultando em maior disponibilidade de elétrons e lacunas para as etapas oxidativas.

Estudos recentes envolvendo óxidos mistos contendo cobalto relatam tendência semelhante, atribuindo o aumento da atividade fotocatalítica na mobilidade de portadores de carga e à redução da taxa de recombinação eletrônica, fatores determinantes para a formação contínua de radicais oxidantes, especialmente $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$. Nesse contexto, o desempenho observado para

o NiCoAl-MMO 500 °C é consistente com a literatura, indicando que a incorporação de cobalto favorece a eficiência global do processo fotocatalítico. Adicionalmente, o ensaio de adsorção no escuro (−30 a 0 min) evidenciou contribuição relevante do fenômeno adsortivo. O NiCoAl-MMO apresentou redução inicial de C/C_0 para aproximadamente 0,81 (19% de adsorção). A pré-concentração da Cipro nos sítios superficiais potencializa o processo fotocatalítico subsequente, uma vez que diminui limitações difusionais e favorece a interação entre o poluente e as espécies reativas geradas na superfície do catalisador. Tal sinergia entre adsorção e fotocatalise tem sido amplamente descrita como um fator determinante para o aumento da eficiência em sistemas heterogêneos aplicados à remoção de fármacos em meio aquoso.

Figura 6.5: Degradação da ciprofloxacina usando óxidos mistos NiAl-MMO e NiCoAl-MMO calcinados a 500 °C e a fotólise.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

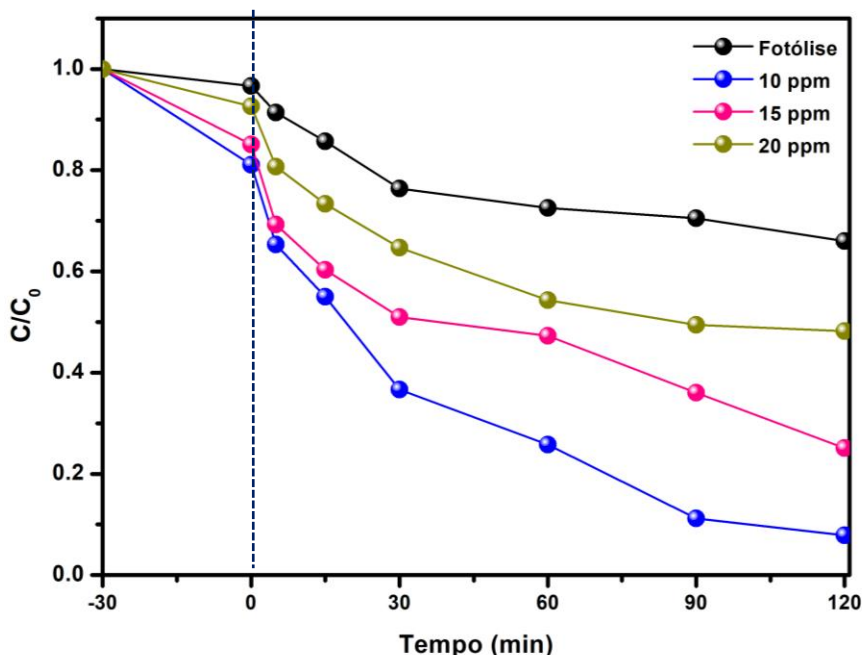
6.6. Avaliação da influência da concentração inicial do poluente na eficiência fotocatalítica

Considerando o desempenho observado nos ensaios preliminares, o NiCoAl-MMO 500 °C foi selecionado para as etapas subsequentes do estudo. A Figura 6.6 apresenta a influência da

concentração inicial de ciprofloxacina (10, 15 e 20 ppm) sobre a eficiência fotocatalítica do NiCoAl- MMO 500 °C. Observa-se que a redução da razão C/C_0 é mais acentuada para a menor concentração avaliada (10 ppm), atingindo aproximadamente 0,08 após 120 min de irradiação. Para 15 ppm, C/C_0 atinge cerca de 0,25 no mesmo intervalo, enquanto para 20 ppm o valor final permanece próximo de 0,48, evidenciando menor conversão sob maiores concentrações iniciais.

O intervalo reacional indica que a taxa de degradação é mais elevada nos primeiros 30–60 min de irradiação, especialmente na condição de 10 ppm, sugerindo maior eficiência na utilização das cargas fotogeradas quando a razão entre espécies reativas e moléculas de poluente é mais favorável. À medida que a concentração inicial aumenta, observa-se redução da taxa aparente de reação, indicando influência de limitações relacionadas à sítios ativos superficiais e à disponibilidade relativa de espécies reativas de oxigênio (Piña-Pérez et al., 2023).

Esse comportamento é consistente com o modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood, amplamente aplicado em fotocatalise heterogênea, no qual a taxa de reação depende da adsorção prévia do contaminante na superfície do catalisador. Em concentrações mais elevadas, a saturação parcial dos sítios ativos e possíveis efeitos de blindagem óptica contribuem para a diminuição da eficiência global do processo. Logo, os resultados demonstram que a concentração inicial do fármaco exerce influência direta sobre o desempenho fotocatalítico do NiCoAl- MMO 500 °C, sendo menores concentrações mais favoráveis à degradação sob as condições experimentais avaliadas (Z. Gao et al., 2021).

Figura 6.6: Estudo da concentração do óxido misto trimetálico NiCoAl- MMO calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ 

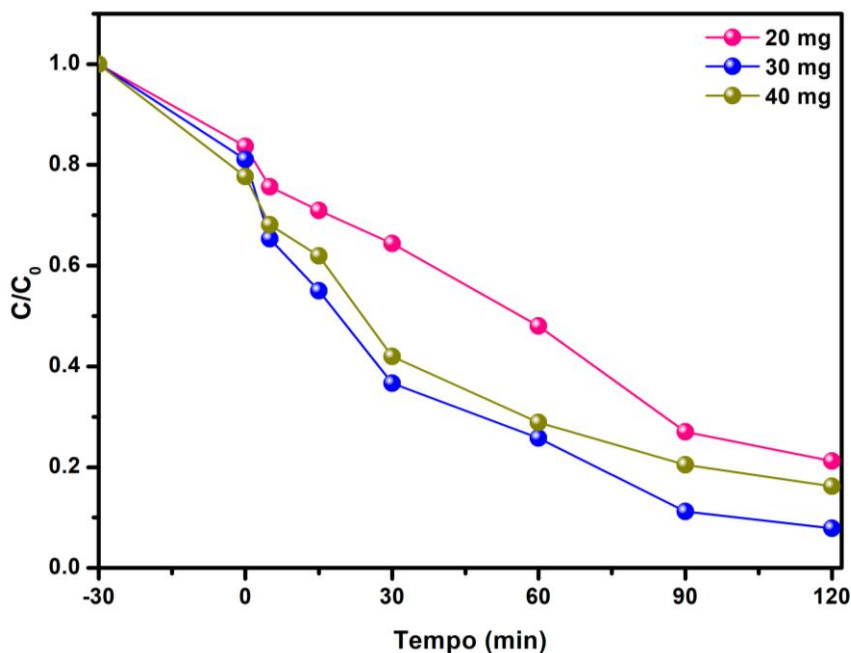
Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

6.7. Avaliação da influência da massa do fotocatalisador na taxa de degradação

O efeito da massa do fotocatalisador NiCoAl- MMO $500\text{ }^\circ\text{C}$ na degradação da ciprofloxacina foi avaliado nas massas de 20, 30 e 40 mg, mantendo-se constantes as demais condições experimentais (Figura 6.7). Verifica-se que, o aumento da massa do fotocatalisador de 20 para 30 mg resultou em maior eficiência de degradação, com C/C_0 atingindo aproximadamente 0,08 após 120 min de irradiação para a condição de 30 mg. Já para 20 mg, o valor final de C/C_0 foi de 0,21, indicando menor eficiência na degradação da ciprofloxacina sob menor massa do fotocatalisador. O aumento adicional da massa para 40 mg não resultou em ganho proporcional de desempenho, sendo observado C/C_0 de 0,16 ao final do período reacional. Esses resultados indicam a existência de uma massa ótima de catalisador nas condições avaliadas, sendo 30 mg a massa que proporcionou a maior taxa aparente de degradação. Observa-se com o aumento inicial da massa é devido à maior disponibilidade de sítios ativos superficiais e à intensificação da geração de espécies reativas de oxigênio. Entretanto, em massas mais elevadas, a dispersão

excessiva de partículas modifica o campo radiativo no meio reacional, reduzindo a fração de fótons que efetivamente alcança a superfície ativa do fotocatalisador. Esse efeito, frequentemente atribuído a fenômenos de espalhamento múltiplo e sombreamento óptico, limita a eficiência global do processo e é amplamente relatado em sistemas fotocatalíticos heterogêneos, nos quais o aumento da concentração de partículas leva à diminuição da taxa de absorção útil de radiação. Nessas condições, o excesso de fotocatalisador favorece a aglomeração e a precipitação das partículas, resultando em menor eficiência de remoção (Sajwan et al., 2025).

Figura 6.7: Estudo da dosagem do óxido misto trimetálico NiCoAl-MMO calcinado a 500 °C na degradação da Cipro, nas condições: pH 7, 120 min, 10 ppm.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

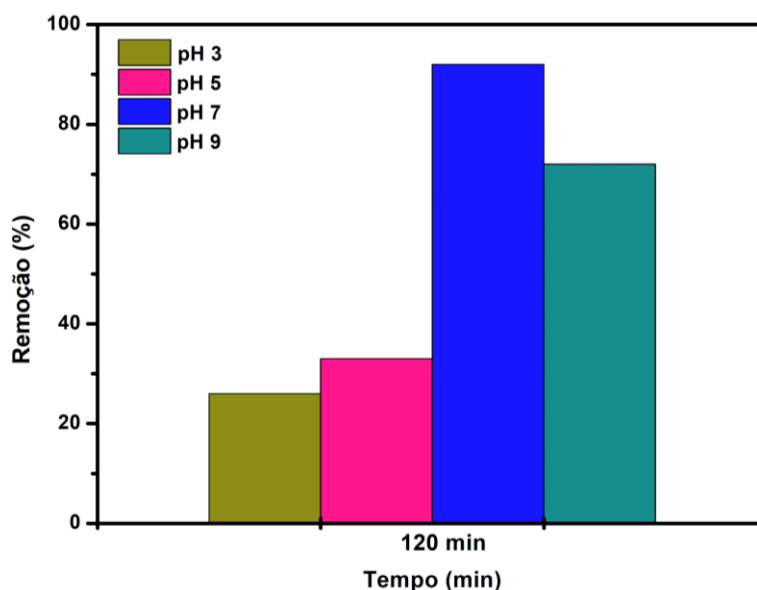
6.8. Influência do pH do meio reacional no desempenho fotocatalítico

O pH da solução exerce papel determinante na eficiência fotocatalítica da ciprofloxacina (Cipro) utilizando o óxido misto NiCoAl MMO 500 °C, pois influencia simultaneamente nas formas iônicas do fármaco, a carga superficial do fotocatalisador e a geração de espécies reativas de oxigênio. Conforme observado na Figura 6.8, apresenta a remoção da Cipro até 120 min com aumento do pH até a condição neutra, atingindo bom desempenho em pH 7 (92 %), seguido por pH 9 (72 %), enquanto valores ácidos (pH 3 e 5) resultam em menores eficiências. Esse

comportamento está diretamente relacionado ao caráter anfótero da ciprofloxacina, que apresenta pK_{a1} 6,1 (grupo carboxílico) e pK_{a2} 8,7 (grupo piperazínico), amplamente reportado na literatura (Chen et al., 2024).

Em meio fortemente ácido (pH 3–5), a Cipro encontra-se predominantemente na forma catiônica, o que pode reduzir a interação com a superfície do MMO quando esta também apresenta caráter positivo próximo ou abaixo do ponto de carga zero (pH_{pzc}). Estudos como os de Nguyen et al. (2019) e Zhang et al. (2020) demonstram que, sob pH ácido, a adsorção de antibióticos fluoroquinolônicos em óxidos metálicos diminui devido à repulsão eletrostática entre espécies protonadas e sítios ativos positivamente carregados. Além disso, em pH ácido ocorre maior recombinação por elétron–lacuna e menor formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$), diminuindo a eficiência fotocatalítica. Nesse contexto, o desempenho fotocatalítico máximo observado em pH 7 indica que a faixa próxima à neutralidade favorece a fotodegradação da ciprofloxacina pelo NiCoAl-MMO 500 °C. Em meio alcalino pH 9, embora a remoção permaneça elevada em relação ao meio ácido, verifica-se menor eficiência quando comparada à condição neutra. Além disso, em pH 9, espécies inorgânicas como HCO_3^- e NO_3^{2-} podem atuar como sequestradoras de radicais hidroxila ($\bullet OH$), reduzindo a disponibilidade dessas espécies oxidantes e, conseqüentemente, a eficiência do processo (Gil et al., 2020; Liao et al., 2021).

Figura 6.8: Estudo do pH utilizando óxido misto trimetálico NiCoAl-MMO calcinado a 500 °C na degradação da Cipro.

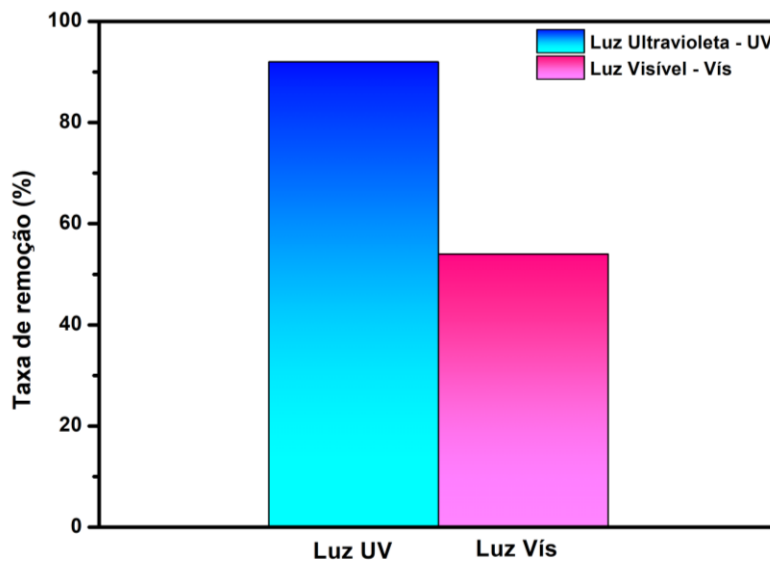


Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

6.9. Avaliação do efeito da fonte de irradiação na atividade fotocatalítica

A influência da fonte de irradiação na atividade fotocatalítica do NiCoAl-MMO 500 °C foi avaliada sob radiação ultravioleta (UV) e luz visível (Vis), utilizando a ciprofloxacina como contaminante de estudo em tempo reacional de 120 min. Conforme apresentado na Figura 6.9, o material obteve 92% de remoção sob irradiação UV, enquanto sob luz visível foi observada remoção em torno de 54% no mesmo intervalo. O desempenho sob luz visível é particularmente relevante, pois demonstra que o NiCoAl-MMO 500 °C apresenta resposta fotocatalítica além da região UV do espectro eletromagnético. Essa atividade pode ser associada à formação de fases de óxidos de metais de transição durante a calcinação, especialmente Co_3O_4 , cujo band gap relativamente estreito (1,5–2,1 eV) favorece a absorção de fótons na região visível. Conseqüentemente, ocorre a geração de pares elétron–lacuna (e^-/h^+), promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio responsáveis pela degradação do fármaco (LI et al., 2013; ZHAO et al., 2017). A remoção de 54% em 120 min sob luz visível sugere tempos de irradiação mais prolongados que podem conduzir a maiores eficiências de degradação, possivelmente aproximando-se dos valores obtidos sob UV. Esse comportamento está de acordo com relatos da literatura para fotocatalisadores baseados em óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Wang et al. (2019) observaram que materiais análogos, quando submetidos a tempos reacionais mais longos sob luz visível, exibiram desempenho fotocatalítico aprimorado na degradação de contaminantes emergentes, atribuindo esse efeito à menor taxa de geração de radicais $\bullet\text{OH}$ sob fótons de menor energia. Nesse contexto, o desempenho do NiCoAl-MMO sob luz visível revela-se promissor, indicando potencial aplicação do material sob irradiação solar simulada, o que é altamente relevante do ponto de vista prático e econômico para o tratamento de efluentes contendo micropoluentes farmacêuticos.

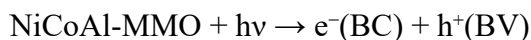
Figura 6.9: Efeito da fonte de irradiação (UV e visível) na remoção fotocatalítica da ciprofloxacina pelo NiCoAl-MMO (500 °C) após 120 min.



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa

6.10. Investigação do mecanismo reacional por meio de agentes sequestradores de espécies reativas

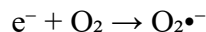
Os experimentos utilizando os agentes sequestradores de espécies reativas fornecem evidências mecanísticas importantes sobre a degradação fotocatalítica da ciprofloxacina (Cipro) pelo NiCoAl-MMO 500 °C, apresentados na Figura 6.10. A diminuição da remoção na presença de EDTA indica que as lacunas foto geradas (h^+) constituem as principais espécies oxidantes do sistema. Em contraste, a redução parcial observada com a adição de isopropanol evidencia que os radicais hidroxila ($\bullet OH$) participam do processo, porém com contribuição secundária. Sob irradiação, o NiCoAl-MMO absorve fótons com energia igual ou superior ao seu band gap, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC):



As lacunas foto geradas apresentam elevado potencial oxidante e podem promover a oxidação direta da ciprofloxacina previamente adsorvida na superfície do catalisador, configurando a rota do processo. Paralelamente, sugere-se uma fração das lacunas reage com moléculas de água ou grupos hidroxila superficiais, levando à formação de radicais $\bullet OH$:

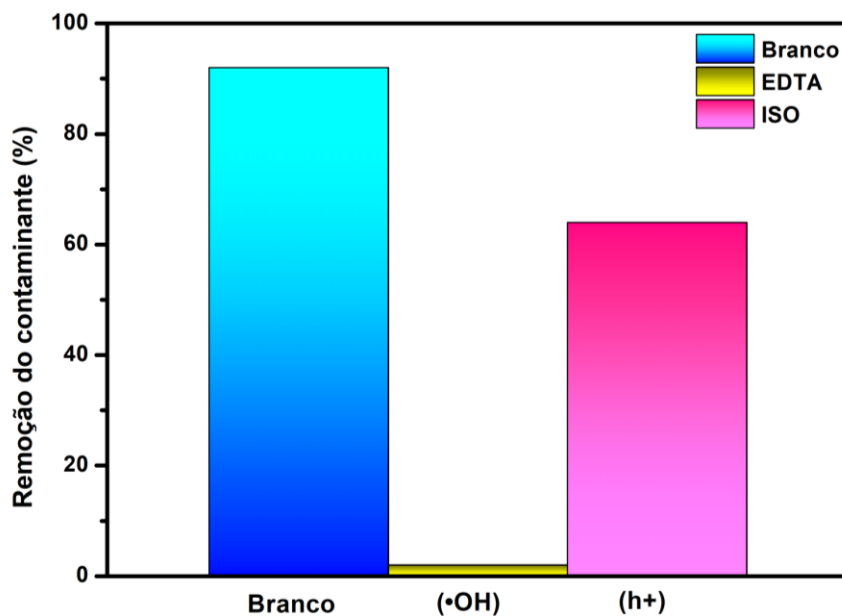


Simultaneamente, os elétrons na banda de condução podem reduzir o oxigênio dissolvido, gerando radicais superóxido:



A presença de espécies de Ni e Co na matriz do óxido misto pode ainda favorecer a separação dos pares elétron–lacuna por meio de ciclos redox reversíveis (Ni^{2+}/Ni^{3+} e Co^{2+}/Co^{3+}). Esses centros metálicos atuam como sítios de capturas de cargas, reduzindo a recombinação eletrônica e facilitando a transferência interfacial de carga. Além disso, tais pares redox podem participar de processos oxidativos secundários, contribuindo para a geração de espécies reativas de oxigênio. Do ponto de vista energético, a posição da banda de valência do NiCoAl-MMO 500 °C é suficientemente positiva para permitir a oxidação direta da ciprofloxacina, enquanto a banda de condução apresenta potencial adequado para a redução do O_2 a $O_2^{\bullet -}$. A predominância da via mediada por lacunas indica que o potencial oxidante da BV desempenha papel determinante na eficiência fotocatalítica do material (Teixeira et al., 2025).

Figura 6.10: Estudo do pH utilizando óxido misto trimetálico NiCoAl-MMO calcinado a 500 °C na degradação da Cipro



Fonte: Elaborado pela autora – Dados da pesquisa



CAPÍTULO 7: CONCLUSÃO E REFERÊNCIAS

7.1. CONCLUSÃO

A presente tese foi estruturada em capítulos interligados, organizados de modo a integrar uma abordagem sistemática da literatura com investigações experimentais voltadas ao desenvolvimento e aplicação de hidróxidos duplos lamelares e seus derivados em processos de remediação ambiental e conversão de energia. Nesse contexto, a etapa inicial, fundamentada em revisão sistemática, permitiu consolidar o estado da arte e identificar os principais fatores que governam o desempenho desses materiais, evidenciando a influência direta das propriedades estruturais, composicionais e eletrônicas nos processos de adsorção, fotocatalise e produção fotocatalítica de hidrogênio.

A partir dessa base teórica, os capítulos subsequentes aprofundaram a investigação experimental, demonstrando que a estrutura lamelar dos hidróxidos duplos lamelares, associada à sua capacidade de troca aniônica e à diversidade de interações superficiais, favorece sua aplicação como adsorventes eficientes para a remoção de contaminantes emergentes. O estudo do sistema CoAl evidenciou que a síntese hidrotérmica possibilita a obtenção de materiais com elevada organização estrutural e estabilidade, refletindo diretamente em seu desempenho adsorptivo. Os resultados indicaram cinética rápida, elevada capacidade de adsorção e forte dependência do pH, com predominância de mecanismos de quimissorção, complexação superficial e troca aniônica, confirmando a viabilidade do material para aplicações em tratamento de efluentes aquosos.

Considerando, entretanto, que a adsorção não promove a degradação dos contaminantes, a investigação avançou para a modificação estrutural desses materiais por meio de calcinação, com o objetivo de obter óxidos metálicos mistos com propriedades fotocatalíticas aprimoradas. Essa transformação resultou em alterações significativas nas propriedades eletrônicas, favorecendo a separação de cargas e a geração de espécies reativas, o que se refletiu no aumento da eficiência na degradação de fármacos em solução aquosa.

Adicionalmente, verificou-se que a modulação composicional desempenha papel determinante no desempenho fotocatalítico. A incorporação de cátions metálicos em sistemas derivados de NiAl promoveu modificações estruturais e eletrônicas que contribuíram para a redução da recombinação de pares elétron-lacuna e para a ampliação da resposta espectral dos materiais, especialmente na região do visível. Como consequência, observou-se incremento na atividade fotocatalítica, associado à atuação sinérgica de espécies reativas, evidenciando a

importância do controle da composição e da engenharia de defeitos no desenvolvimento de materiais mais eficientes.

No âmbito da conversão de energia, os resultados demonstraram que os hidróxidos duplos lamelares também apresentam potencial relevante na produção fotocatalítica de hidrogênio por divisão da água. Dentre os sistemas investigados, o material baseado em NiAl destacou-se em função de suas propriedades eletrônicas, como menor energia de band gap e maior eficiência na separação de cargas, além da atuação de sítios metálicos como centros co-catalíticos, favorecendo a reação de evolução de hidrogênio. Esses aspectos sustentaram a proposição de sistemas mais complexos, com vistas à ampliação da eficiência e da aplicabilidade desses materiais.

De forma integrada, os resultados obtidos ao longo dos diferentes capítulos demonstram que os hidróxidos duplos lamelares podem atuar tanto como adsorventes quanto como precursores de materiais fotoativos, estabelecendo uma plataforma versátil para aplicações ambientais e energéticas. Essa abordagem evidencia a possibilidade de integração entre processos de remoção e degradação de contaminantes, associada à geração de valor energético, o que confere relevância estratégica a esses materiais no contexto de tecnologias sustentáveis.

Apesar dos avanços alcançados, ainda se destacam desafios relacionados à padronização experimental, ao aprofundamento dos estudos mecanísticos, à avaliação da estabilidade estrutural em longo prazo e à investigação de possíveis processos de lixiviação de cátions metálicos. Além disso, a otimização da atividade sob radiação visível permanece como um aspecto crítico para a viabilização de aplicações em escala real.

Por fim, os resultados desta tese contribuem para o avanço do conhecimento na área de materiais multifuncionais, evidenciando que a modulação racional de hidróxidos duplos lamelares e seus derivados representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras, alinhadas aos desafios globais relacionados ao acesso à água de qualidade e à transição energética.

7.2. REFERÊNCIAS

- Abo El-Reesh, G. Y., Farghali, A. A., Taha, M., & Mahmoud, R. K. (2020). Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxides using urea and glycerol and their enhanced adsorption behavior for Cr(VI) removal. *Scientific Reports*, *10*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57519-4>
- Alfa, I., Hafeez, H. Y., Mohammed, J., Abdu, S., Suleiman, A. B., & Ndikilar, C. E. (2024a). A recent progress and advancement on MoS₂-based photocatalysts for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water splitting. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 71, pp. 1006–1025). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.203>
- Alfa, I., Hafeez, H. Y., Mohammed, J., Abdu, S., Suleiman, A. B., & Ndikilar, C. E. (2024b). A recent progress and advancement on MoS₂-based photocatalysts for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water splitting. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 71, pp. 1006–1025). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.203>
- Al-Hossainy, A. F., Ibrahim, A., & Zoromba, M. S. (2019). Synthesis and characterization of mixed metal oxide nanoparticles derived from Co–Cr layered double hydroxides and their thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(12), 11627–11642. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01520-9>
- Ali Hammood, Z., & A. Mohammed, A. (2024). Enhanced adsorption of ciprofloxacin from an aqueous solution using a novel CaMgAl-layered double hydroxide/red mud composite. *Results in Engineering*, *23*. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102600>
- Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., & Aparicio, P. (2011). Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In *Developments in Clay Science* (Vol. 3, pp. 281–298). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00012-8>
- Anbarasan, R., Lee, W. D., & Im, S. S. (2005). Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides-XRD study. In *Bull. Mater. Sci* (Vol. 28, Number 2).
- Arumugam, M., Subha, N., Sankar, A. R., Natarajan, T. S., & Yang, H. H. (2025). Layered double hydroxide materials based next-generation photocatalytic system for CO₂ reduction and H₂ production applications. In *FlatChem* (Vol. 54). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2025.100947>
- Azri, N., Chebbi, R., Ouakouak, A., Hecini, L., Isinkaralar, K., Fadel, A., Bokov, D. O., Prakash, C., & Hosseini-Bandegharai, A. (2024). Single and binary adsorption of paracetamol and diclofenac onto biochar produced from pepper stem: Which adsorption properties change in the binary system? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *694*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134136>

- Berhane, T. M., Levy, J., Krekeler, M. P. S., & Danielson, N. D. (2016). Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature. *Applied Clay Science*, 132–133, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.023>
- Boumeriame, H., Da Silva, E. S., Cherevan, A. S., Chafik, T., Faria, J. L., & Eder, D. (2021). Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. In *Journal of Energy Chemistry* (Vol. 64, pp. 406–431). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.050>
- Chagas, L. H., De Carvalho, G. S. G., Do Carmo, W. R., San Gil, R. A. S., Chiaro, S. S. X., Leitão, A. A., Diniz, R., De Sena, L. A., & Achete, C. A. (2015). MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition. *Materials Research Bulletin*, 64, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.062>
- Chen, F., Tang, H., Lin, J., Kang, R., Tang, D., & Liu, J. (2024). Ciprofloxacin is a novel anti-ferroptotic antibiotic. *Heliyon*, 10(11). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32571>
- Chuaicham, C., Inoue, T., Balakumar, V., Tian, Q., & Sasaki, K. (2022). Fabrication of visible-light-active ZnCr mixed metal oxide/fly ash for photocatalytic activity toward pharmaceutical waste ciprofloxacin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 108, 263–273. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.01.006>
- Chuaicham, C., Sekar, K., Balakumar, V., Mittraphab, Y., Shimizu, K., Ohtani, B., & Sasaki, K. (2022). Fabrication of graphitic carbon nitride/ZnTi-mixed metal oxide heterostructure: Robust photocatalytic decomposition of ciprofloxacin. *Journal of Alloys and Compounds*, 906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164294>
- Corrêa, F. G., Araujo, R. J. P., Campos, V. N. S., Silva, M. do S. C., Cutrim, E. S. M., Rojas, A., Teixeira, M. M., Garcia, M. A. S., & Alcântara, A. C. S. (2025). Layered Double Hydroxides Modified with Carbon Quantum Dots as Promising Materials for Pharmaceutical Removal. *Minerals*, 15(9). <https://doi.org/10.3390/min15090899>
- Costa, J. A. S., De Jesus, R. A., Santos, D. O., Neris, J. B., Figueiredo, R. T., & Paranhos, C. M. (2021). Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Number 3). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105259>
- Davoudli, H. K., Saadat, S., Rahsepar, M., & Azadi, F. (2021). Investigating the role of the morphology of the Zn-Al LDH on the adsorption of humic acid from aqueous solutions. *Water Science and Technology*, 84(7), 1663–1677. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.373>
- Duddi, R., Shivani, Dhiman, S., Singh, A. K., Kamboj, N., & Kumar, S. (2025). Hydrothermally synthesised porous NiAl-LDH as an efficient pseudocapacitive material in asymmetric supercapacitors. *Hybrid Advances*, 8. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100372>

- Duy Nguyen, T., Thi Phuong Bui, Q., Quang Huy Phan, H., Xuan Thang, C., Thi Bao Tran, L., Xuan Tien, L., Giang Bach, L., Trong Tan, L., Thanh, T., Phu, T., & Chi Minh, H. (2016). Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides with divalent ions (Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , and Zn^{2+}). In *Journal of Materials Science & Surface Engineering* (Vol. 4, Number 7). <http://www.jmsse.org/>
- Evans, D. G., & Slade, R. C. T. (2005). Structural aspects of layered double hydroxides. *Structure and Bonding*, 119, 1–87. https://doi.org/10.1007/430_005
- Faiza Bergaya, G. L. (2001). Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19, 1–3.
- Farhan, A., Khalid, A., Maqsood, N., Iftekhar, S., Sharif, H. M. A., Qi, F., Sillanpää, M., & Asif, M. B. (2024). Progress in layered double hydroxides (LDHs): Synthesis and application in adsorption, catalysis and photoreduction. In *Science of the Total Environment* (Vol. 912). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169160>
- Feitosa, M. H. A., Santos, A. M., Wong, A., Moraes, C. A. F., Grosseli, G. M., Nascimento, O. R., Fadini, P. S., & Moraes, F. C. (2024). Photoelectrocatalytic removal of antibiotic ciprofloxacin using a photoanode based on Z-scheme heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, 493, 152291. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152291>
- Feng, X., Qiu, B., Dang, Y., & Sun, D. (2021). Enhanced adsorption of naproxen from aquatic environments by β -cyclodextrin-immobilized reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, 412, 128710. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128710>
- Fraïha, O., Hadoudi, N., Zaki, N., Salhi, A., Amhamdi, H., Akichouh, E. H., Mourabit, F., & Ahari, M. (2024). Comprehensive review on the adsorption of pharmaceutical products from wastewater by clay materials. In *Desalination and Water Treatment* (Vol. 317). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100114>
- Gabriel, R., dos Santos Lins, P. V., Vilela, F. de A. M., de Carvalho, S. H. V., Brandão, R. J., Soletti, J. I., & Meili, L. (2024). Synthesis of layered double hydroxides: Investigating the impact of stirring conditions and reactor design parameters. *Heliyon*, 10(8). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30116>
- Gao, F., Yuan, J., Huang, X., Lei, R., Jiang, C., Zhuang, J., & Liu, P. (2021). Directional transfer of photo-generated charges mediated by cascaded dual defects in ternary photocatalyst ZnS/ZnO-In₂O₃ with enhanced photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 416. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129159>
- Giannelis, E. P. (1998). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. In *Applied Organometallic Chemistry* (Vol. 12, Numbers 10–11, pp. 675–680). John Wiley and Sons Ltd. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199810/11\)12:10/11<675::AID-AOC779>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199810/11)12:10/11<675::AID-AOC779>3.0.CO;2-V)

- Gil, J. J., Aguilar-Martínez, O., Piña-Pérez, Y., Pérez-Hernández, R., Santolalla-Vargas, C. E., Gómez, R., & Tzompantzi, F. (2020). Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H₂ production by photocatalysis. *Renewable Energy*, *145*, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.001>
- Goh, K. H., Lim, T. T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. In *Water Research* (Vol. 42, Numbers 6–7, pp. 1343–1368). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
- Hamdi, S., Gharbi-Khelifi, H., Barreiro, A., Mosbahi, M., Cela-Dablanca, R., Brahmi, J., J. Fernández-Sanjurjo, M., Núñez-Delgado, A., Issaoui, M., & Álvarez-Rodríguez, E. (2024). Tetracycline adsorption/desorption by raw and activated Tunisian clays. *Environmental Research*, *242*. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117536>
- Han, Z., Li, B., Mu, Z., Yang, M., Niu, S., Zhang, J., & Ren, L. (2015). Fabrication of the replica templated from butterfly wing scales with complex light trapping structures. *Applied Surface Science*, *355*, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.119>
- Heidari, G., Afruzi, F. H., & Zare, E. N. (2023). Molecularly Imprinted Magnetic Nanocomposite Based on Carboxymethyl Dextrin for Removal of Ciprofloxacin Antibiotic from Contaminated Water. *Nanomaterials*, *13*(3). <https://doi.org/10.3390/nano13030489>
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 93, pp. 57–77). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, *129–130*, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Ji, T., Wang, C., Han, Y., Liu, Q., Li, L., Zhao, R., Han, J., & Wang, L. (2025). Hollow dodecahedral Zn_{0.3}Cd_{0.7}S@NiCo-mixed metal oxide p-n heterojunction with high-efficiency photocatalytic hydrogen production activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, *677*, 922–932. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.08.125>
- Jin, L., Sun, Y., Zhou, X., Wen, J., Wang, F., Ning, X., Wen, Y., Wu, D., & Peng, L. (2022). One-Step Synthesis of Layered Double Hydroxides by a Solvent-Free Method. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *10*(39), 12955–12961. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04436>
- Jing, C., Liu, X., Yao, H., Yan, P., Zhao, G., Bai, X., Dong, B., Dong, F., Li, S., & Zhang, Y. (2019). Phase and morphology evolution of CoAl LDH nanosheets towards advanced supercapacitor applications. *CrystEngComm*, *21*(33), 4934–4942. <https://doi.org/10.1039/c9ce00905a>

- Karthik, P., Rajesh, J., & Ravichandran, S. (2024). Enhancement photocatalytic activity of CeO₂ infused CA@Gelatin nanocomposites for the degradation of organic dyes under UV-light irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 50. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104474>
- Kaur, H., Singh, S., & Pal, B. (2021a). A brief review on modified layered double hydroxides for H₂ production through photoinduced H₂O splitting. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100451. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100451>
- Kaur, H., Singh, S., & Pal, B. (2021b). A brief review on modified layered double hydroxides for H₂ production through photoinduced H₂O splitting. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100451. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100451>
- Khalid, N. R., Rizwan Kamal, M., Tahir, M. B., Rafique, M., Niaz, N. A., Ali, Y., Alzaid, M., Alrobei, H., & Muhammad, S. (2021). Fabrication of direct Z-scheme MoO₃/N-MoS₂ photocatalyst for synergistically enhanced H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(80), 39822–39829. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.230>
- Khosravi, M., Feizi, H., Haghghi, B., Allakhverdiev, S. I., & Najafpour, M. M. (2021). Investigation of photo-electrochemical response of iron oxide/mixed-phase titanium oxide heterojunction toward possible solar energy conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(10), 7241–7253. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.247>
- Kiralj, A., Tomić, Ž., Hadnadjev-Kostic, M., Lukić, N., Vulić, T., Grahovac, J., & Jokić, A. (2021). Application of the adsorbent CR-100 for Ammonium Removal: Thermodynamic and Kinetic Studies. *Croatica Chemica Acta*, 94(4). <https://doi.org/10.5562/cca3864>
- Lee, S.-B., Ko, E.-H., Park, J. Y., & Oh, J.-M. (2021). Mixed Metal Oxide by Calcination of Layered Double Hydroxide: Parameters Affecting Specific Surface Area. *Nanomaterials*, 11(5), 1153. <https://doi.org/10.3390/nano11051153>
- Li, C., Wang, F., Xu, X., Shi, Y., Liang, J., Yang, R., Liu, J., & Zhao, Z. (2023). A high-capacity malleable cellulose aerogel with layered double hydroxide decorating ZIF-8 for efficient adsorption of ciprofloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 455. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140841>
- Li, F., Zhang, L., Evans, D. G., & Duan, X. (2004). Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 244(1–3), 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.06.022>
- Li, Q., Wei, G., Duan, G., Zhang, L., Li, Z., Wei, Z., Zhou, Q., & Pei, R. (2022). Photocatalysis activation of peroxydisulfate over oxygen vacancies-rich mixed metal oxide derived from red mud-based layered double hydroxide for ciprofloxacin degradation. *Separation and Purification Technology*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120733>

- Li, X., Lu, X., Meng, Y., Yao, C., & Chen, Z. (2013). Facile synthesis and catalytic oxidation property of palygorskite/ mesocrystalline $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.057>
- Limau Jadam, M., Halimah Sarijo, S., & Jubri, Z. (2022). Synthesis and characterisation of layered double hydroxides with varying divalent metal cations: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} . *Materials Today: Proceedings*, 66(P10), 4015–4019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.162>
- Luo, Y., Luo, Y., Liu, C., Qin, W., Dai, Y., Xie, Y., Wang, X., & Zhang, J. (2025). Construction of NiAl-LDH/Mn_{0.5}Cd_{0.5}S heterostructure for enhancing photocatalytic H₂ evolution. *Fuel*, 395. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135184>
- Macedo, R. D. S., Boni Fazzi, R., Da Costa Ferreira, A. M., & Constantino, V. R. L. (2020). Cobalt-based layered double hydroxides revisited: Evidence for oxidizing radical generation. *New Journal of Chemistry*, 44(24), 10022–10032. <https://doi.org/10.1039/d0nj00380h>
- Mahgoub, S. M., Rudayni, H. A., Allam, A. A., Alsalamah, S. A., Elrafey, A., Abdelazeem, R., Kotp, A. A., Abdelsatar, M. M., Shafi, R., & Mahmoud, R. (2025). Green removal and waste valorization of ciprofloxacin from water using zinc–iron LDH–chia seed biocomposites: integrated adsorption, computational modeling, and electrochemical conversion. *RSC Advances*, 15(45), 37705–37726. <https://doi.org/10.1039/D5RA06018D>
- Malakootian, M., Faraji, M., Malakootian, M., & Nozari, M. (2021). Ciprofloxacin removal from aqueous media by adsorption process: A systematic review and meta-analysis. *Desalination and Water Treatment*, 229, 252–282. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27334>
- Mališová, M., Horňáček, M., Mikulec, J., Hudec, P., & Jorík, V. (2018). FTIR study of hydrotalcite. *Acta Chimica Slovaca*, 11(2), 147–156. <https://doi.org/10.2478/acs-2018-0021>
- Marques, D., Mota, S., Freitas, M. M., & Silva, P. C. (2022). Ciprofloxacin and carbamazepine adsorption on activated carbon produced from leather residues. *Desalination and Water Treatment*, 260, 235–240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28549>
- Matsuda, K., Iio, N., Kawashimo, M., Okuda, A., Fukuzaki, R., Tarutani, N., Katagiri, K., & Inumaru, K. (2023). Comprehensive Analysis of the Chemical and Structural Transformations of Mg–Al–CO₃ Layered Double Hydroxides with Different Mg/Al Ratios at Elevated Temperatures. *Inorganic Chemistry*, 62(42), 17276–17287. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02571>
- Miyata, S. (1983). ANION-EXCHANGE PROPERTIES OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS. In *Clays and Clay Minerals* (Vol. 31, Number 4).
- Mkaddem, H., Rosales, E., Pazos, M., Ben Amor, H., Sanromán, M. A., & Mejjide, J. (2022). Anti-inflammatory drug diclofenac removal by a synthesized MgAl layered double hydroxide. *Journal of Molecular Liquids*, 359. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119207>
- Mosaffa, E., Jamshidi, E., Patel, H., Manteghi, F., Ghafuri, H., Kikani, B. A., & Banerjee, A. (2025). Enhanced adsorption removal of levofloxacin using antibacterial LDH-biochar cross-

- linked chitosan/PVA beads through batch and column approaches; comprehensive isothermal and kinetic study. *Desalination*, 599. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118452>
- Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326–1337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>
- Olivera, S., Chaitra, K., Venkatesh, K., Muralidhara, H. B., Inamuddin, Asiri, A. M., & Ahamed, M. I. (2018). Cerium dioxide and composites for the removal of toxic metal ions. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 16, Number 4, pp. 1233–1246). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0747-2>
- Ouyang, J., Zhao, Z., Suib, S. L., & Yang, H. (2019). Degradation of Congo Red dye by a Fe₂O₃@CeO₂-ZrO₂/Palygorskite composite catalyst: Synergetic effects of Fe₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, 539, 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.052>
- Pan, D., Ge, S., Zhao, J., Shao, Q., Guo, L., Zhang, X., Lin, J., Xu, G., & Guo, Z. (2018). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed-metal oxides derived from NiCoFe ternary layered double hydroxides. *Dalton Transactions*, 47(29), 9765–9778. <https://doi.org/10.1039/C8DT01045E>
- Pan, D., Ge, S., Zhao, J., Tian, J., Shao, Q., Guo, L., Mai, X., Wu, T., Murugadoss, V., Liu, H., Ding, T., Angaiah, S., & Guo, Z. (2019). Synthesis and Characterization of ZnNiIn Layered Double Hydroxides Derived Mixed Metal Oxides with Highly Efficient Photoelectrocatalytic Activities. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(2), 836–848. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04829>
- Park, C., Song, J., Lee, G., & Hong, H. J. (2025). Mechanistic study of direct Mg-Al layered double hydroxide formation for the removal of amphoteric ciprofloxacin(CIP) antibiotics from aqueous media. *Separation and Purification Technology*, 367. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132901>
- Patil, D. S., Pawar, S. A., Lee, S. H., & Shin, J. C. (2020). CoFe layered double hydroxide for enhanced electrochemical performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 862. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114012>
- Pereira, S. K., Kini, S., Prabhu, B., & Jeppu, G. P. (2023). A simplified modeling procedure for adsorption at varying pH conditions using the modified Langmuir–Freundlich isotherm. *Applied Water Science*, 13(1). <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01800-6>
- Pham, T. D., Vu, T. N., Nguyen, H. L., Le, P. H. P., & Hoang, T. S. (2020). Adsorptive removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous solution using protein-modified nanosilica. *Polymers*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/polym12010057>
- Phan, M. V., Tran, T. K. T., Pham, Q. N., Do, M. H., Nguyen, T. H. N., Nguyen, M. T., Phan, T. T., & To, T. X. H. (2024). Controllable synthesis of layered double hydroxide nanosheets to build

organic inhibitor-loaded nanocontainers for enhanced corrosion protection of carbon steel. *Nanoscale Advances*, 6(2), 606–619. <https://doi.org/10.1039/d3na00570d>

Piña-Pérez, Y., Samaniego-Benítez, E., Sierra-Uribe, J. H., González, F., Tzompantzi, F., Lartundo-Rojas, L., & Mantilla, Á. (2024a). Ethylenediamine-assisted solvothermal synthesis of ZnS/ZnO photocatalytic heterojunction for high-efficiency hydrogen production. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(25), 36118–36135. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27206-8>

Piña-Pérez, Y., Samaniego-Benítez, E., Sierra-Uribe, J. H., González, F., Tzompantzi, F., Lartundo-Rojas, L., & Mantilla, Á. (2024b). Ethylenediamine-assisted solvothermal synthesis of ZnS/ZnO photocatalytic heterojunction for high-efficiency hydrogen production. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(25), 36118–36135. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27206-8>

Piña-Pérez, Y., Samaniego-Benitez, J. E., Tzompantzi, F., Lartundo-Rojas, L., Garcia-Garcia, A., Mantilla, A., & Romero-Ortiz, G. (2023a). Photocatalytic hydrogen production using bimetallic and trimetallic hydrotalcite as photocatalysts. *Materials Letters*, 330. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133205>

Piña-Pérez, Y., Samaniego-Benitez, J. E., Tzompantzi, F., Lartundo-Rojas, L., Garcia-Garcia, A., Mantilla, A., & Romero-Ortiz, G. (2023b). Photocatalytic hydrogen production using bimetallic and trimetallic hydrotalcite as photocatalysts. *Materials Letters*, 330. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133205>

Radji, G., Laksaci, H., Ben Moussa, F., Hiri, A., Bettahar, N., Contreras, S., & Medina, F. (2025). Trimetallic layered double hydroxides systems as non-noble metal photocatalysts: A comparative study toward enhanced hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150792>

Rath, A., Sahu, P. K., Champati, A., Pradhan, A., Madhual, A., Mishra, P. M., & Naik, B. (2025). A novel Cu–Al LDH/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst for environmental remediation of cresol red. *Discover Applied Sciences*, 7(8). <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07438-8>

Rathee, G., Awasthi, A., Sood, D., Tomar, R., Tomar, V., & Chandra, R. (2019). A new biocompatible ternary Layered Double Hydroxide Adsorbent for ultrafast removal of anionic organic dyes. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52849-4>

Ravuru, S. S., Jana, A., & De, S. (2019). Synthesis of NiAl- layered double hydroxide with nitrate intercalation: Application in cyanide removal from steel industry effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 791–800. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.122>

Romero-Ortiz, G., Samaniego-Benitez, E., Tzompantzi, F., Mantilla, A., Garibay-Febles, V., & Calderon, H. A. (2023). Electron Microscopy of 2D/3D ZnAl/ZnSn(OH) Hydrotalcite/Zinc Tin Composite Nanophotocatalyst. *Microscopy and Microanalysis: The Official Journal of*

Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 29(1), 1975–1977. <https://doi.org/10.1093/micmic/ozad067.1023>

Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F. M., Wicklein, B., Alcântara, A. C. S., & Aranda, P. (2013). Fibrous clays based bionanocomposites. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 38, Numbers 10–11, pp. 1392–1414). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.004>

Sajwan, D., Sharma, M., Kumar, S., Dahiya, J., Mishra, B. P., & Krishnan, V. (2025). Defect Engineering in NiAl Mixed-Metal Oxides Derived from Layered Double Hydroxide for Enhanced Photocatalytic Nitrogen Fixation. *ChemCatChem*, 17(14). <https://doi.org/10.1002/cctc.202500415>

Sarkar, S., & Upadhyay, C. (2025). Layered double hydroxides for industrial wastewater remediation: A review. In *Catalysis Today* (Vol. 445). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.115101>

Semwal, N., Mahar, D., Chatti, M., Dandapat, A., & Chandra Arya, M. (2023). “Adsorptive removal of Congo Red dye from its aqueous solution by Ag–Cu–CeO₂ nanocomposites: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics.” *Heliyon*, 9(11). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22027>

Seo, P. W., Bhadra, B. N., Ahmed, I., Khan, N. A., & Jung, S. H. (2016). Adsorptive Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water with Functionalized Metal-organic Frameworks: Remarkable Adsorbents with Hydrogen-bonding Abilities. *Scientific Reports*, 6(1), 34462. <https://doi.org/10.1038/srep34462>

Sikri, N., Kumar, S., Behera, B., & Mehta, J. (2025). Graphene oxide/layered double hydroxide composite as highly efficient and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin from aqueous phase. *Frontiers in Nanotechnology*, 7. <https://doi.org/10.3389/fnano.2025.1578620>

Singer, A. (2002). *Chapter 18 Palygorskite and Sepiolite*.

Sousa, M. U., Rodrigues, A. M., Araujo, M. E. B., Menezes, R. R., Neves, G. A., & Lira, H. L. (2022). Adsorption of Sodium Diclofenac in Functionalized Palygoskite Clays. *Materials*, 15(8). <https://doi.org/10.3390/ma15082708>

Suárez-Quezada, M., Romero-Ortiz, G., Samaniego-Benítez, J. E., Suárez, V., & Mantilla, A. (2019). H₂ production by the water splitting reaction using photocatalysts derived from calcined ZnAl LDH. *Fuel*, 240, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.155>

Suárez-Quezada, M., Suárez-Quezada, V. M., Tobola-Inchaurregui, F., Oros-Ruiz, S., & Cipagauta-Díaz, S. (2024). Hydrogen Production Through Water Splitting Reactions Using Zn-Al-In Mixed Metal Oxide Nanocomposite Photocatalysts Induced by Visible Light. *Catalysts*, 14(11). <https://doi.org/10.3390/catal14110835>

Tian, G., Wang, W., Zong, L., Kang, Y., & Wang, A. (2016). A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient

- removal of hazardous antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 293, 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.035>
- Umdor, R. S., Sharma, S., Longchar, I. T., & Sinha, D. (2025). Enhanced adsorption of ciprofloxacin antibiotic using novel *Rubus alceifolius* activated carbon/ MgAl LDH composite: Mechanistic insight. *Chemical Engineering Science*, 313. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2025.121723>
- Waleng, N. J., & Nomngongo, P. N. (2022). Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. In *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* (Vol. 4, pp. 50–66). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.11.002>
- Wang, J., Jiang, C., Shi, L., Xue, Z., Wang, X., Xu, C., Zhang, X., & Zhang, J. (2022). Hg⁰ Removal by a Palygorskite and Fly Ash Supported MnO₂-CeO₂ Catalyst at Low Temperature. *Catalysts*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/catal12060662>
- Wang, J., Lv, G., & Wang, C. (2021). A highly efficient and robust hybrid structure of CoNiN@NiFe LDH for overall water splitting by accelerating hydrogen evolution kinetics on NiFe LDH. *Applied Surface Science*, 570, 151182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151182>
- Wang, S., Gainey, L., Wang, X., Mackinnon, I. D. R., & Xi, Y. (2022). Influence of palygorskite on in-situ thermal behaviours of clay mixtures and properties of fired bricks. *Applied Clay Science*, 216. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106384>
- Wang, X., Zhao, H., Chang, L., Yu, Z., Xiao, Z., Tang, S., Huang, C., Fan, J., & Yang, S. (2022). First-Principles Study on Interlayer Spacing and Structure Stability of NiAl-Layered Double Hydroxides. *ACS Omega*, 7(43), 39169–39180. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05067>
- Wasilewska, M., Derylo-Marczewska, A., & Marczewski, A. W. (2024). Comprehensive Studies of Adsorption Equilibrium and Kinetics for Selected Aromatic Organic Compounds on Activated Carbon. *Molecules*, 29(9), 2038. <https://doi.org/10.3390/molecules29092038>
- Weber, D., Asadli, A., Seitz, A., Hutzler, A., Schühle, P., & Franken, T. (2025). A Design of Experiment-Driven Optimization of NiMnAl Mixed Metal Oxide Catalysts for CO₂ Methanation. *ChemCatChem*, 17(23). <https://doi.org/10.1002/cctc.202501334>
- Xu, H., Zhu, S., Xia, M., Wang, F., & Ju, X. (2022). Three-dimension hierarchical composite via in-situ growth of Zn/Al layered double hydroxide plates onto polyaniline-wrapped carbon sphere for efficient naproxen removal. *Journal of Hazardous Materials*, 423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127192>
- Yadav, B. S., & Dasgupta, S. (2022). Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 137). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109203>

- Yanardag, D., Kaya, G. G., & Edebali, S. (2024). Ciprofloxacin adsorption performance of Co-doped UiO-66. *Applied Organometallic Chemistry*, 38(1). <https://doi.org/10.1002/aoc.7311>
- Yang, R., Mu, W., He, L., Meng, J., Bi, X., Luo, W., Luo, S., & Lei, X. (2025). CdS/NiCoAl-LDH heterojunction for superior photocatalytic hydrogen production and stability in water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 503, 158495. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158495>
- Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng, G., & Fu, J. (2006). Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. *Separation and Purification Technology*, 50(3), 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.004>
- Yousefi, M., Farzadkia, M., Mahvi, A. H., Kermani, M., Gholami, M., & Esrafil, A. (2024). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using a novel carbohydrate-based nanocomposite from aqueous solutions. *Chemosphere*, 349, 140972. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140972>
- Yu, J., Liu, J., Clearfield, A., Sims, J. E., Speigle, M. T., Suib, S. L., & Sun, L. (2016). Synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets in formamide. *Inorganic Chemistry*, 55(22), 12036–12041. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02203>
- Yu, X., Zhang, J., Zhang, J., Niu, J., Zhao, J., Wei, Y., & Yao, B. (2019). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu₂O particles: Analysis of degradation pathways and intermediates. *Chemical Engineering Journal*, 374, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.177>
- Zhang, F., Xiang, X., Li, F., & Duan, X. (2008). Layered double hydroxides as catalytic materials: Recent development. *Catalysis Surveys from Asia*, 12(4), 253–265. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9061-5>
- Zhang, W., Liang, Y., Wang, J., Zhang, Y., Gao, Z., Yang, Y., & Yang, K. (2019). Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 174, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.025>
- Zhang, Y., Ge, F., Hao, Z., Zhang, H., & Zhang, Y. (2025). Design and preparation of palygorskite supported bimetallic palladium-cerium catalysts for efficient catalytic combustion of toluene. *Applied Clay Science*, 270, 107744. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107744>
- Zhao, M., Zhao, Q., Li, B., Xue, H., Pang, H., & Chen, C. (2017). Recent progress in layered double hydroxide based materials for electrochemical capacitors: Design, synthesis and performance. In *Nanoscale* (Vol. 9, Number 40, pp. 15206–15225). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7nr04752e>
- Zhao, Y., Jia, X., Waterhouse, G. I. N., Wu, L. Z., Tung, C. H., O'Hare, D., & Zhang, T. (2016). Layered Double Hydroxide Nanostructured Photocatalysts for Renewable Energy Production. *Advanced Energy Materials*, 6(6). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501974>

Zubair, M., Jarrah, N., Manzar, M. S., Al-Harhi, M., Daud, M., Mu'azu, N. D., & Haladu, S. A. (2017). Adsorption of eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe-calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.031>



CAPÍTULO ANEXO

High Performance of Ciprofloxacin Removal Using Heterostructure Material Based on the Combination of CeO₂ and Palygorskite Fibrous Clay

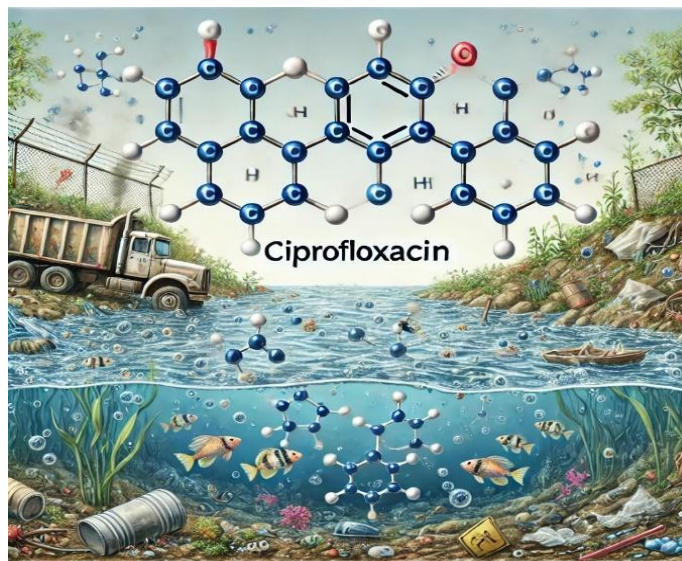
Capítulo Anexo

Este capítulo em anexo, apresentado em formato de artigo científico, foi desenvolvido ao longo do doutorado e integra o conjunto de investigações voltadas à aplicação de materiais híbridos na remediação ambiental.

Os compostos farmacêuticos têm emergido como contaminantes de preocupação global em função de sua ampla detecção em ambientes aquáticos, com concentrações variando de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (Waleng & Nomngongo, 2022). Entre esses contaminantes, destacam-se antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), hormônios sintéticos e fármacos de uso psiquiátrico, frequentemente identificados em águas superficiais, efluentes e até mesmo em águas tratadas. A presença contínua dessas substâncias representa um desafio significativo, sobretudo devido aos seus potenciais efeitos biológicos sobre organismos aquáticos, cujas implicações agudas e crônicas ainda não são completamente elucidadas.

Nesse contexto, a ciprofloxacina (Cipro), uma fluoroquinolona de segunda geração amplamente empregada na medicina humana e veterinária, destaca-se por sua elevada persistência ambiental e pelo seu papel na indução de resistência bacteriana (Heidari et al., 2023) (Figura A.1). Além disso, esse fármaco pode ocasionar efeitos genotóxicos e toxicidade crônica em diferentes organismos aquáticos, reforçando a necessidade do desenvolvimento de estratégias eficientes para sua remoção de matrizes aquosas.

Figura A.1: Contaminação por ciprofloxacina: riscos para organismos aquáticos



Fonte: Elaborado pela autora na Gemini

Dentre as tecnologias disponíveis, a adsorção tem se consolidado como uma abordagem eficiente e versátil para o tratamento de água, especialmente na remoção de contaminantes orgânicos em baixas concentrações. Esse processo baseia-se na utilização de materiais sólidos porosos capazes de interagir com espécies contaminantes por meio de fenômenos físico-químicos de superfície. A eficiência do processo adsorptivo está diretamente relacionada a parâmetros como natureza do adsorvente, tamanho das partículas, tempo de contato e pH do meio (Pham et al., 2020).

Nesse cenário, minerais argilosos, em especial a palygorskita, têm sido amplamente investigados devido às suas propriedades estruturais e texturais favoráveis. A palygorskita, também conhecida como atapulgita, é um filossilicato fibroso de fórmula empírica $(\text{Mg,Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, caracterizado por uma estrutura microfibrada com substituições isomórficas limitadas (Singer, 2002; S. Wang et al., 2022). Sua estrutura apresenta descontinuidades nas folhas octaédricas, resultantes de inversões periódicas dos tetraedros de silício, o que promove a formação de túneis e canais ao longo do eixo cristalográfico. Essa configuração estrutural confere ao material elevada área superficial específica ($\approx 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), associada à sua morfologia fibrosa e à presença de microporos.

Adicionalmente, a superfície da palygorskita é rica em grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), que podem ser funcionalizados, permitindo a incorporação de diferentes espécies orgânicas e inorgânicas, como polímeros e óxidos metálicos (Ruiz-Hitzky et al., 2013; Giannelis, 1998). Essa versatilidade estrutural favorece o desenvolvimento de materiais híbridos com propriedades ajustáveis e ampla aplicabilidade tecnológica (Costa et al., 2021).

A modificação da palygorskita por meio da deposição de óxidos metálicos, como FeO , Al_2O_3 , MnO_x e ZnO , tem sido reportada como uma estratégia eficaz para aprimorar suas propriedades físico-químicas, promovendo aumento da área superficial, da porosidade e da densidade de sítios ativos (Faiza Bergaya, 2001; Álvarez et al., 2011; Costa et al., 2021). Nesse contexto, o óxido de cério (CeO_2) destaca-se por suas propriedades redox, elevada estabilidade térmica e alta área superficial, sendo amplamente explorado em aplicações catalíticas, adsorptivas e biomédicas (Karthik et al., 2024).





A incorporação de CeO_2 à estrutura da palygorskita pode promover a geração de novos sítios ativos, favorecendo interações mais intensas com contaminantes-alvo e resultando em maior capacidade adsortiva e seletividade. Estudos recentes têm demonstrado que a dispersão controlada de nanopartículas de CeO_2 sobre a palygorskita potencializa suas propriedades estruturais e funcionais, ampliando seu desempenho em processos de adsorção e catálise (X. Li et al., 2013; Y. Zhang et al., 2025). Dessa forma, materiais baseados na heteroestrutura CeO_2 /palygorskita configuram-se como sistemas promissores para aplicações ambientais avançadas (Ouyang et al., 2019; J. Wang et al., 2022).

Com base nessas premissas, o presente estudo propõe a síntese de materiais híbridos a partir da impregnação úmida de nanopartículas de CeO_2 na palygorskita. Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas, visando elucidar suas propriedades estruturais e as interações entre as fases constituintes. Posteriormente, a heteroestrutura CeO_2 /palygorskita foi avaliada como adsorvente na remoção do antibiótico ciprofloxacina, sendo empregados modelos cinéticos para a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo adsortivo.

Essa abordagem contribui para o avanço do desenvolvimento de materiais multifuncionais aplicados à remediação ambiental, com potencial impacto na mitigação da contaminação de recursos hídricos por compostos farmacêuticos.

Article

High Performance of Ciprofloxacin Removal Using Heterostructure Material Based on the Combination of CeO₂ and Palygorskite Fibrous Clay

Vanessa N. S. Campos¹, Josefa D. J. P. Santos², Rebecca J. P. Araújo¹, Pedro H. S. Lopes^{1,3}, Marco A. S. Garcia¹, Alex Rojas², Mayara M. Teixeira¹, Cícero W. B. Bezerra¹ and Ana C. S. Alcântara^{1,*}

¹ Hybrid Materials and Bionanocomposites Research Group—Bionanos, Department of Chemistry, Federal University of Maranhão, Avenida dos Portugueses, 1966, São Luís 65080-805, Brazil; vanessa_niely@hotmail.com (V.N.S.C.); jemima.rebecca@discente.ufma.br (R.J.P.A.); pedrosousalopes2@gmail.com (P.H.S.L.); marco.suller@ufma.br (M.A.S.G.); mayaramondego@gmail.com (M.M.T.); cw.b.bezerra@ufma.br (C.W.B.B.)

² Postgraduate Program in Materials Engineering—PPGEM, Federal Institute of Education, Science and Technology of Maranhão, Monte Castelo, Avenida Getúlio Vargas, São Luís 65030-005, Brazil; dynna_santos@hotmail.com (J.D.J.P.S.); alex1981rojas@hotmail.com (A.R.)

³ Interdisciplinary Laboratory of Electrochemistry and Ceramics (LIEC), Department of Chemistry, UFSCar—Federal University of São Carlos, São Carlos 13565-905, Brazil

* Correspondence: ana.alcantara@ufma.br

Abstract: Ciprofloxacin, a second-generation fluoroquinolone, is widely used in human and veterinary medicine. However, it is known for its environmental persistence and ability to promote bacterial resistance, causing genotoxic impacts and chronic toxicity in various aquatic life forms. Adsorption is an effective technique for water treatment, removing multiple organic molecules, even in minimal concentrations. Hybrid materials based on fibrous clay minerals, such as palygorskite, are promising for environmental remediation, significantly when modified with oxides to improve their adsorption properties. This work prepared and characterized a CeO₂/palygorskite hybrid material using various physicochemical techniques (XRD, FTIR, BET, SEM), which indicated the formation of the heterostructure material with interesting textural properties. This CeO₂/palygorskite was evaluated as an adsorbent of the antibiotic drug ciprofloxacin. The influence of pH (3, 7, and 9) and ciprofloxacin concentration (6, 8, 10, and 14 ppm) on adsorption were studied, using pseudo-first- and pseudo-second-order kinetic models. The pseudo-second-order model showed the best fit ($R^2 > 0.99$) and the lowest squared error (SSE), indicating chemisorption. The Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms were applied to the experimental data, where the Langmuir model had the best fit, indicating monolayer adsorption with a maximum capacity of 15 mg·g⁻¹. Post-adsorption characterization by FTIR confirmed the structural stability of the material, highlighting its promising application in environmental remediation due to its high concentration of adsorbents.

Keywords: ceria; palygorskite; ciprofloxacin; adsorption; heterostructure



Citation: Campos, V.N.S.; Santos, J.D.J.P.; Araújo, R.J.P.; Lopes, P.H.S.; Garcia, M.A.S.; Rojas, A.; Teixeira, M.M.; Bezerra, C.W.B.; Alcântara, A.C.S. High Performance of Ciprofloxacin Removal Using Heterostructure Material Based on the Combination of CeO₂ and Palygorskite Fibrous Clay. *Minerals* **2024**, *14*, 792. <https://doi.org/10.3390/min14080792>

Academic Editor: Manuel Pozo Rodríguez

Received: 30 June 2024

Revised: 25 July 2024

Accepted: 30 July 2024

Published: 31 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Pharmaceutical compounds are a global concern due to their widespread presence in aquatic environments, with concentrations ranging from ng L⁻¹ to µg L⁻¹. Antibiotics, nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), synthetic hormones, and psychiatric medications are frequently found in surface, wastewater, and treated water. These compositions represent a challenge due to their potential biological effects on aquatic organisms, whose acute and chronic ramifications are not yet fully understood. Ciprofloxacin (CIP), a second-generation fluoroquinolone widely used in human and veterinary medicine, stands out for its environmental persistence and ability to promote bacterial resistance [1]. CIP can cause genotoxic impacts and chronic toxicity in various forms of aquatic life. Given this reality,

adsorption emerges as an effective technique for water treatment, efficiently removing a variety of organic molecules, even in minimal concentrations. This method uses porous solid adsorbents that capture contaminants by surface adhesion. Adsorption efficiency depends on factors such as adsorbent properties, pollutant particle size, contact time, and pH of the medium [2].

In this sense, studies have shown that the natural or modified palygorskite clay mineral can be used effectively to remove pharmaceuticals such as antibiotics [3], anti-inflammatories [4], and other pharmaceutical contaminants from wastewater [5]. Palygorskite, also known as attapulgite, is a fibrous clay mineral of microfibrillar nature, belonging to the class of phyllosilicates that has an empirical structural formula $(\text{Mg}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. [6,7]. This silicate has a relatively little isomorphous substitution of Al for Si in the tetrahedral structure. Here, Mg tends to occupy edge positions, whereas the smaller Al ion primarily occupies interior places. This fibrous clay mineral shows a discontinuity in its octahedral sheets due to regular inversions of the silicon tetrahedron orientation. This discontinuity generates an alternation of tunnels and blocks that grow towards the fiber (*c*-axis), and due to this, the palygorskite presents a high surface area (around 150 m²/g), which is defined by the tiny particle size, fibrous shape, and the presence of micropores [7]. In addition, the formation of tunnels and channels in the structure determines the presence of silanol groups ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) at the silicate's fibers exterior surface, which can be functionalized to introduce new properties. Therefore, numerous organic and inorganic species, including polymers [8] and oxides [9], can easily access these free Si-OH silanol groups, enabling the development of hybrid compounds, which have implications for a wide range of industrial applications [10]. Given this, the surface modification of clays with metal oxides, such as FeO, Al₂O₃ [11], MnOx [12], or ZnO [10], can significantly improve their performance in a specific application. These modifications can alter the physical and chemical properties of silicate, resulting in an interesting interface for a variety of surface chemistry reactions, including adsorption, since it is reported that the deposition of metal oxides can increase the specific surface area and porosity of palygorskite, providing more adsorption sites for interactions with contaminants [13]. Among the studied oxides, cerium oxide (CeO₂) becomes very attractive due to its unique physicochemical properties, redox capacity, thermal stability, and high surface area, making it suitable for various applications, including catalysis, pollutant adsorption, and biomedical applications. The presence of cerium oxide can create new adsorption sites on the surface, improving physicochemical adsorption by introducing new functional groups that can interact strongly with target pollutants and increase adsorption capacity and selectivity [14]. The support of CeO₂ on palygorskite has been explored in the scientific literature due to its unique catalytic and adsorption properties. This composite material combines the structural characteristics of palygorskite, a fibrous clay mineral with a high surface area, with the catalytic properties of cerium oxide. Recent advances in research have focused on controlled synthesis to improve the dispersion of CeO₂ in palygorskite, optimizing its adsorption and catalytic capabilities. These efforts are aimed at applying the material in the treatment of contaminated water, gas purification, and as catalysts for industrial reactions. In conclusion, CeO₂ supported on palygorskite represents a promising line of research with the potential for advanced environmental and industrial solutions, prompting further studies to expand its practical applications and its impact on sustainability [15,16]. With the basis of these premises, this study proposes the synthesis of hybrid materials based on the wet impregnation of CeO₂ nanoparticles on palygorskite clay mineral. To elucidate the structure and possible interactions between both inorganic phases, these hybrid materials were characterized by diverse physicochemical techniques. The CeO₂/palygorskite heterostructure material was applied as an adsorbent in the adsorption of the ciprofloxacin antibiotic drug, and kinetic models were used to understand the main mechanisms involved in the process. This strategy represents a significant advancement in the search for effective and sustainable solutions to address the challenges of organic contamination in water resources.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Cerium nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%) and sodium hydroxide pearls (NaOH , 99%) were obtained by Êxodo (São Paulo, Brazil). Ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.5%) was obtained from Isofar (Rio de Janeiro, Brazil), and the ciprofloxacin drug ($\geq 98\%$) was purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Brazilian palygorskite was obtained from Piauí State—Brazil, and detailed characterization of this clay mineral can be found in previous works [17,18]. Deionized water ($18.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) was obtained with a Millipore System (Merck Millipore, Burlington, MA, USA).

2.2. Synthesis of Cerium Oxide— CeO_2

The CeO_2 was obtained via a hydrothermal method. Initially, 35 mL of deionized water was added to an 80 mL Teflon container. Subsequently, 0.868 g of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and 9.6 g of NaOH were added and stirred at room temperature for 1 h. Then, the solution was transferred to an 80 mL stainless steel-lined Teflon autoclave, sealed, and maintained at 180°C for 24 h. Afterward, the autoclave was allowed to cool to room temperature, and the resulting light-yellow paste was collected. The washing process commenced using 15 mL of deionized water and 15 mL of ethyl alcohol in a Falcon tube, with each wash centrifuged at 4000 rpm for 5 min and dried in an oven at 60°C for 12 h.

2.3. Synthesis of Hybrid Material

The synthesis of the CeO_2 supported on palygorskite hybrid material (CeO_2/Paly) was carried out using the wet impregnation method. Initially, a 1:1 ratio between CeO_2 and the palygorskite support (Paly) was employed. For this, 0.1302 g of Paly was dispersed in 50 mL of deionized water for 1 h. This homogenous dispersion was slowly dripped into 50 mL of an aqueous solution containing 0.1302 g of CeO_2 , which was kept under magnetic stirring at room temperature for 24 h. The resulting product was collected through centrifugation at 4000 rpm and then dried in an oven at 60°C for 12 h.

2.4. Characterization of Heterostructure Material

The obtained samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) analysis performed on a BRUKER D8 Advance instrument (Karlsruhe, Germany), equipped with the LynxEye linear detector. The scan range was set from 2° to 70° , with X-rays generated by a Cu anode ($\text{K}\alpha$), $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, operating at 35 mA current and 40 kV potential. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was recorded on the materials using a KBr pellet in transmission mode over the range of 4000 to 500 cm^{-1} , and a resolution of 2 cm^{-1} (SHIMADZU IR-Prestige-21, Tokyo, Japan). To ascertain the specific surface area (Brunauer, Emmett, and Teller—BET method), pore size distribution (Barrett, Joyner, and Halenda—BJH method), and total pore volume of the synthesized materials, the nitrogen adsorption/desorption analysis was carried out in Quantachrome equipment (Boynton Beach, FL, USA) at -196°C . Before this, the samples were degassed under vacuum for four hours at 100°C . The morphological characterization of the samples was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) on Philips XL-30 FEG (Field Emission Gun) equipment (Eindhoven, The Netherlands) operating with a 5 kV electron beam and I probe of 150 pA. The sample was prepared by putting the as-grown products in water and then dropping a few drops of the resulting suspension containing the synthesized materials onto the silicon support. After drying, the materials were directly observed without any conductive coating on the surface. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) measurements were conducted using a Scientia Omicron ESCA + spectrometer system, which includes an EA 125 hemispherical analyzer and an XM 1000 monochromated X-ray source (Scientia Omicron, Uppsala, Sweden), employing Al $\text{K}\alpha$ (1486.7 eV) as the X-ray source. The data were analyzed with CasaXPS processing software version 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, UK).

2.5. Point of Zero Charge

The zero point of charge (pH_{PZC}) was determined by adding 50 mg of the pure adsorbent (CeO_2), Paly, and the hybrid CeO_2 /Paly to separate 25 mL Erlenmeyer flasks containing $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl solution with fixed initial pH values ranging from 2 to 11. The solutions were subjected to magnetic stirring at a constant temperature for 24 h. Subsequently, the final pH was measured using a Hanna Instruments (Woonsocket, RI, USA), model HI-2002 pH meter. Using a graphical method, ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) vs. pH_i , the pH at the point of zero charge for each solid was estimated under $\Delta\text{pH} = 0$.

2.6. Adsorption Study

The adsorption studies evaluated the effectiveness of CeO_2 , Paly, and CeO_2 /Paly as adsorbents by considering various parameters. The experiments were carried out in batch mode at a constant temperature of 25°C and an agitation rate of 300 rpm. At predetermined intervals, aliquots of 2 mL were withdrawn and centrifuged at 4000 rpm for 5 min to separate the adsorbent from the supernatant for further analysis.

2.6.1. Influence of pH

The influence of pH on ciprofloxacin adsorption was investigated at room temperature using three different pH values: 3, 7, and 9. These were adjusted using 0.1 mol L^{-1} NaOH and 0.1 mol L^{-1} HCl solutions. Briefly, 50 mL of the 10 ppm ciprofloxacin solution was shaken with 50 mg of each adsorbent individually for 120 min. Aliquots were then withdrawn at predetermined time intervals, centrifuged, and analyzed using a pre-established calibration curve on a UV-Vis spectrophotometer (IL-593, HexaSystems Inc., West Palm Beach, FL, USA) at a wavelength $\lambda = 270 \text{ nm}$ to determine the equilibrium concentration of ciprofloxacin at each pH. Equation (1) calculated the synthesized material's equilibrium adsorption efficiency (R%) for ciprofloxacin removal.

$$R(\%) = 100 \times \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (1)$$

2.6.2. Influence of Concentration

The influence of the initial ciprofloxacin concentration (C_i) on the adsorption process was investigated using solutions with concentrations of 6, 8, 10, and 14 ppm at a constant pH of 7. The experiments were carried out in batch mode at a constant temperature. Each experiment employed 50 mg of adsorbent and 50 mL of the adsorbate solution. The residual concentration of ciprofloxacin (C_t) was determined by UV-Vis spectrophotometry ($\lambda = 270 \text{ nm}$), employing the Lambert–Beer Law. This allowed for the quantification of ciprofloxacin adsorbed at various concentrations over predetermined time intervals at room temperature. The amount of ciprofloxacin adsorbed (q_t , in $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) for each synthesized material was calculated using Equation (2):

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

2.6.3. Influence of Contact Time

The influence of contact time on ciprofloxacin adsorption by CeO_2 , Paly, and CeO_2 /Paly adsorbents was investigated. Flasks containing 50 mL of 10 ppm ciprofloxacin solution at pH 7 were spiked with 50 mg of each adsorbent. The mixtures were shaken at constant agitation (25°C and 300 rpm). Aliquots of 2 mL were withdrawn at predetermined intervals (5, 15, 30, 60, 90, and 120 min) and centrifuged at 4000 rpm for 5 min to separate the adsorbent. The amount of ciprofloxacin adsorbed (q_t) and the adsorption efficiency (%) were calculated using Equations (1) and (2), respectively, to evaluate the effect of contact time.

2.6.4. Kinetic Study Adsorption

The kinetic studies of ciprofloxacin adsorption onto the CeO₂/Paly material were performed in triplicate at room temperature and pH 7. Each experiment involved contacting 50 mg of the adsorbent with 50 mL of the ciprofloxacin solution under constant agitation (300 rpm) for 120 min. After the designated contact time, aliquots were withdrawn, centrifuged, and analyzed using a pre-established calibration curve on a UV-Vis spectrophotometer. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied to evaluate the adsorption process. The linearized forms of Equations (3) and (4) were used, which represent these models, respectively. In these equations, q_e and q_t represent the amounts of ciprofloxacin adsorbed per gram of adsorbent ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) at equilibrium and time t , respectively. k_1 is the adsorption rate constant for the pseudo-first-order model (min^{-1}), and k_2 is the rate constant for the pseudo-second-order model ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

2.6.5. Isothermal Adsorption Models

Isothermal adsorption models were employed to determine the maximum adsorption capacity of the adsorbents for ciprofloxacin. Experiments were conducted using different initial ciprofloxacin concentrations (6, 8, 10, and 14 mg/L) at room temperature and a contact time of 120 min. The equilibrium adsorption data were fitted to the Langmuir [19] (Equation (5)), Freundlich [14] (Equation (6)), and Temkin [20] (Equation (7)) models. The following linearized forms of these equations were used for the fitting process:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{K_L \times q_{\max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln C_e - \frac{RT}{b_T} \ln K_T \quad (7)$$

where q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is the maximum adsorption capacity; K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) is the Langmuir constant related to the affinity between adsorbent and adsorbate; K_F [$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$] is the Freundlich constant; $1/n$ (dimensionless) is the Freundlich exponent; R is the gas constant ($8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T is the absolute temperature (K); K_T ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) is the Temkin equilibrium binding constant ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$); and b_T is the Temkin constant related to the heat of adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

2.6.6. Regeneration and Recyclability Process

The adsorbent regeneration and recycling process was carried out using ciprofloxacin at 10 ppm. For this, the heterostructure sample loaded with ciprofloxacin, i.e., after adsorption assays at 10 ppm drug solution, was washed with 30 mL of a 70% acetone solution as extractant. The system was shaken for 1 h, the solid was isolated by centrifugation (4000 rpm for 10 min), and the removed supernatant was analyzed in the UV-Vis spectrophotometer. The isolated sample was dried in an oven at 60 °C and reused in a new cycle of adsorption of ciprofloxacin using the same conditions described previously in the adsorption studies section.

3. Results and Discussion

The synthesized hybrid material CeO₂/Paly demonstrated stability in the adsorption process at different concentrations. The adsorptive activity of the hybrid material was

previously investigated through kinetic and isothermal studies. The following section presents detailed results of the characterization of the synthesized materials.

3.1. PXRD Measurements

The structural characteristics of the powdered hybrid materials were investigated using the PXRD technique (Figure 1). CeO₂ exhibits characteristic diffraction peaks at the planes (111), (200), (311), (222), (400), and (420), with 2θ values of 28.6°, 33.1°, 47.6°, 56.4°, 59.1°, 69.4°, 76.8°, and 79.1°, respectively. These diffraction peaks correspond to a cubic structure with space group Fm3m, as described in the JCPDS card number 34-0394 [21], and the absence of secondary impurity peaks suggests the high purity of the CeO₂ sample. The palygorskite mineral shows diffraction peaks corresponding to an orthorhombic crystalline structure with space group Pncn by the JCPDS 31-0783 card [22]. The Paly clay mineral exhibits peaks of lower intensity, corresponding to quartz impurity (JCPDS 85-0794) [23]. Paly shows the highest intensity diffraction peak at 2θ of 8.3°, corresponding to the primary reflection planes (110), and also presents other planes (200), (130), (040), (121), (310), (400), and (102) [19,24]. On the other hand, in the hybrid material, it is possible to observe the maximum diffraction intensity associated with the clay mineral occurring at 8.3°, as well as the presence of intense characteristic reflections of CeO₂. This way, the association of Paly to CeO₂ nanoparticles in the hybrid material is confirmed, where both phases are preserved throughout the synthesis process, highlighting the significant contribution of the support.

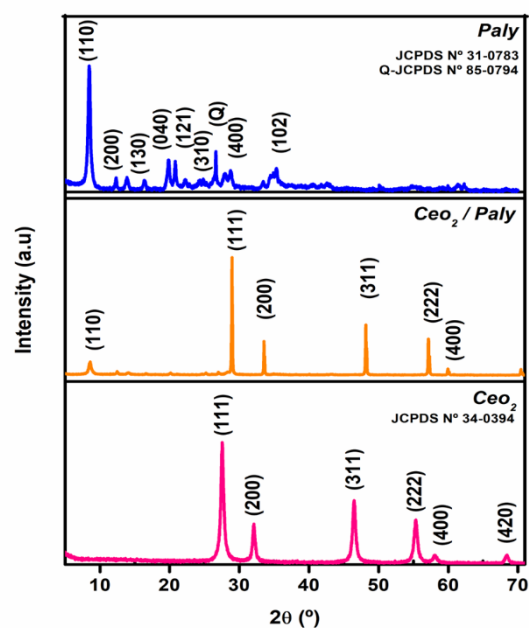


Figure 1. PXRD patterns for CeO₂, Paly, and CeO₂/Paly samples.

3.2. FTIR Analysis

Figure 2 depicts the FTIR spectra for the CeO₂, Paly, and the CeO₂/Paly heterostructure samples. The CeO₂ semiconductor exhibits a band at 3498 cm⁻¹, attributed to the O-H stretching vibration in OH⁻ groups. Additionally, a band at 1592 cm⁻¹ related to residual water bending vibration was observed, along with bands at 1374, 841, and 538 cm⁻¹ assigned to Ce-O-Ce and Ce-O vibrations, respectively [25]. The Paly clay mineral shows bands at 3617 and 3543 cm⁻¹ associated with hydroxyls' (OH) stretching vibration bound to Mg and Al [26]. Other important bands were identified at 3405 and 1654 cm⁻¹, related to zeolitic water, and at 1080 and 950 cm⁻¹, attributed to Si-O stretching, with an additional band at 489 cm⁻¹ corresponding to Si-O deformation [27]. For the CeO₂/Paly hybrid material, bands at 3604, 3532, 3410, 1653, 1386, 1180, 1023, 956, and 489 cm⁻¹ were observed. These bands indicate the presence of functional groups from CeO₂ and Paly, confirming the

formation of the hybrid material and its vibrational interaction. Unfortunately, analogously to sepiolite fiber clay mineral, the band associated with the Si-OH located on the surface of the clay mineral at approximately 3710 cm^{-1} [28] cannot be appreciated in the spectra due to the use of KBr employed in the pellet formation for the measurement, causing a shift in this band toward lower frequencies, being overlapped by the wide range associated with OH groups [29].

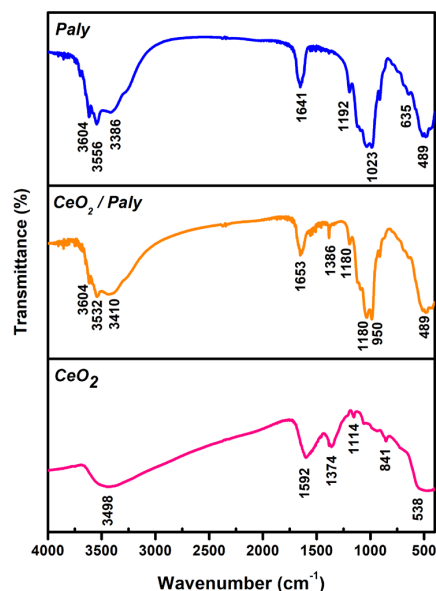


Figure 2. FTIR spectra of the CeO_2 , Paly, and CeO_2/Paly materials.

3.3. Nitrogen Desorption and Adsorption Analysis

The textural properties of the synthesized materials were analyzed by nitrogen adsorption and desorption measurements, as presented in Figure 3. The Paly and CeO_2/Paly materials (Figure 3a) exhibit characteristics of Type IV isotherms, with desorption of the H3 hysteresis loop indicating a distinct trend with a sharp and rapid increase in adsorption at lower relative pressures [19,30]. In contrast, CeO_2 (Figure 3a) semiconductor material demonstrates a Type IV isotherm behavior, typical of mesoporous materials [31,32]. Figure 3b shows the pore size distribution for all samples, and it is observed that the heterostructure material contributes a wide range of pore sizes, likely due to pore size contribution from both CeO_2 and Paly moieties.

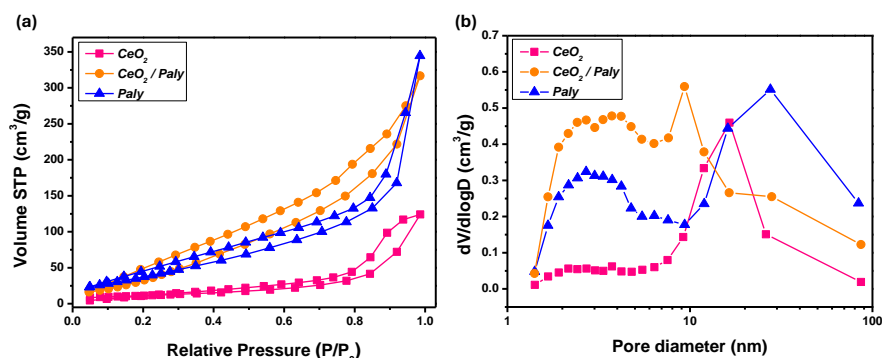


Figure 3. (a) N_2 adsorption–desorption behavior and (b) pore size distribution of the CeO_2 , Paly, and CeO_2/Paly materials.

Table 1 exhibits the data obtained from the isotherms, which can determine the specific surface area (S_{BET}), pore volume, and diameter of the synthesized materials. The combination of the semiconductor with the silicate in the CeO_2/Paly sample shows an increase in

surface area in comparison to CeO_2 ($91.50 \text{ m}^2/\text{g}$) and Paly ($306 \text{ m}^2/\text{g}$) alone, exhibiting an S_{BET} of $443.3 \text{ m}^2/\text{g}$, indicating the formation of a new porous structure resulting from the interaction between the components. Furthermore, it demonstrated a relatively larger pore volume of $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ of the heterostructure material in comparison to stating moieties. These results indicate that CeO_2/Paly heterostructure material exhibits improved textural properties, such as adsorption properties, which are very interesting for surface chemistry reaction purposes.

Table 1. Textural characteristics of the materials.

Samples	S_{BET} (m^2/g)	Pore Diameter (nm)	Pore Volume (cm^3/g)
CeO_2	91.50	11.9	0.21
Paly	306.0	1.91	0.58
CeO_2/Paly	443.3	1.91	0.59

3.4. SEM

The morphology of the CeO_2/Paly was investigated using SEM, and the images are revealed in Figure 4. The Paly (Figure 4a) exhibited a fibrous morphology, resembling needles, with agglomerated bundles of several elongated fibers. When the CeO_2 nanoparticles (Figure 4b) were combined on Paly in the heterostructure materials (Figure 4c), it was possible to evidence a new texture where the particles of the semiconductor seem to act as agglutinate of the palygorskite fibers, which is a characteristic typical of composites containing CeO_2 and clay minerals [33–35].

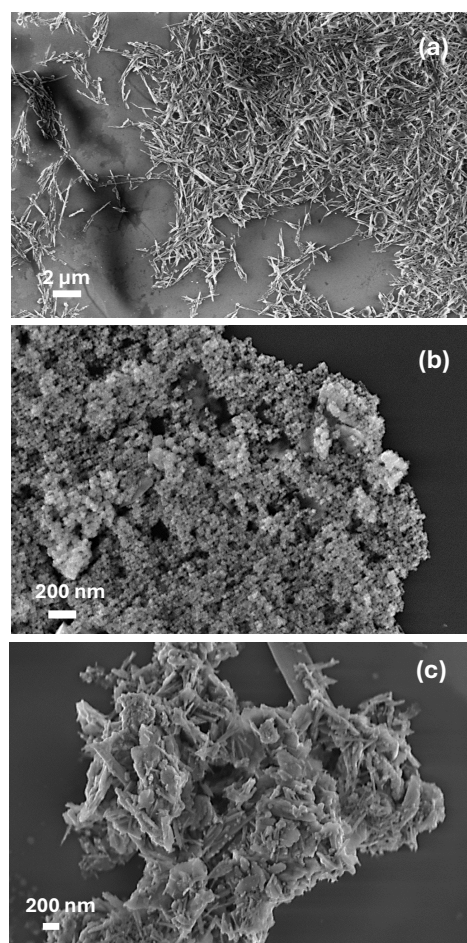


Figure 4. SEM micrographs of (a) Paly, (b) CeO_2 , and (c) CeO_2/Paly .

3.5. XPS

Figure 5 shows the XPS spectrum of the CeO₂ used in our studies, displaying multiple peaks corresponding to the Ce 3d core level. Such an analysis is crucial for understanding cerium's chemical state and surface composition. A U2 Tougaard-type background function has been applied for background, and an LF line shape function has been used to fit the peaks in this spectrum. The 3d_{5/2} (designated as v) and 3d_{3/2} (designated as u) components were identified, comprising 10 peaks. These peaks were curve-fitted into four doublets, representing Ce⁴⁺ (v, v'', v''', u, u'', and u''') and Ce³⁺ (v⁰, v', u⁰, u') species. Such results allowed us to calculate the quantities of Ce⁴⁺ (60.1%) and Ce³⁺ (39.8%).

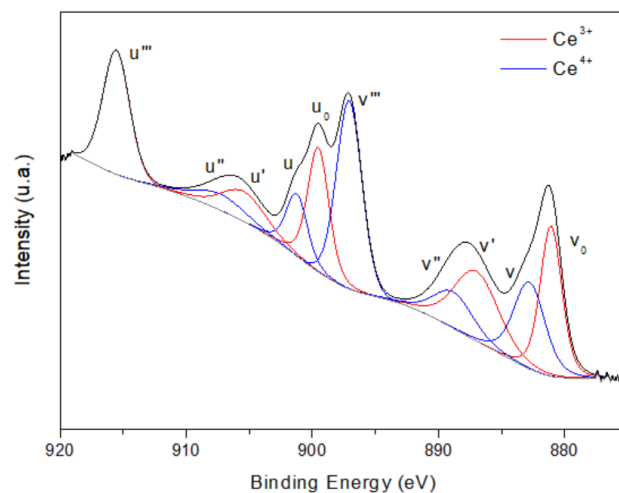


Figure 5. XPS spectrum for the CeO₂ used herein.

3.6. Point of Zero Charge

The point of zero charge (pH_{PZC}) offers valuable insights into the electrical properties of an adsorbent, playing a crucial role in understanding the interaction between the adsorbent and adsorbate during the adsorption process. As shown in Figure 6, the pH_{PZC} values for CeO₂, Paly, and CeO₂/Paly were 6.11 and 6.13, respectively. These results indicate that when the solution pH is higher than the pH_{PZC}, the surfaces of CeO₂ and CeO₂/Paly become negatively charged. Conversely, the surfaces become positively charged at a pH lower than the pH_{PZC}. This variation in surface charge across different pH ranges significantly impacts electrostatic interactions and, consequently, the effectiveness of the adsorption process. Notably, the clay mineral Paly did not exhibit a pH_{PZC} within the investigated pH range, suggesting a permanently negative surface charge, which could be related to its basic character given the high content of basic salts associated with its geological formation [18].

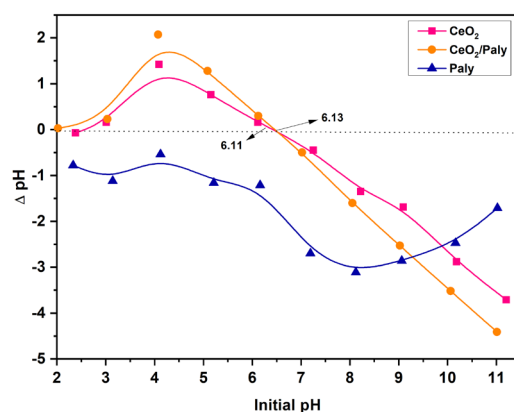


Figure 6. pH_{PZC} analysis of the CeO₂, Paly, and CeO₂/Paly materials.

3.7. Adsorption Study

The adsorption experiments were conducted following a calibration curve to ensure that the linear regression coefficient was close to one, ensuring the results' accuracy. Additionally, the pH variation's influence on the efficiency of the adsorption process was examined.

3.7.1. Influence of pH

The effect of pH on the adsorption efficiency of ciprofloxacin was evaluated using solutions with varying pH values (3, 7, and 9) at a constant ciprofloxacin concentration of 10 ppm (Figure 7). The results revealed significant differences in ciprofloxacin removal rates among the synthesized adsorbents. The pH of the solution significantly affects the ciprofloxacin molecule due to its two pKa values (5.90 and 8.89) [1].

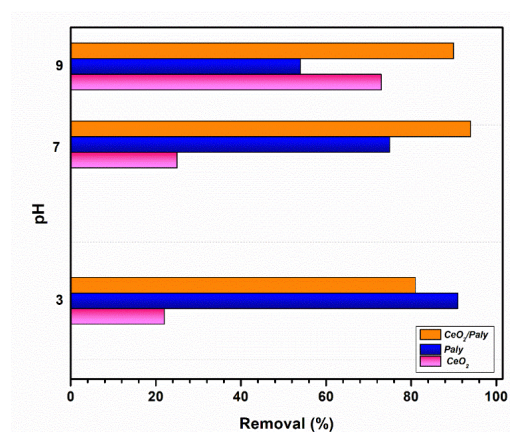


Figure 7. Relationship between adsorbate pH and removal rate using CeO₂, Paly, and CeO₂/Paly.

At pH 7, all three materials (CeO₂, Paly, and CeO₂/Paly) exhibited high removal efficiencies due to the interaction between the negatively charged surfaces of the adsorbents and the zwitterionic form of ciprofloxacin (the predominant form at pH 7) [2]. The removal rates at pH 7 were 25% for CeO₂, 75% for Paly, and 94% for CeO₂/Paly. Notably, at pH 9, there is a reduction in the drug removal efficiency to 54% for Paly, and 90% for CeO₂/Paly (pH higher than the materials' pHPZC values), and the surface charge of these adsorbents becomes more negative. Since ciprofloxacin predominantly exists in its deprotonated (anionic) form at this pH, electrostatic repulsion between the negatively charged species decreases removal efficiency. However, some adsorption still occurs, likely due to interactions between the deprotonated ciprofloxacin and positively charged sites on the adsorbents. A significant increase in the removal rate for CeO₂ at this pH (73%) suggests a greater participation of Ce(IV) in interactions with the adsorbate, likely through complexation or coordination, which can overcome the electrostatic repulsion despite the overall negative surface charge. This enhanced interaction contributes to the higher adsorption efficiency observed. In the CeO₂/Paly composite, the presence of Ce(IV) also mitigates the reduction in removal efficiency compared to Paly alone, indicating that Ce(IV) plays a crucial role in maintaining adsorption performance even at higher pH levels.

At pH 3, the removal rates were approximately 22% for CeO₂, 91% for Paly, and 81% for CeO₂/Paly. In this acidic medium, CeO₂ and CeO₂/Paly have positively charged surfaces, while Paly remains negatively charged. Ciprofloxacin is primarily in its cationic form due to the protonation of the amine group. Consequently, a strong electrostatic attraction exists between the positively charged adsorbents (CeO₂ and CeO₂/Paly) and the cationic ciprofloxacin, leading to the high removal efficiencies observed for Paly and CeO₂/Paly at this pH. Overall, the CeO₂/Paly heterostructure material exhibited higher drug removal efficiency (pH 7 and 9), possibly due to the combined effect of the semiconductor and clay mineral, increasing the available active sites for drug adsorption, as observed in the

BET analysis. Therefore, pH directly influences adsorption by influencing the adsorbents' surface charge and ciprofloxacin's speciation, ultimately affecting the removal efficiency. The varying ionic forms of ciprofloxacin due to its pKa values result in different interactions with the adsorbent materials, leading to the observed removal efficiencies. Based on these results, subsequent studies were conducted at pH 7, where the CeO₂/Paly material demonstrated the highest adsorption capacity.

3.7.2. Influence of Concentration

The influence of ciprofloxacin concentration on the adsorption behavior of CeO₂, Paly, and CeO₂/Paly materials was investigated at pH 7 to understand their performance under varying conditions and applicability in removing pharmaceuticals from aqueous solutions (Figure 8). Similar removal efficiencies were observed for ciprofloxacin concentrations of 6, 8, 10, and 14 ppm. The CeO₂/Paly hybrid material exhibited stable adsorption capacities across this range, with values of 5.74 mg·g⁻¹, 7.43 mg·g⁻¹, 9.43 mg·g⁻¹, and 12.40 mg·g⁻¹, respectively. This indicates a consistent adsorption capacity within the investigated concentration range, even with the increasing drug concentration. Moreover, the system demonstrated rapid and favorable adsorption kinetics, reaching equilibrium within a short time interval of 15 min. Throughout all evaluated concentrations, the hybrid material consistently displayed superior efficacy in ciprofloxacin removal, achieving approximately 98% removal compared to CeO₂ and Paly alone. This suggests that the incorporation of CeO₂ nanoparticles improved the surface properties of the Paly clay mineral, since this heterostructure material showed efficient drug removal with high adsorption rates at different concentrations. This study highlights the potential of this material for developing efficient strategies for contaminant removal under varying concentration scenarios. Due to this, the CeO₂/Paly sample was selected for further experiments to understand the adsorption process.

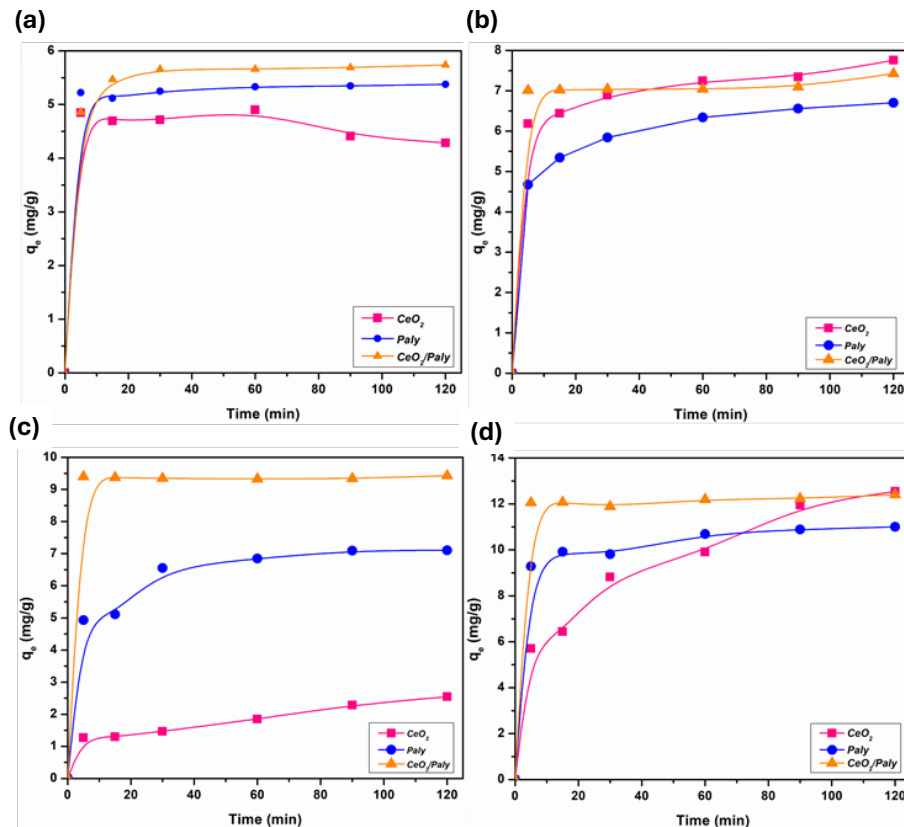


Figure 8. Time isotherms to amount of ciprofloxacin adsorbed at following concentrations: (a) 6 ppm, (b) 8 ppm, (c) 10 ppm, and (d) 14 ppm.

3.7.3. Influence of Contact Time

Considering that the adsorption efficiency of ciprofloxacin (%R) for CeO₂/Paly material was 95.0, 93.0, 94.0, 87.0, and 88.0% at the concentrations of 6, 8, 10, and 14 ppm, respectively, the concentration of 10 ppm was chosen for contact time and subsequent kinetic studies. Considering this, the results revealed rapid initial ciprofloxacin adsorption within 15 min, followed by a gradual decrease in the adsorption rate until equilibrium was reached. Figure 9 illustrates the increase in adsorption rate over time, with a higher removal efficiency of 94.3% in the initial minutes due to the abundant binding sites available. As these sites became occupied, the adsorption rate stabilized, leading to equilibrium. The CeO₂/Paly material exhibited rapid adsorption within 5 min, followed by a gradual increase up to 120 min, reaching an adsorption capacity of 9.43 mg·g⁻¹ at equilibrium. This is superior to the capacities of CeO₂ (2.54 mg·g⁻¹) and Paly (7.107 mg·g⁻¹). The ciprofloxacin removal efficiency mirrored this trend, with 98% removal for the heterostructure material, 25% for CeO₂, and 71% for Paly. These findings highlight the effectiveness of the CeO₂/Paly heterostructure material in removing ciprofloxacin from aqueous solutions, indicating its potential for applications in wastewater treatments.

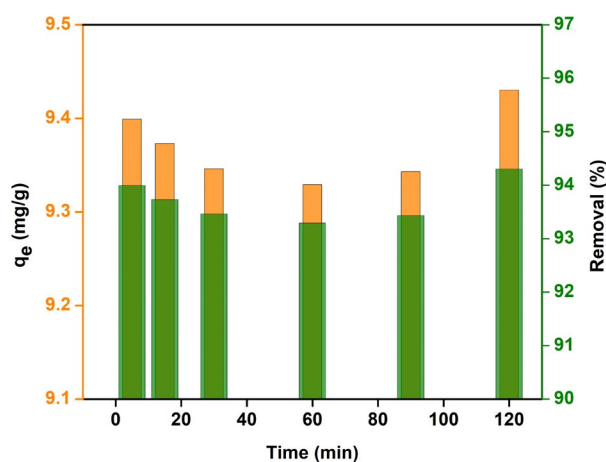


Figure 9. Adsorbed quantity and the removal rate of ciprofloxacin (10 ppm) over time.

3.7.4. Kinetic Study of Adsorption

The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied to the experimental data obtained for ciprofloxacin removal onto CeO₂/Paly (Figure 8c) to identify the model that best describes the adsorption process, as in Figure 10. The corresponding kinetic parameters are summarized in Table 2, and the fitting results are shown in Figure 10.

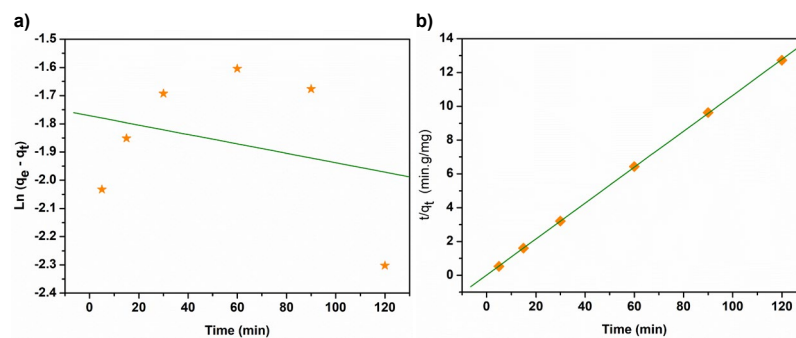


Figure 10. Fits of kinetic adsorption data to the linear (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order equations (adsorption of ciprofloxacin onto CeO₂/Paly, (data from Figure 8c).

Table 2. Parameters of the first-order and second-order kinetic models for the adsorption of ciprofloxacin onto CeO₂/Paly heterostructure material.

Parameter/Model	Pseudo-First-Order	Pseudo-Second-Order
q _e experimental (mg·g ⁻¹)		9.43
q _e calculated (mg·g ⁻¹)	0.17	9.41
Constant k ₁ (min ⁻¹)	1.66 × 10 ⁻³	-
Constant k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-	5.83 × 10 ⁻¹
Coefficient of determination R ²	0.080	0.999
Sum of squares errors (SSE)	3.24 × 10 ⁻³	6.38 × 10 ⁻³

R² = measure of how well the data fits the model; SSE: sum of the squared differences between experimental and predicted values, indicating the precision of the model fit.

Figure 10b illustrates that the pseudo-second-order model exhibits a better fit to experimental data, with linearity coefficients R² exceeding 0.99. This model suggests that the rate-limiting step involves physicochemical interactions between the adsorbate (ciprofloxacin) and the functional groups present on the adsorbent surface, implying a chemisorption process [36]. The analysis is further supported by comparing the adsorbed drug (q_e) amount in the pseudo-first-order and pseudo-second-order models (Table 2). This conclusion is further supported by comparing the q_e (amount of adsorbed ciprofloxacin) and k (rate constant) values obtained from both models (Table 2). The pseudo-second-order model provides a more accurate representation of the adsorption kinetics based on these parameters. These findings align with several studies reported in the literature, which suggest that pseudo-second-order models provide a more accurate description of adsorption kinetics when dealing with heterostructure adsorbents based on clay minerals. For example, ref. [37] demonstrated that the adsorption of methylene blue onto palygorskite-cerium oxide composites followed pseudo-second-order kinetics with excellent correlation coefficients (R² > 0.99). Similarly, ref. [38] reported that the adsorption of heavy metal ions onto clay-metal oxide hybrid materials predominantly followed the pseudo-second-order model. These studies, along with others, highlight the prevalence of the pseudo-second-order model in describing the adsorption kinetics of systems involving heterostructure materials, emphasizing the importance of specific chemical interactions between the adsorbate and adsorbent.

To better assess the goodness of fit, the sum of squared errors (SSE) for each model was also calculated. The SSE provides a quantitative measure of the discrepancy between the experimental data and the model predictions. A lower SSE indicates a better fit, and as shown in Table 2, the pseudo-second-order model yielded a lower SSE compared to the pseudo-first-order model, suggesting that the pseudo-second-order model more accurately describes the adsorption kinetics of ciprofloxacin onto the CeO₂/Paly heterostructure material.

3.7.5. Isothermal Adsorption Models

Figure 11 shows the adsorption isotherms of the ciprofloxacin drug over CeO₂/Paly, which relate to the amount adsorbed and the equilibrium concentration of the adsorbate. The heterostructure exhibited a higher adsorption capacity at different drug concentrations, reaching values very close to the initial ciprofloxacin concentrations, suggesting a high affinity between the adsorbate and CeO₂/Paly adsorbent. To further analyze this behavior, the Langmuir, Freundlich, and Temkin models were applied to the adsorption data of the CeO₂/Paly heterostructure, aiming to describe the mathematical relationship between the adsorbed amount and the equilibrium concentration.

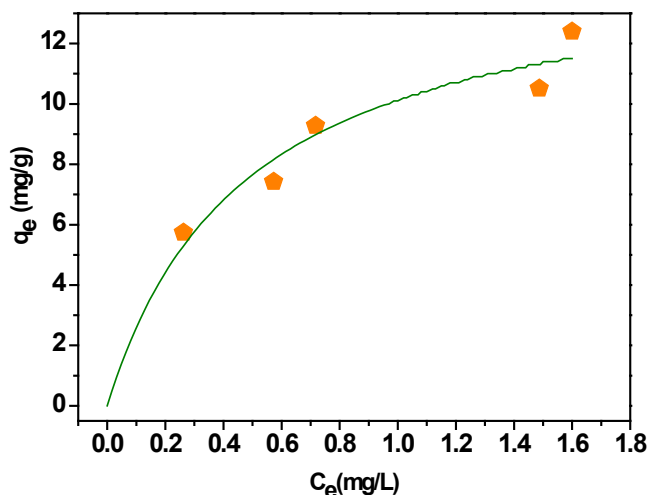


Figure 11. Adsorption isotherms of ciprofloxacin onto CeO₂/Paly. Conditions: m = 50 mg; V = 50 mL; pH = 7.0; t_e = 120 min.

To deepen the understanding of the interaction between the adsorbate and the adsorbent, the experimental adsorption data were analyzed using Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models in Figure 12, with the calculated parameters presented in Table 3. The Freundlich model indicates the presence of heterogeneous adsorption sites on the surface of the adsorbent and that the adsorbed species mutually influence each other [39]. Additionally, adsorption in this model is not limited to a single layer. In contrast, the Langmuir model predicts that the adsorbed particles are independent of each other and form a single monolayer on the surface of the adsorbent [40]. The Temkin model suggests that the interaction between the adsorbent and adsorbate, and consequently the heat of adsorption, decreases linearly with coverage for all molecules in the layer [20]. Among the evaluated models, the Langmuir model provided the best fit for the experimental adsorption data of ciprofloxacin on CeO₂/Paly, with a correlation coefficient ($R^2 = 0.958$) superior to those of the Freundlich and Temkin models ($R^2 = 0.946$ and 0.923 , respectively). This indicates a monolayer adsorption process, where only a single layer of ciprofloxacin molecules can be adsorbed onto the CeO₂/Paly adsorbent surface. The maximum adsorption capacity (q_m) was calculated from the Langmuir isotherm to be $15.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a value very close to that obtained experimentally ($9.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), providing additional confirmation that the Langmuir model is appropriate for the adsorption data.

Table 3. Isothermal parameters for adsorption removal of ciprofloxacin onto CeO₂/Paly using Langmuir, Freundlich, and Temkin Models.

Model	Parameter	Values
Langmuir	$q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	15.0
	$K_L \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$	2.07
	R^2	0.958
	SSE	2.7×10^{-4}
Freundlich	$K_F \text{ [(mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}]$	9.75
	n	2.54
	R^2	0.946
	SSE	1.9×10^{-2}

Table 3. Cont.

Model	Parameter	Values
Temkim	K_T ($L\ g^{-1}$)	19.5
	b ($J\ mol^{-1}$)	74.103
	R^2	0.923
	SSE	2.08

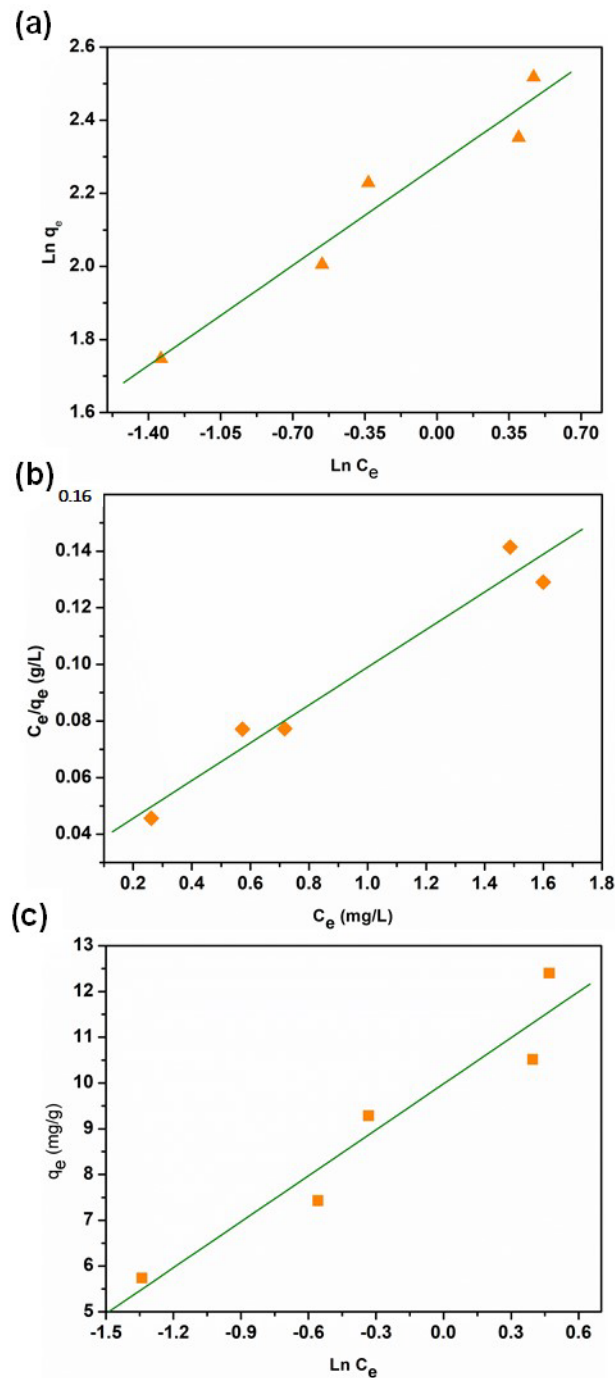


Figure 12. Isothermal fits for adsorption removal of ciprofloxacin onto CeO₂/Paly: (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Temkin models (Data from Figure 10).

3.7.6. Regeneration and Recyclability Processes

The regeneration and reuse of adsorbents have significant potential for water decontamination applications. The adsorption capacities of the CeO₂/Paly hybrid material for ciprofloxacin over three cycles are shown in Figure 13. From this figure, it can be observed that CeO₂/Paly is promising after consecutive cycles, where it remained active with a ciprofloxacin removal percentage of 94% and 61% for the first and second reuse cycles. However, the data also indicate a gradual decline in the adsorption capacity of the heterostructure material, mainly after the third reuse cycle, showing an adsorption efficiency of 34%. This significant reduction in the adsorption capacity after the third reuse cycle can be attributed to the incomplete regeneration of the adsorption sites during the material regeneration process. As the reuse cycles progressed, the adsorption sites of the material gradually became saturated, leading to an equilibrium state for drug adsorption.

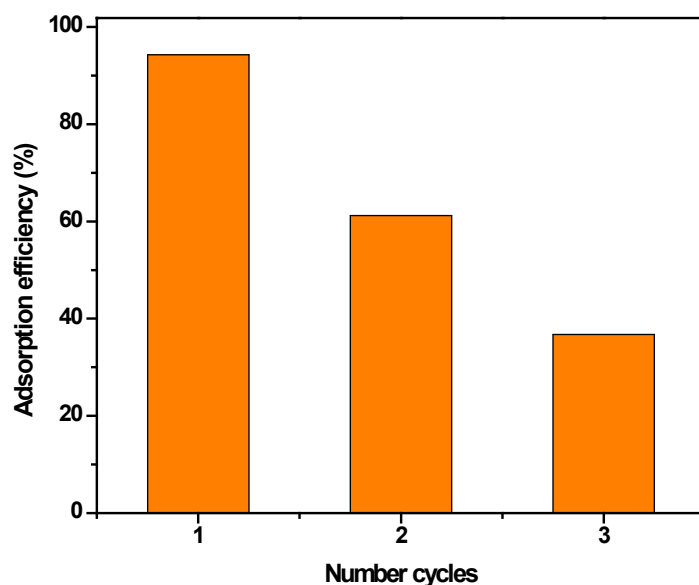


Figure 13. Regeneration and reuse efficiency of CeO₂/Paly material for ciprofloxacin adsorption over three cycles.

3.7.7. Characterization after the Adsorption Process

The heterostructure material was characterized by FTIR spectroscopy after the adsorption process to observe potential structural change (Figure 14). The results indicated that the material's overall structure remained almost the same. However, a slight decrease in the intensity of the band at 3586 cm⁻¹, corresponding to lattice water, was observed. Additionally, the analysis demonstrated that the material remained stable after adsorption, as the characteristic vibration bands of the semiconductor and the clay mineral were still present. Consequently, the heterostructure material appears promising for environmental remediation applications, as it exhibited a high adsorption rate of the contaminant at different concentrations and maintained structural stability.

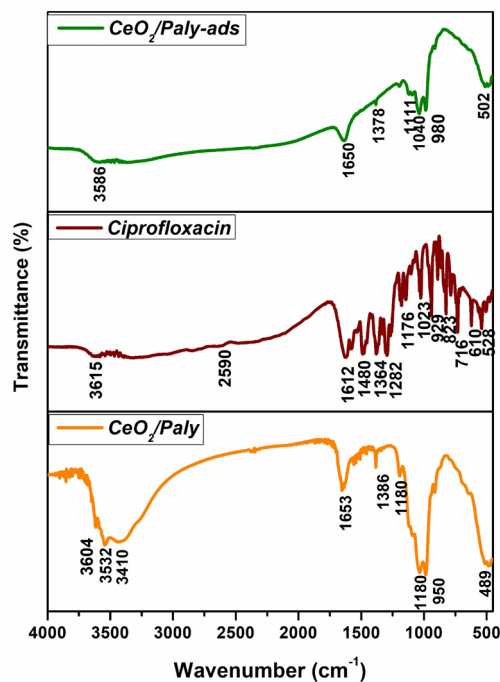


Figure 14. FTIR spectra of the CeO₂/Paly material after (CeO₂/Paly-ads) and before (CeO₂/Paly) the adsorption process, and neat ciprofloxacin.

4. Conclusions

This study showed the synthesis and characterization of hybrid material based on the wet impregnation of CeO₂ nanoparticles in palygorskite clay, demonstrating a significant advance in the search for effective and sustainable solutions for the removal of organic contaminants in water resources. PXRD analysis confirmed that both phases were preserved during the association of CeO₂ nanoparticles with palygorskite, at the same time the combination of the semiconductor with the silicate in the CeO₂/Paly sample provides an increase in the surface area and pore volume, indicating the formation of a new porous structure. SEM images confirm the formation of a new texture, where CeO₂ nanoparticles act as binders of the palygorskite fibers. The adsorption efficiency of ciprofloxacin by the CeO₂/Paly sample at different pH values showed a higher removal efficiency at pH 7 due to the interaction between the negatively charged surfaces of the adsorbents and the zwitterionic form of ciprofloxacin. At varying concentrations of ciprofloxacin, the CeO₂/Paly heterostructure material maintained stable and rapid adsorption capacities, where the Langmuir model provided the best fit to the experimental data, suggesting a monolayer adsorption process. Kinetic analysis indicated that the pseudo-second-order model best fitted the experimental data, suggesting that the physicochemical interactions between the adsorbate and the functional groups of the adsorbent are the rate-limiting step. This material underwent regeneration and recyclability processes, showing promise after consecutive cycles of adsorption. FTIR characterization after the adsorption process revealed that the structure of the material remained practically unchanged, indicating its stability and potential for applications in environmental remediation.

Author Contributions: Conceptualization, V.N.S.C., M.M.T. and A.C.S.A.; methodology, V.N.S.C., C.W.B.B. and A.C.S.A.; validation, V.N.S.C., M.M.T. and C.W.B.B.; formal analysis, R.J.P.A., J.D.J.P.S. and P.H.S.L.; investigation, V.N.S.C., A.R. and M.A.S.G.; resources, M.A.S.G. and A.C.S.A.; data curation, V.N.S.C., M.M.T., C.W.B.B. and A.C.S.A.; writing—original draft preparation, V.N.S.C. and M.M.T.; writing—review and editing, V.N.S.C., M.M.T., A.R., C.W.B.B. and A.C.S.A.; visualization, C.W.B.B. and A.C.S.A.; supervision, A.C.S.A.; project administration, A.C.S.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brazil (CAPES)—Finance code 001 and Amazonia Legal project, FAPEMA (BPVE-00269/22, POS-GRAD-02533/21; UNIVERSAL-06741/22; and APP-12244/22 process) and CNPq (315109/2021–1) by the financial support.

Data Availability Statement: Data are available on request from the authors due to privacy.

Acknowledgments: V.N.C.C. and M.M.T. thank Capes and CNPq by the PhD and Post-doc scholarships. R.J.P.A. thanks to Fapema by the Master scholarship.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Heidari, G.; Afruzi, F.H.; Zare, E.N. Molecularly Imprinted Magnetic Nanocomposite Based on Carboxymethyl Dextrin for Removal of Ciprofloxacin Antibiotic from Contaminated Water. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 489. [[CrossRef](#)]
2. Pham, T.D.; Vu, T.N.; Nguyen, H.L.; Le, P.H.P.; Hoang, T.S. Adsorptive removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous solution using protein-modified nanosilica. *Polymers* **2020**, *12*, 57. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Tian, G.; Wang, W.; Zong, L.; Kang, Y.; Wang, A. A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chem. Eng. J.* **2016**, *293*, 376–385. [[CrossRef](#)]
4. Berhane, T.M.; Levy, J.; Krekeler, M.P.S.; Danielson, N.D. Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *132–133*, 518–527. [[CrossRef](#)]
5. Fraiha, O.; Hadoudi, N.; Zaki, N.; Salhi, A.; Amhamdi, H.; Akichouh, E.H.; Mourabit, F.; Ahari, M. Comprehensive review on the adsorption of pharmaceutical products from wastewater by clay materials. *Desalin. Water Treat.* **2024**, *317*, 100114. [[CrossRef](#)]
6. Singer, A. *Chapter 18 Palygorskite and Sepiolite*; Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 2002; pp. 555–583.
7. Wang, S.; Gainey, L.; Wang, X.; Mackinnon, I.D.R.; Xi, Y. Influence of palygorskite on in-situ thermal behaviours of clay mixtures and properties of fired bricks. *Appl. Clay Sci.* **2022**, *216*, 106384. [[CrossRef](#)]
8. Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Fernandes, F.M.; Wicklein, B.; Alcântara, A.C.S.; Aranda, P. Fibrous clays based bionanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1392–1414. [[CrossRef](#)]
9. Giannelis, E.P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, *12*, 675–680. [[CrossRef](#)]
10. Costa, J.A.S.; De Jesus, R.A.; Santos, D.O.; Neris, J.B.; Figueiredo, R.T.; Paranhos, C.M. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105259. [[CrossRef](#)]
11. Bergaya, F.; Lagaly, G. Surface modification of clay mineral. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*, 7–9. [[CrossRef](#)]
12. Álvarez, A.; Santarén, J.; Esteban-Cubillo, A.; Aparicio, P. Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. *Dev. Clay Sci.* **2011**, *3*, 281–298. [[CrossRef](#)]
13. Ye, H.; Chen, F.; Sheng, Y.; Sheng, G.; Fu, J. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *50*, 283–290. [[CrossRef](#)]
14. Semwal, N.; Mahar, D.; Chatti, M.; Dandapat, A.; Chandra Arya, M. Adsorptive removal of Congo Red dye from its aqueous solution by Ag–Cu–CeO₂ nanocomposites: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Heliyon* **2023**, *9*, e22027. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Wang, J.; Jiang, C.; Shi, L.; Xue, Z.; Wang, X.; Xu, C.; Zhang, X.; Zhang, J. Hg⁰ Removal by a Palygorskite and Fly Ash Supported MnO₂-CeO₂ Catalyst at Low Temperature. *Catalysts* **2022**, *12*, 2–12. [[CrossRef](#)]
16. Ouyang, J.; Zhao, Z.; Suib, S.L.; Yang, H. Degradation of Congo Red dye by a Fe₂O₃@CeO₂-ZrO₂/Palygorskite composite catalyst: Synergetic effects of Fe₂O₃. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *539*, 135–145. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Oliveira, R.N.; Acchar, W.; Soares, G.D.A.; Barreto, L.S. The increase of surface area of a Brazilian palygorskite clay activated with sulfuric acid solutions using a factorial design. *Mater. Res.* **2013**, *16*, 924–928. [[CrossRef](#)]
18. Meirelles, L.M.A.; Barbosa, R.d.M.; Sanchez-Espejo, R.; García-Villén, F.; Perioli, L.; Viseras, C.; Moura, T.F.A.d.L.e.; Raffin, F.N. Investigation into Brazilian Palygorskite for Its Potential Use as Pharmaceutical Excipient: Perspectives and Applications. *Materials* **2023**, *16*, 4962. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Hu, C.; Huang, Y.; Rao, R. Tuning surface termination of CeO₂ nanoparticles for adsorption of anionic dyes via urea content in a simple pyrolysis technique. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *635*, 157671. [[CrossRef](#)]
20. Zhou, X.; Maimaitiniyazi, R.; Wang, Y. Some consideration triggered by misquotation of Temkin model and the derivation of its correct form. *Arab. J. Chem.* **2022**, *15*, 104267. [[CrossRef](#)]
21. Zhao, P.S.; Song, J.; Zhou, S.S.; Zhu, Y.; Jing, L.; Guo, Z.Y. Facile 1,4-dioxane-assisted solvothermal synthesis, optical and electrochemical properties of CeO₂ microspheres. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 4476–4480. [[CrossRef](#)]
22. Bourliva, A.; Sikalidis, A.K.; Papadopoulou, L.; Betsiou, M.; Michailidis, K.; Sikalidis, C. Elimination of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions in aqueous solutions by adsorption onto natural attapulgite and vermiculite. *Clay Miner.* **2018**, *53*, 1–15. [[CrossRef](#)]

23. Cannane, N.O.A.; Rajendran, M.; Selvaraju, R. Mineralogical Identification on Polluted Soils Using XRD Method. *J. Environ. Nanotechnol.* **2014**, *3*, 23–29. [[CrossRef](#)]
24. Soares, D.d.S.; Fernandes, C.S.; Da Costa, A.C.S.; Raffin, F.N.; Acchar, W.; De Lima E Moura, T.F.A. Characterization of palygorskite clay from Piauí, Brazil and its potential use as excipient for solid dosage forms containing anti-tuberculosis drugs. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 551–558. [[CrossRef](#)]
25. Maria Magdalane, C.; Kaviyarasu, K.; Siddhardha, B.; Ramalingam, G. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles by hydrothermal method. *Mater. Today Proc.* **2019**, *36*, 130–132. [[CrossRef](#)]
26. Suárez, M.; García-Romero, E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *31*, 154–163. [[CrossRef](#)]
27. Jari, Y.; Roche, N.; Necibi, M.C.; El Hajjaji, S.; Dhiba, D.; Chehbouni, A. Emerging Pollutants in Moroccan Wastewater: Occurrence, Impact, and Removal Technologies. *J. Chem.* **2022**, *2022*, 1–24. [[CrossRef](#)]
28. Alcântara, A.C.S.; Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Zein-fibrous clays biohybrid materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5216–5224. [[CrossRef](#)]
29. Jiang, W.; Han, Y.; Jiang, Y.; Xu, F.; Ouyang, D.; Sun, J.; Alcântara, A.C.S.; Suarez, M.; Ding, Y. Preparation and electrochemical properties of sepiolite supported Co₃O₄ nanoparticles. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *203*, 106020. [[CrossRef](#)]
30. Zhang, C.; Wang, X.; Wang, X.; Liu, B. Characterization of La-Mg-modified palygorskite and its adsorption of phosphate. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 107658. [[CrossRef](#)]
31. Madkour, M.; Allam, O.G.; Abdel Nazeer, A.; Amin, M.O.; Al-Hetlani, E. CeO₂-based nanoheterostructures with p–n and n–n heterojunction arrangements for enhancing the solar-driven photodegradation of rhodamine 6G dye. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 10857–10866. [[CrossRef](#)]
32. Li, X.; Chen, F.; Lu, X.; Ni, C.; Chen, Z. Modified-EISA synthesis of mesoporous high surface area CeO₂ and catalytic property for CO oxidation. *J. Rare Earths* **2009**, *27*, 943–947. [[CrossRef](#)]
33. Liao, Y.; Chai, S.S.; Zhang, W.B.; Yao, Y.; Yang, J.L.; Yin, Y.; Li, J.J.; Yang, Z.Q.; Ma, X.J.; Peng, Q. Electrochemical capacitance of clay minerals by diamine modification. *Appl. Clay Sci.* **2024**, *250*, 107296. [[CrossRef](#)]
34. Chai, S.S.; Zhang, W.B.; Yang, J.L.; Zhang, L.; Han, X.W.; Theint, M.M.; Ma, X.J. CeO₂-clay composites for ultra-long cycle life electrochemical capacitive energy storage application. *J. Rare Earths* **2023**, *41*, 728–739. [[CrossRef](#)]
35. Lian, J.; Liu, P.; Liu, Q. Nano-scale minerals in-situ supporting CeO₂ nanoparticles for off-on colorimetric detection of L-penicillamine and Cu²⁺ ion. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *433*, 128766. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Maamoun, I.; Eljamal, R.; Falyouna, O.; Bensaida, K.; Sugihara, Y.; Eljamal, O. Insights into kinetics, isotherms and thermodynamics of phosphorus sorption onto nanoscale zero-valent iron. *J. Mol. Liq.* **2021**, *328*, 115402. [[CrossRef](#)]
37. Zhang, J.; Cai, D.; Zhang, G.; Cai, C.; Zhang, C.; Qiu, G.; Zheng, K.; Wu, Z. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiporous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 137–143. [[CrossRef](#)]
38. Uddin, M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 438–462. [[CrossRef](#)]
39. Wang, J.; Guo, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279. [[CrossRef](#)]
40. Serafin, J.; Dziejarski, B. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2023**, *354*, 112513. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.