



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

WILLAMS APOLO SANTOS ALBUQUERQUE

Investigação do potencial fotocatalítico de heteroestruturas do tipo $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita para degradação de contaminantes orgânicos

Cabo de Santo Agostinho – PE

2025

WILLAMS APOLO SANTOS ALBUQUERQUE

Investigação do potencial fotocatalítico de heteroestruturas do tipo RuO₂@ZnO-alginato-haloisita para degradação de contaminantes orgânicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Física, Unidade Acadêmica de Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Materiais nanoestruturados

Orientador: Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Coorientadora: Dr^a. Pollyana de Aragão Trigueiro

Cabo de Santo Agostinho – PE

2025

WILLAMS APOLO SANTOS ALBUQUERQUE

Investigação do potencial fotocatalítico de heteroestruturas do tipo $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita para degradação de contaminantes orgânicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em: 27/02/2025

Banca Examinadora

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Orientador

Dr^a. Pollyana de Aragão Trigueiro

Coorientador

Dr^a. Josy Antevéli Osajima

Examinador externo

Dr. Marcos Gomes Ghislandi

Examinador interno

DEDICATORIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Lucrecia Santos da Silva e Willames de Albuquerque Soares, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e me incentivando durante toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por todas as oportunidades que Ele me concedeu, em seguida à meus familiares que sempre apoiaram meus estudos e me incentivaram cada vez mais para que eu nunca desistisse. Gostaria de agradecer aos meus orientadores que acompanharam minha jornada científica que começou no ensino médio com o PIBIC-EM com o professor Dr. Alexandre Luis de Souza Barros onde pesquisamos sobre as deficiências dos livros de matemática do ensino médio em relação aos assuntos cobrados no Sistema Seriado de Avaliação (SSA) da UPE, na graduação o professor Dr. Rogerio Fagundes Leite que inicialmente me chamou para um PIC que se tornou meu TCC, onde o objetivo foi produzir um novo método para a produção de nanopartículas de lignina, à professora Dr^a. Verônica Cristhina de Souza Diniz que além de me chamar para o PIC, em que estudamos sobre a síntese de Hematita pelo método de combustão, durante o curso ela me mostrou o quanto engenharia de materiais era incrível, ao professor Dr. Ramón Raudel Peña Garcia que inicialmente me ensinou várias coisas sobre caracterizações de amostras e futuramente foi meu orientador de mestrado que impulsionou e guiou minha evolução acadêmica, à Dr^a. Pollyana de Aragão Trigueiro que foi minha coorientadora do mestrado e me ensinou diferentes formas de síntese e por último, mas não menos importante, à todos aqueles que participaram da minha vida.

RESUMO

Esta pesquisa explora a síntese e a aplicação de um novo composto $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita para mitigar de forma eficaz o corante Eosina Amarela (EY) e a Ciprofloxacina (CIP). O composto apresentou uma fase predominante de óxido de zinco (ZnO), com a adição de óxido de rutênio (RuO_2), alginato e componentes de haloisita, confirmados por difratograma de raios X (DRX), Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A adição de RuO_2 não alterou significativamente a estrutura cristalina, mas impactou as propriedades ópticas, com as energias de banda proibida variando de 3,281 a 3,252 eV, indicando um deslocamento para o vermelho associado ao aumento da concentração de RuO_2 . Os compostos foram testados para a degradação fotocatalítica de EY e CIP sob radiação UV. Os compostos contendo 2% e 3% de RuO_2 apresentaram desempenho fotocatalítico impressionante, alcançando até 82,53% de degradação de CIP e 68,68% de degradação de EY sob irradiação UV, respectivamente, destacando seu potencial como uma solução robusta para remediação ambiental. Ao investigar-se diferentes concentrações de fotocatalisador com a amostra ZAHRu3 para o corante Eosina amarela, observa-se que os resultados indicam baixa atividade fotocatalítica quando 25 mg do material é utilizado, contudo, a taxa de degradação aumenta com a utilização de quantidades maiores de fotocatalisador. No entanto, não se observa variação significativa entre o uso de 50 mg e 100 mg de fotocatalisador (1,4% de diferença). Para a amostra ZAHRu2 as diferentes concentrações de fotocatalisador, verificou-se que 50 mg (82,53% de degradação) proporcionaram resultados superiores em comparação a 25 mg (67,66% de degradação) e 100 mg (72,9% de degradação). O estudo utilizou uma série de testes de supressores para identificar as espécies reativas predominantes envolvidas na degradação fotocatalítica do medicamento ciprofloxacina e do corante eosina amarela. A introdução de benzoquinona e metanol levou a uma diminuição significativa na atividade fotocatalítica, indicando que os radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são as espécies dominantes na degradação fotocatalítica de CIP e EY, respectivamente. Os efeitos sinérgicos dessas espécies reativas contribuem significativamente para o desempenho fotocatalítico do material composto. Por fim, os compostos demonstraram boa reciclabilidade, mantendo um desempenho substancial de degradação ao longo de vários ciclos. A importância deste estudo é destacada pela necessidade urgente de encontrar métodos eficazes para remover compostos perigosos de águas residuais, uma preocupação crescente devido ao impacto nocivo desses compostos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; Remediação ambiental; Hidrotermal; Sonoquímica.

ABSTRACT

This research explores the synthesis and application of a new compound, RuO₂@ZnO-alginate-halloysite, to effectively mitigate the dye Eosin Yellow (EY) and Ciprofloxacin (CIP). The compound exhibited a predominant zinc oxide (ZnO) phase, with the addition of ruthenium oxide (RuO₂), alginate, and halloysite components, confirmed by X-ray diffraction (XRD), Raman, and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The addition of RuO₂ did not significantly alter the crystal structure but impacted the optical properties, with band gap energies ranging from 3.281 to 3.252 eV, indicating a redshift associated with the increased concentration of RuO₂. The compounds were tested for the photocatalytic degradation of EY and CIP under UV radiation. The compounds containing 2% and 3% RuO₂ exhibited impressive photocatalytic performance, achieving up to 82.53% degradation of CIP and 68.68% degradation of EY under UV irradiation, respectively, highlighting their potential as a robust solution for environmental remediation. When investigating different concentrations of photocatalyst with the ZAHRu3 sample for the Yellow Eosin dye, it was observed that the results indicate low photocatalytic activity when 25 mg of the material is used. However, the decolorization rate increases with the use of higher amounts of photocatalyst. No significant variation was observed between the use of 50 mg and 100 mg of photocatalyst (1.4% difference). For the ZAHRu2 sample, different concentrations of photocatalyst revealed that 50 mg (82.53% decolorization) provided superior results compared to 25 mg (67.66% decolorization) and 100 mg (72.9% decolorization). The study used a series of scavenger tests to identify the predominant reactive species involved in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin and the dye Eosin Yellow. The introduction of benzoquinone and Methanol led to a significant decrease in photocatalytic activity, indicating that superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$) and hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) radicals are the dominant species in the photocatalytic degradation of CIP and EY, respectively. The synergistic effects of these reactive species significantly contribute to the photocatalytic performance of the composite material. Finally, the compounds demonstrated good recyclability, maintaining substantial degradation performance over several cycles. The importance of this study is underscored by the urgent need to find effective methods for removing hazardous compounds from wastewater, a growing concern due to the harmful impact of these compounds on aquatic ecosystems and human health.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; Environmental remediation; Hydrothermal; Sonochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação geral das etapas de desenvolvimento do compósito	18
Figura 2: Difração de DRX das amostras ZAHRu, onde os picos da haloisita, óxido de rutênio e óxido de zinco são evidenciados.....	24
Figura 3: Espectros Raman normalizados das amostras ZAHRu; os módulos vibracionais das amostras são indicados pela barras.....	26
Figura 4: Espectros FTIR-ATR das amostras ZAHRu, as barras representam as vibrações de estiramento das ligações.	27
Figura 5: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência das amostras ZAHRu, onde cada gaussiana representa um tipo específico de defeito, seguido de um gráfico de barras mostrando a porcentagem de vacâncias.	28
Figura 6: Gráfico comparativo das porcentagens de vacâncias das amostras ZAHRu.	29
Figura 7: Espectros DRS, energia de band gap por tauc plot e os band gaps das amostras ZAHRu.	31
Figura 8: a) Isotermas de absorção e desorção de N ₂ b) Distribuição dos poros das amostras ZAHRu.	33
Figura 9: MEVS das amostras ZAHRu acima seguidos de seus respectivos EDS abaixo da imagem.	35
Figura 10: Dados da fotocatalise da Eosina amarela representados por a) c/c ₀ e b) degradação	36
Figura 11: Teste de supressores da Eosina amarela para a amostra ZAHRu ₃	37
Figura 12: a) Valores da degradação do corante EY no teste de mudança de concentração usando a amostra ZAHRu ₃ . b) Valores da degradação do corante EY pelos ciclos de reuso da amostra ZAHRu ₃	38
Figura 13: Dados da fotocatalise da Ciprofloxacina representados por a) c/c ₀ e b) degradação	40
Figura 14: Teste de mudança de concentração da Ciprofloxacina para a amostra ZAHRu ₂	41
Figura 15: Teste de supressores da Ciprofloxacina para a amostra ZAHRu ₂	42
Figura 16: Teste de reuso da Ciprofloxacina para a amostra ZAHRu.....	43
Figura 17: Esquema da fotocatalise das amostras ZAHRu.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estruturais obtidos pelo DRX das amostras ZAHRu.	25
Tabela 2: Parametros de superfice das amostras ZAHRu.....	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivo Geral	14
1.2 Objetivo Específico	14
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	16
2.1 Síntese da heteroestruturas do tipo RuO ₂ @ZnO-alginato-haloisita	16
2.1.1 Materiais.....	16
2.1.2 Síntese Hidrotermal.....	16
2.1.3 Síntese Sonoquímica	17
2.2 Caracterizações	18
2.2.1 Difratoograma de Raio X (DRX)	18
2.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	19
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	19
2.2.4 Fotoluminescência (PL)	20
2.2.5 Espectroscopia de refletância difusa (DRS) e UV-VIS	20
2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)	21
2.2.7 Método Brunauer Emmett Teller (BET)	21
2.3 Testes	22
2.3.1 Fotocatálise.....	22
2.3.2 Teste de Supressores	22
2.3.3 Teste de reuso.....	23
3 CARACTERIZAÇÕES E TESTES	24
3.1 Análise estrutural do compósito RuO ₂ @ZnO-alginato-haloisita	24
3.1.1 Obtenção de parâmetros estruturais através dos padrões de difração de DRX.....	24
3.1.2 Estudo dos módulos vibracionais dos compósitos	25
3.1.3 Avaliação das bandas de estiramentos das amostras.....	26
3.2 Caracterização ótica.....	27
3.2.1 Estudo dos defeitos através das deconvolução dos espectros de fotoluminescência.....	27
3.2.2 Cálculo da energia de bandgap através dos dados da refletância difusa	30
3.3 Caracterização morfológica do compósito RuO ₂ @ZnO-alginato-haloisita	32
3.3.1 Estudo da distribuição de poros das amostras	32
3.3.2 Análise das formas das partículas e composição superficial do composto.....	34

3.4 Analise do desempenho fotocatalítico do compósito RuO ₂ @ZnO-alginato-haloisita	35
3.4.1 Testes na eosina amarela	35
3.4.2 Testes na ciprofloxacina.....	39
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
4.1 Conclusões.....	46
4.2 Perspectivas futuras	46
REFERENCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O aumento da atividade econômica, particularmente nos países industrializados, tem liberado continuamente poluentes no meio ambiente. Encontrar um equilíbrio entre o progresso econômico e a preservação ambiental tem sido um grande desafio no que diz respeito ao gerenciamento de poluição e efluentes industriais. A cada ano, diversos setores industriais liberam aproximadamente 50.000 toneladas de corantes no meio ambiente, incluindo as indústrias têxtil, farmacêutica e de borracha (NAGAJYOTHI et al., 2020). A indústria têxtil é responsável pela liberação de muitos efluentes no meio ambiente. Esses efluentes, especialmente os coloridos, podem ser complexos, carcinogênicos e prejudiciais à vida aquática, aos microrganismos e à saúde humana. Efluentes têxteis coloridos têm um impacto negativo nos corpos d'água devido à baixa penetração de luz, aumento da turbidez e maiores necessidades de oxigênio (SHABIR et al., 2022). Assim, o tratamento de efluentes industriais antes de sua liberação no meio ambiente é crucial.

A Eosina amarela é um corante orgânico sintético de baixo custo que possui uma grande utilização na área médica e científica devido a sua capacidade de colorir com precisão diferentes estruturas celulares sendo assim tendo um vasto uso em microscopia de tecidos, bactérias e fungos (BOSVELI et al., 2021).

Os produtos farmacêuticos são encontrados em medicamentos de venda livre, medicamentos humanos e medicamentos veterinários. Se não tratados adequadamente, podem causar danos graves aos ecossistemas aquáticos e atuar como poluentes. As fontes desses produtos farmacêuticos incluem excreção humana, descarte direto de medicamentos vencidos ou não utilizados, águas residuais municipais, efluentes de hospitais e da indústria farmacêutica. Compostos farmacêuticos são resistentes à degradação biológica e podem manter sua estrutura química por um longo tempo, causando danos significativos ao meio ambiente (SHUKLA et al., 2021; VELEMPINI; PRABAKARAN; PILLAY, 2021). Portanto, tratamentos não convencionais são mais adequados para remover esses tipos de contaminantes.

A ciprofloxacina é um antibiótico da classe das fluoroquinolonas, amplamente utilizado no tratamento de infecções bacterianas, sua fórmula química é $C_{17}H_{18}FN_3O_3$, onde é uma ferramenta essencial no combate a uma ampla gama de infecções. Sua eficácia contra uma variedade de bactérias, incluindo aquelas resistentes a outros antibióticos, a tornou um medicamento de escolha para muitos tipos de infecções graves e complicadas como tuberculose e superbactéria (SHARIATI et al., 2022).

Processos de oxidação avançada (POAs) utilizam luz para tratar poluentes orgânicos tóxicos. Eles geram espécies reativas de oxigênio (ROS) que decompõem os poluentes-alvo quando expostos à luz. A fotocatalise emergiu como uma solução sustentável e ambientalmente amigável para enfrentar desafios ambientais e energéticos (DONG et al., 2024; FAN et al., 2023). Ela pode degradar moléculas de poluentes em compostos menos prejudiciais e até eliminar os contaminantes (CONTE et al., 2024; KHAN et al., 2020; OSAJIMA et al., 2023; WANG et al., 2022). ZnO e TiO₂ são os semicondutores mais utilizados neste processo. No entanto, essas nanopartículas podem ser instáveis em água, tendem a se aglomerar e são difíceis de recuperar da mistura de reação. Para resolver esses desafios, os pesquisadores têm estudado maneiras de imobilizar as nanopartículas semicondutoras. A literatura comumente descreve a imobilização de nanopartículas semicondutoras na superfície de materiais como argilominerais (M et al., 2024), biopolímeros (USMAN et al., 2024), sílica (ABDEL MESSIH et al., 2024), óxido de grafeno (MYLARAPPA; CHANDRUVASAN; SANDHYA, 2024) e carbono grafítico nitreto (HARUNA et al., 2024). Esses compósitos resultantes possuem propriedades melhoradas de adsorção e fotocatalise (ZYOUD et al., 2023).

Apesar do desenvolvimento contínuo de novos fotocatalisadores, o desempenho fotocatalítico deles ainda precisa ser ajustado para atender aos requisitos das aplicações práticas. Dois fatores críticos que requerem melhoria no processo fotocatalítico são a absorção de luz e a inibição da taxa de recombinação de carga (DONG et al., 2024; FAN et al., 2023). Compostos e heteroestruturas geralmente aprimoram a separação de carga, o transporte de carga interfacial, a área superficial e a porosidade. Isso facilita a formação de espécies mais reativas, melhorando o desempenho fotocatalítico dos semicondutores. Essa abordagem pode causar defeitos locais que afetam a estrutura eletrônica. Como resultado, ela favorece a criação de interfaces entre diferentes materiais semicondutores e acelera o transporte de cargas entre eles. As alterações químicas interfaciais entre semicondutores e no arranjo atômico, podem melhorar a eficiência fotocatalítica do material e por isso dá importância de estudar as heteroestruturas (HE et al., 2021b, 2022b, 2023d, 2023e). Reddy et al. (AMARANATHA REDDY; MA; KIM, 2015) sintetizaram um nanocompósito ZnO-RGO/RuO₂ para a fotodegradação de azul de metileno. Os autores observaram a degradação completa do corante em 60 minutos de reação sob irradiação de luz solar simulada. Lee et al. (LEE et al., 2022b) desenvolveram um compósito TiO₂-halloysita encapsulado em alginato e o aplicaram na degradação de rodamina B. Os autores alcançaram uma degradação de 97,65% em 120 minutos. Mais recentemente, Sharma et al. (SHARMA et al., 2024) usaram uma heteroestrutura Ag₂CO₃/BiOBr/WO_{3-x} na remoção de azul de metileno e doxíciclina. Nesse caso, a remoção total foi de 97% e 74% para azul de

metileno e doxiciclina, respectivamente. Ngo 2023 utilizou a haloisita como um substrato do compósito Ag-TiO₂/rGO/Haloisita para obter uma síntese mais verde e estudar seu desempenho fotocatalítico degradando uma solução de Ciprofloxacina a uma concentração de 20ppm por 5 horas, onde sua degradação foi de aproximadamente 90% (NGO et al., 2023). Nguyen 2022 sintetizou Ag-g-C₃N₄@Haloisita por um método verde e fez os testes fotocatalíticos para a degradação do fármaco tetraciclina, a degradação foi de aproximadamente 95% após 4 horas de exposição a luz que se manteve após ciclos de reuso (NGUYEN et al., 2022). Valiyathur 2024 produziu um material híbrido Alg/CuO-gC₃N₄ com base de alginato para avaliar suas propriedades fotocatalíticas e obteve uma degradação de aproximadamente de 85% do corante azul de metileno após de 1 hora de exposição a luz solar e a luz UV (VALIYATHUR et al., 2024). Wan 2022 produziu um hidrogel utilizando o alginato carregado com nano partículas de TiO₂ para testar múltiplos ciclos de reuso de fotocatalise onde mesmo após 10 ciclos de fotocatalise o material se manteve degradando 95% do corante alaranjado de metila em 1 hora de exposição a luz UV (WAN et al., 2022).

Os poluentes mais significativos nos efluentes industriais são hidrocarbonetos aromáticos residuais, corantes tóxicos e antibióticos (KUMARI et al., 2023). Considerando o uso extensivo do medicamento ciprofloxacina (CIP) na medicina humana e a ampla aplicação do corante amarelo eosina em diversas indústrias multinacionais, ambas as substâncias se tornaram poluentes persistentes e resistentes no meio ambiente. Esta pesquisa tem como objetivo:

1.1 Objetivo Geral

Sintetizar novas heteroestruturas do tipo RuO₂@ZnO-alginato-haloisita para aplicação em fotocatalise, visando à remoção eficiente de contaminantes emergentes, como o corante amarelo eosina (EY) e o antibiótico ciprofloxacina (CIP), em solução aquosa. A proposta busca atender à crescente demanda por métodos de síntese rápidos, simples, eficientes e ambientalmente corretos, utilizando compostos naturais, como biopolímeros e argilominerais, em um processo livre de reagentes químicos tóxicos. A abordagem em duas etapas, envolvendo síntese hidrotermal e processamento sonoquímico, é projetada para aprimorar a integridade estrutural, as propriedades ópticas e a atividade catalítica do material, além de garantir a dispersão uniforme das nanopartículas de RuO₂ na matriz compósita.

1.2 Objetivo Especifico

- Sintetizar pelo método hidrotermal e processamento sonoquímico o composto RuO₂@ZnO-alginato-haloisita;

- Estudar a influência da adição de diferentes percentagens de óxido de rutênio (1, 2, 3 e 5% em peso) nas propriedades estruturais, óticas, texturais, e morfológicas na heteroestrutura, utilizando diferentes técnicas de caracterização: Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Adsorção/dessorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Ultravioleta visível (UV-Vis) por reflectância Difusa, Fotoluminescência (PL) e Raman;
- Determinar a eficiência fotocatalítica e o mecanismo de ação do composto RuO₂@ZnO-alginato-haloisita para degradação de poluentes modelos sob irradiação de luz visível;
- Realizar testes de reuso, variação da concentração do fotocatalisador e estabilidade estrutural no compósito RuO₂@ZnO-alginato-haloisita, para avaliar sua viabilidade e desempenho em aplicações fotocatalíticas.

Esta dissertação, no primeiro capítulo, apresenta a introdução do trabalho e seus objetivos. O segundo capítulo descreve os materiais, os métodos de síntese e as técnicas de caracterização utilizadas. O terceiro capítulo aborda os resultados obtidos nas caracterizações mencionadas no capítulo anterior, bem como os testes de fotocatalise. No quarto e último capítulo, são apresentadas as conclusões do trabalho, seguidas das perspectivas futuras.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Síntese da heteroestruturas do tipo RuO₂@ZnO-alginato-haloisita

2.1.1 Materiais

Para a sínteses dos compósitos, foram utilizados reagentes de alta pureza (acima de 90%), incluindo Nitrato de Zinco Zn(NO₃)₂·6H₂O , Alginato de Sódio (C₈H₇(NaO)₆)_n, Haloisita Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O e Óxido de Rutênio (IV) RuO₂, adquiridos da Sigma Aldrich. Água destilada foi empregada como solvente, enquanto a lavagem dos materiais foi realizada utilizando água destilada e etanol. O controle do pH foi ajustado com uma solução de NaOH (5 M).

2.1.2 Síntese Hidrotermal

O método hidrotermal é, em comparação, um processo simplificado, com menos etapas, ecológico e ajustável, permitindo o controle do tamanho das partículas, morfologia, crescimento cristalino, entre outros aspectos. Esse método se destaca pela sua capacidade de precipitar os pós já cristalizados diretamente a partir da solução reacional. O principal objetivo da utilização do método hidrotermal para a síntese de nanopartículas (NPs) de ZnO envolve diversos fatores, como a ausência de energia de estabilização de campo ligante, o efeito limitado do pH, e a influência das forças iônicas no equilíbrio octaédrico–tetraédrico do complexo aquoso de Zn(II), além da incapacidade da água de desprotonar os cátions de Zn²⁺ hidratados à pressão ambiente(VAYSSIERES, 2003). Trata-se de uma técnica que emprega reações de fase homogênea ou heterogênea em meio aquoso, a temperaturas e pressões elevadas (>25 °C e >100 kPa, respectivamente), para cristalizar as NPs diretamente a partir da solução de reação. No processo hidrotermal, a pressão autógena, correspondente à pressão de vapor saturado da solução a uma temperatura e composição específicas, é utilizada. Além disso, a pureza das NPs cristalizadas hidrotermicamente supera a dos materiais precursores, uma vez que a cristalização hidrotermal é um processo auto purificante, no qual as unidades em crescimento tendem a eliminar as impurezas presentes no meio de reação. A remoção de impurezas ocorre concomitantemente com a solução de cristalização no método hidrotermal, característica que não é observada em outros métodos sintéticos(BASNET; CHATTERJEE, 2020).

A Síntese das amostras ocorreu em duas etapas, primeiro usando o método hidrotermal onde 0,05 g de alginato de sódio e 0,5 g de haloisita foram combinados em 25 mL de água destilada dentro de um Becker. A mistura foi agitada por 30 minutos. Separadamente, 3,718 g de nitrato de zinco foram dissolvidos em 25 mL de água destilada até que uma solução homogênea fosse obtida. A solução precursora de zinco foi gradualmente combinada com o argilomineral e a

solução de alginato, e a mistura foi agitada continuamente por 30 minutos. O pH da mistura resultante foi ajustado para pH 9 pela adição de NaOH enquanto se agitava constantemente. A mistura foi então transferida para um copo fechado de Teflon e colocada em um reator hidrotermal. O sistema foi aquecido em um forno mufla a 140 °C por 13 horas. O sólido resultante foi separado por centrifugação e lavado cinco vezes com água destilada e duas vezes com etanol para remover quaisquer resíduos. Finalmente, o sólido foi seco a 100 °C por 6 horas finalizando a primeira etapa, a segunda etapa da síntese consiste na síntese sonoquímica.

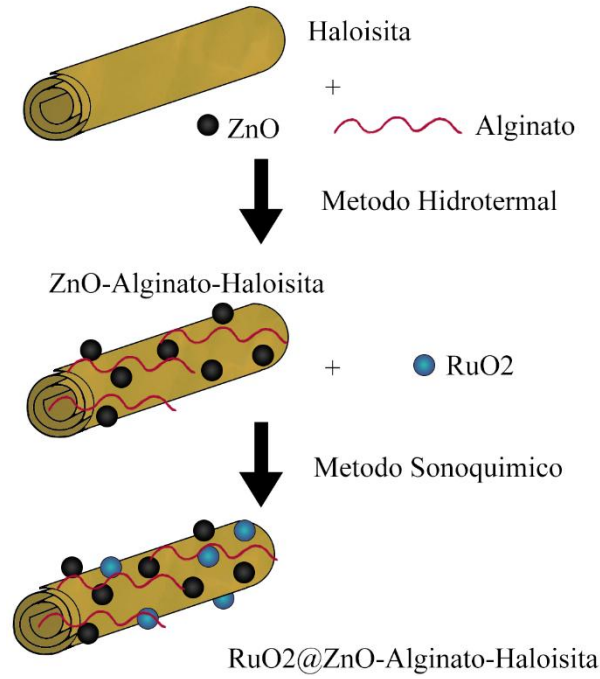
2.1.3 Síntese Sonoquímica

A síntese sonoquímica tem atraído considerável interesse no âmbito de sínteses verde, devido à sua natureza econômica, ou seja, à capacidade de reduzir a necessidade de reagentes adicionais durante o processo sintético. As ondas sonoras geradas por um objeto em vibração são fontes de energia mecânica e pressão, neste método, as ondas sonoras são empregadas para ativar materiais precursores durante as reações químicas. Este processo é considerado de baixa potência, proporcionando uma redução significativa no tempo de precipitação na preparação de diversos semicondutores, além de resultar na síntese de materiais com morfologia uniforme e homogênea. Quando as ondas sonoras interagem com os materiais precursores, a energia associada origina a formação de bolhas na mistura reacional. A duração dessas bolhas é extremamente curta, uma vez que elas se expandem e se rompem rapidamente devido à cavitação acústica. Durante a formação e a desintegração das bolhas, uma região de alta tensão é gerada nas proximidades, elevando a temperatura local e criando uma área de alta pressão, aproximadamente 20 MPa. Esse aumento súbito de temperatura ativa os materiais precursores de maneira acelerada, resultando em cristalização em intervalos de tempo extremamente curtos. A energia cinética adquirida pelos precursores provoca colisões intensas entre as moléculas reativas, levando à formação de diferentes morfologias e à distribuição uniforme das nanoestruturas, dependendo da intensidade das ondas sonoras aplicadas(QI et al., 2022).

A segunda etapa consiste no método sonoquímico, onde o óxido de rutênio foi incorporado via ultrassom nas amostras. A amostra obtida na etapa hidrotermal foi designada como ZAHRu0 (0% em peso de RuO₂). Especificamente, 200 mg da amostra previamente sintetizada (ZAHRu0) foram misturados com as respectivas porcentagens em peso de óxido de rutênio (1%, 2%, 3% e 5%) em 100 mL de água destilada. A mistura foi submetida à ultrassonicação usando uma micro ponta a 20 kHz, com um ciclo de pulso de 2 segundos ligado e 2 segundos desligado, por 45 minutos. Após a reação, as amostras foram secas a 100 °C por 6 horas. Os compostos resultantes foram designados de acordo com a porcentagem em peso de óxido de

rutênio: ZAHRu1 (1% em peso de RuO₂), ZAHRu2 (2% em peso de RuO₂), ZAHRu3 (3% em peso de RuO₂) e ZAHRu5 (5% em peso de RuO₂). A Figura 1 ilustra o esquema geral da síntese e formação desses compósitos.

Figura 1: Representação geral das etapas de desenvolvimento do compósito



Fonte: O Autor (2024)

2.2 Caracterizações

2.2.1 Difratoograma de Raio X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente empregada para a análise de estruturas cristalinas e o estudo do espaçamento atômico. Ela se baseia na interferência construtiva de raios X monocromáticos com uma amostra cristalina. Os raios X são gerados em um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados para concentrar a radiação e, em seguida, direcionados à amostra. Os raios X difratados são então detectados, processados e contados. Ao realizar uma varredura da amostra em uma gama de ângulos 2θ , todas as possíveis direções de difração da rede podem ser alcançadas devido à orientação aleatória do material em pó. A interação dos raios incidentes com a amostra resulta em interferência construtiva (e na formação de um raio difratado) quando as condições atendem à Lei de Bragg, expressa pela equação:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é o espaçamento interplanar que origina a difração e θ é o ângulo de difração. Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento da rede cristalina na amostra. A conversão dos picos de difração para os espaçamentos d permite a identificação do composto, uma vez que cada substância possui um conjunto único de valores de d (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015). Este processo geralmente é realizado por meio da comparação com fichas cristalográficas já existentes em diversas bases de dados. Para esta caracterização, foi utilizado um difratômetro de raios X, modelo D8 Advance da Bruker com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å) com filtro de níquel. Todas as amostras foram caracterizadas em forma de pó a uma velocidade de 1s por passo no intervalo de 2° a 80° 2 θ . O DRX utilizado, está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

2.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho ela mostra os grupos funcionais associados através da vibração molecular correspondente em cada banda de absorção característica. Um modo vibracional é ativo pelo infravermelho absorvido pela amostra que altera o seu momento dipolo causando as vibrações, essas vibrações não podem ser detectadas se forem simétricas, só as moléculas assimétricas são detectadas. (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009)

Foi utilizado um espectrômetro FTIR da Agilent Technologies, modelo CARY 630, no intervalo de 500 a 2000 com o modo ATR para fazer a análise. O FTIR está localizado no Departamento de Ciências Farmacêuticas (DCFAR) da Universidade Federal de Pernambuco.

2.2.3 Espectroscopia Raman

Quando a radiação monocromática é incidida na amostra com uma frequência inicial parte dessa radiação é espalhada e nessa radiação espalhada além da radiação inicial é obtida radiações de diferentes frequências, esse espalhamento inelástico é descrito pela interação do fóton incidente e dos novos fótons gerados após a absorção do material e com isso são quantizados a energia molecular e as percas de energia dos fótons de uma forma semelhante ao FTIR. As informações obtidas pelo Raman são similares as obtidas pelo FTIR e complementares devido a diferente forma de analisar o material (KUDELSKI, 2008).

Foi utilizado um espectrômetro Raman modelo Bruker Santerra acoplado a um microscópio Olympus BX50, o comprimento de onda do laser foi de 532nm com uma abertura do feixe de

500nm com uma potência de 10%. O Espectrômetro Raman está instalado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí

2.2.4 Fotoluminescência (PL)

O PL é definido como a radiação emitida do estado excitado eletrônico de uma molécula para seu estado eletrônico fundamental, após absorver a energia luminosa de uma fonte externa que leva à sua excitação onde é medida a intensidade, tempo de vida e sua forma. Essa técnica pode ser utilizada em semicondutores sólidos para ver a relação a conversão de energia luminosa em energia química através da excitação desses materiais onde ocorre uma recombinação radiativa de elétrons fotoformados na banda de condução (CB) e lacunas na banda de valência (VB) na superfície. Atualmente, a PL é amplamente usada como uma das ferramentas fundamentais para estudar a coordenação local de cátions metálicos e ânions de oxigênio em catalisadores de óxidos a granel, os sítios ativos de catalisadores heterogêneos de sítio único altamente dispersos, as perturbações estruturais e os mecanismos de reações catalíticas e fotocatalíticas em materiais semicondutores inorgânicos e orgânicos devido à sua maior sensibilidade em nível molecular e à natureza não destrutiva(LI; ANPO; WANG, 2020).

Foi utilizado um espectrofotômetro Horiba- JobinYvon Fluorolog-3 para determinar os espectros de banda de energia e fotoluminescência à temperatura ambiente (RT-PL) com uma excitação de 335nm. O espectrofluorômetro está instalado no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

2.2.5 Espectroscopia de refletância difusa (DRS) e UV-VIS

O DRS é uma caracterização que emite um feixe de luz monocromática na amostra fazendo com que ela interaja e ocorra uma reflexão difusa e sua intensidade é registrada em cada comprimento de onda analisado, fornecendo suas propriedades óticas. Através dos resultados do DRS utilizando o método Tauc plot é possível obter a energia de band gap do material para que possa otimizar a geração de elétrons/buracos dos materiais semicondutores(LANDI et al., 2022). O UV-VIS irradia um feixe de luz monocromático paralelo a amostra onde ela absorve parte da energia da luz, que ao passar por um detector, é possível calcular a absorbância do material em diferentes comprimentos de onda de acordo com a lei de Lambert-Beer representada pela equação:

$$A = \log(T - 1) = K \cdot l \quad (2)$$

Onde o “A” representa a Absorbância, “T” a transmitância, “K” é o coeficiente de adsorção molar naquele comprimento de onda, “a” é a concentração da amostra em mol/L e “l” é a largura da amostra. A técnica permite analisar poluentes na água devido ao poluente absorver um comprimento de onda específico (GUO et al., 2020).

Para o DRS foi utilizado o UV-VIS Shimadzu, UV-2700, onde foram analisados os comprimentos de onda de 200nm e 800nm no modo de refletância. Para análise do UV-VIS também foi utilizado o UV-VIS Shimadzu, UV-2700, onde foram analisados os comprimentos de onda de 520nm e 275nm para o corante Eosina amarela e o fármaco Ciprofloxacina respectivamente no modo de absorbância. O UV-VIS está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

O MEV é uma técnica de espectroscopia que permite o estudo morfológico das amostras sejam elas em escala micro ou macro superando a limitação de apenas 1000 magnificações da microscopia ótica, onde ocorre um bombardeamento de elétrons fazendo uma varredura na amostra e a partir da sua interação ocorrerá a emissão de um elétron secundário e o espalhamento dos elétrons, usando um detector a imagem é gerada devido a análise dessas interações, o EDS é uma técnica com um funcionamento semelhante que tem como objetivo identificar a composição superficial da amostra (ALI; ZHANG; SANTOS, 2023).

A microestrutura foi analisada com uma diferença de potencial de 5kV a uma magnificação de 15kx, usando o MEV modelo TESCAN VEGA3, correspondente a um sistema de emissão termiônica de tungstênio, adequado para operações de alto e baixo vácuo, acoplado de um EDS. O MEV está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

2.2.7 Método Brunauer Emmett Teller (BET)

Um dos métodos de análise de área superficial de materiais e de suas porosidades mais comum utiliza uma técnica de adsorção-dessorção a de N₂ aplicado em múltiplos pontos utilizando as isotermas de sorção onde é analisado o comportamento de adsorção do gás superficial e a variação da pressão do gás para converter seu valor em área superficial e tamanho e distribuição de poros (BLATTMANN; PLÖTZE, 2024), onde através do método BET (Brunauer Emmett Teller) e do método BJH (Barrett Joyner Halenda) foram estimados a área superficial e o volume

e diâmetro médio dos poros respectivamente (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

As áreas de superfície e as distribuições de tamanho de poros foram determinadas a partir de medições de adsorção-dessorção de N₂ utilizando um instrumento Quantachrome Autosorb-iQ. O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

2.3 Testes

2.3.1 Fotocatálise

A fotocatálise, um dos processos de oxidação avançada (POAs) utilizados para remediações ambientais. Este processo possui algumas vantagens, como a possibilidade de uso da luz solar, baixa toxicidade, operação em pressão e temperatura ambiente, e a capacidade de mineralizar os contaminantes orgânicos em produtos como água e CO₂. O processo começa com um semicondutor absorvendo luz (UV ou visível) com energia superior à sua energia de band gap, o que provoca a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, criando uma lacuna na banda de valência que dá início a reações de oxidação e redução podendo degradar os poluentes (PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2024).

A remoção fotocatalítica do corante Eosina amarela e do fármaco Ciprofloxacina como poluentes foi realizada em um reator de borossilicato conectado a um banho termostático com a temperatura de 24 °C ± 1 °C. Foi utilizada uma lâmpada UV de 125 W foi empregada na configuração experimental. O sistema de reação consistiu em 50mg de fotocatalisador e 100mL do poluente a uma concentração de 10 mg/ L. Inicialmente, o sistema em agitação foi mantido no escuro por 30 minutos, após o que a lâmpada UV foi ligada. Alíquotas foram coletadas em vários intervalos de tempo ao longo do experimento (0, 20, 40, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos). A absorbância do corante EY a 520 nm e CIP a 275 nm foi medida usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2700 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. O UV-VIS está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

2.3.2 Teste de Supressores

Para testes de supressores, vários reagentes inibidores foram empregados para determinar as principais espécies envolvidas no processo de remoção de corantes e fármacos. Os testes de inibidores foram realizados usando os mesmos parâmetros dos testes iniciais de fotocatálise. O sistema foi deixado no escuro por 30 minutos, após os quais a lâmpada foi ligada e amostras

foram coletadas em intervalos por um total de 240 minutos. Durante esses testes, uma quantidade específica de cada inibidor foi adicionada no início da reação. Então, nitrato de prata (AgNO_3), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), álcool metílico ($\text{Met}(\text{OH})$) e benzoquinona (BQ) foram considerados para capturar espécies ativas, como elétrons (e^-), buracos (h^+), radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), respectivamente.

2.3.3 Teste de reuso

Os testes de reuso foram conduzidos em três ciclos para avaliar a estabilidade e a reutilização dos materiais. A condição inicial do teste de reuso foi a mesma do teste fotocatalítico onde 50mg/L de fotocatalisador e 10 mg/L de poluentes modelo em 100mL de solução durante os testes. O sistema foi mantido no escuro por 30 minutos e então exposto à luz UV por um máximo de 240 minutos. Para cada ciclo, uma nova solução modelo foi utilizada mantendo a concentração inicial, e o material foi recuperado por centrifugação, seco e então reutilizado no ciclo subsequente.

2.3.4 Teste de mudança de concentração

Utilizando a amostra com o melhor resultado fotocatalítico de cada poluente o teste de mudança de concentração altera as concentrações do fotocatalisador para 25mg e 100mg mantendo a concentração e volume do poluente nos mesmos parâmetros da fotocatalise inicial para avaliar uma possível concentração ideal.

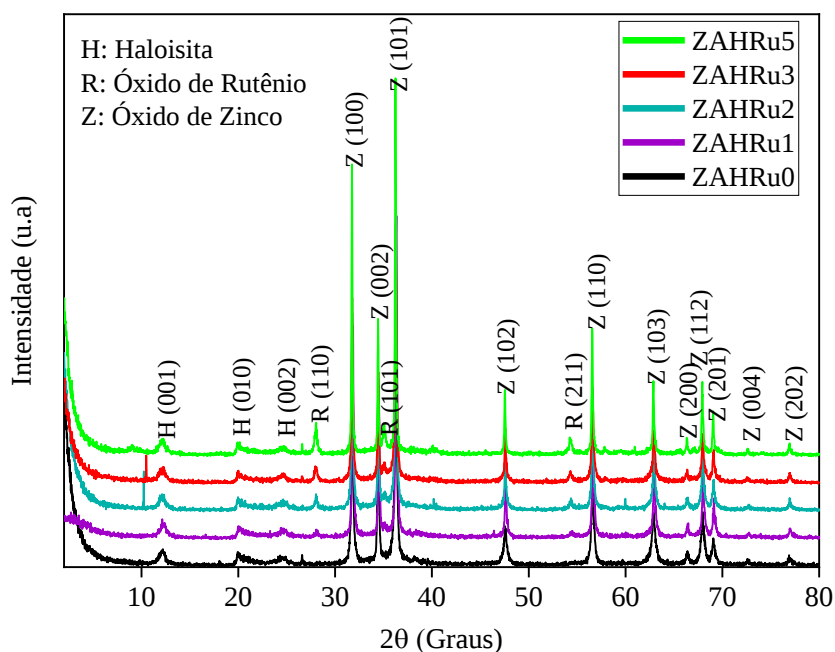
3 CARACTERIZAÇÕES E TESTES

3.1 Análise estrutural do compósito RuO₂@ZnO-alginato-haloisita

3.1.1 Obtenção de parâmetros estruturais através dos padrões de difração de DRX

Os padrões de difração de DRX do compósito do tipo RuO₂@ZnO-alginato-haloisita são mostrados na Figura 2. Os planos característicos (001), (010) e (002) em $2\theta = 12,18$, $20,02$ e $24,55$ do argilomineral haloisita (número COD 96-900-4180); (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (210), (004) e (202) em $2\theta = 31,71$, $34,51$, $36,37$, $47,53$, $56,57$, $62,94$, $66,40$, $67,85$, $69,05$, $72,51$ e $77,02$ de óxido de zinco (número do cartão JCPDS 96-154-1966); e (110), (101), (200) e (211) em $2\theta = 28,00$, $35,05$, $40,3$ e $54,50$ do óxido de rutênio (número do cartão JCPDS 96-100-0059) foram observados (HE et al., 2022a). Neste caso, descobriu-se que a haloisita tinha um espaçamento entre camadas (d 001) correspondente a $7,7 \text{ \AA}$, ($2\theta = 12,18$). Além disso, observamos a estrutura wurtzita hexagonal de ZnO e a estrutura cristalográfica tetragonal de RuO₂.

Figura 2: Difração de DRX das amostras ZAHRu, onde os picos da haloisita, óxido de rutênio e óxido de zinco são evidenciados.



Fonte: O Autor (2024)

Foi notado que a adição de alginato e nanopartículas metálicas não alterou significativamente a estrutura cristalina do argilomineral. Essas observações sugerem que o compósito RuO₂@ZnO-alginato-haloisita foi sintetizado com sucesso. Estudos anteriores descobriram que o alginato não altera a estrutura cristalina da montmorilonita e do caulim (RÂPĂ et al., 2021).

Além disso, houve observações da incorporação uniforme de ZnO na estrutura da haloisita (ZSIRKA et al., 2022) e da deposição superficial de RuO₂ na superfície externa da montmorilonita (PAWAR; CHIKATE, 2021). A Tabela 1 apresenta os valores de a , c , D e ε para as amostras ZRuAH0, ZRuAH1, ZRuAH2, ZRuAH3 e ZRuAH5. Nenhuma mudança significativa foi observada nas constantes de rede; no entanto, o tamanho do cristalito aumenta nas amostras contendo óxido de rutênio, em comparação com a amostra ZRuAH0. A mudança em D pode estar ligada a um aumento no estresse de rede ou efeitos de interface (PEÑA-GARCIA et al., 2020, 2021). Nesse cenário, a estrutura pode reagir aumentando o tamanho do cristalito para reduzir o estresse da rede causado pela presença de outros materiais. Essa hipótese pode ser corroborada pela diminuição observada na deformação de rede à medida que o tamanho do cristalito aumenta.

Tabela 1: Parâmetros estruturais obtidos pelo DRX das amostras ZAHRu.

Amostras	a (Å)	c (Å)	D (nm)	ε (%)
ZAHRu0	3,2493	5,2034	24	0,0035
ZAHRu1	3,2431	5,1916	37	0,0024
ZAHRu2	3,2497	5,2001	35	0,0024
ZAHRu3	3,2497	5,1999	35	0,0024
ZAHRu5	3,2522	5,2044	56	0,0015

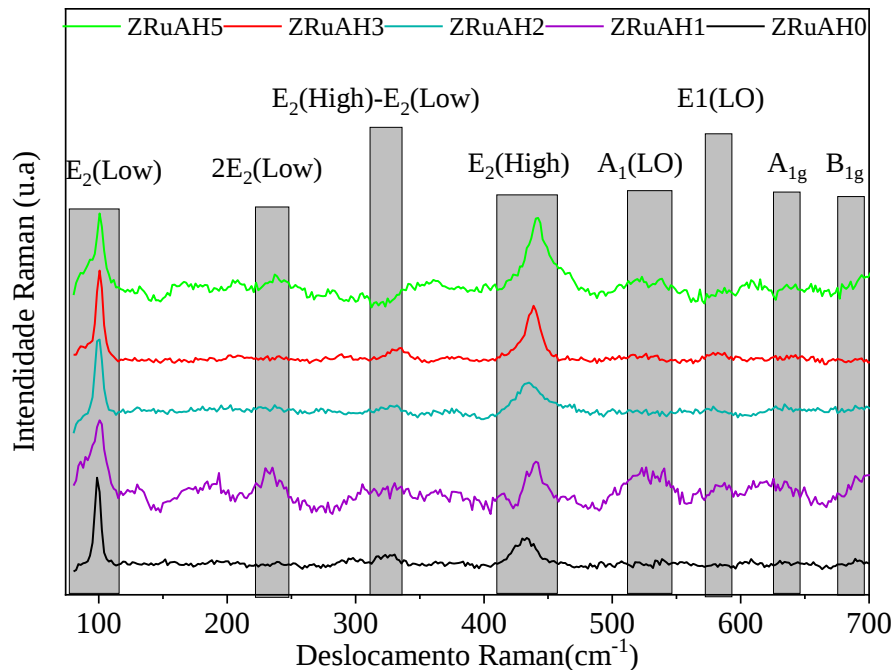
Fonte: O Autor (2024)

3.1.2 Estudo dos módulos vibracionais dos compósitos

Espectroscopia Raman e FTIR foram usadas para analisar a estrutura química das amostras mostradas nas Figuras 3 e 4. Os espectros Raman normalizados, para o tipo de compósito RuO₂@ZnO-alginato-haloisita, são apresentados na Figura 3. Os espectros mostram que o E_{2(Low)} (relacionado à vibração da sub-rede do Zn) e E_{2(High)} (relacionado à vibração do átomo de oxigênio) são os modos ópticos mais intensos em 101cm⁻¹ e 433cm⁻¹, respectivamente, que são característicos de ZnO. Isso confirma que o compósito consiste predominantemente na fase wurtzita hexagonal de ZnO (ALEKSIĆ et al., 2023; SOARES et al., 2023, 2024b), conforme observado no padrão do DRX. Além disso, os modos vibracionais 2E_{2(Low)}, E_{2(High)}-E_{2(Low)}, A_{1(LO)} e E_{1(LO)} aparecem apenas em certas amostras. Isso pode ser devido aos diversos materiais com características distintas presentes no compósito (alginato, haloisita e óxido de rutênio), que podem dificultar o surgimento de vários modos vibracionais. Modos mais fracos podem ser suprimidos pela inclusão de outros materiais na matriz ou devido às limitações do

equipamento. Além disso, é notado na literatura que alguns desses modos ($2E_{2(Low)}$, $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$) são atribuídos a defeitos estruturais, que ocorrem como resultado do método de síntese, variação de temperatura e pH, adição de dopante ou formação de compósito estrutural. Os picos menos intensos em 232 cm^{-1} e 324 cm^{-1} são atribuídos ao modo fônon $2E_{2(Low)}$ e ao multifôton $E_{2(High)}-E_{2(Low)}$, respectivamente, enquanto os picos em 525 cm^{-1} e 579 cm^{-1} são atribuídos a um $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ ópticos longitudinais, respectivamente. Finalmente, com menor intensidade, os picos em $529\text{ cm}^{-1}(E_g)$, $640\text{ cm}^{-1}(A_{1g})$ e $696\text{ cm}^{-1}(B_{2g})$ são característicos do espectro Raman RuO(ALEKSIĆ et al., 2023; DEVADAS; BARANTON; COUTANCEAU, 2020; KIM et al., 2010).

Figura 3: Espectros Raman normalizados das amostras ZARu; os módulos vibracionais das amostras são indicados pelas barras.



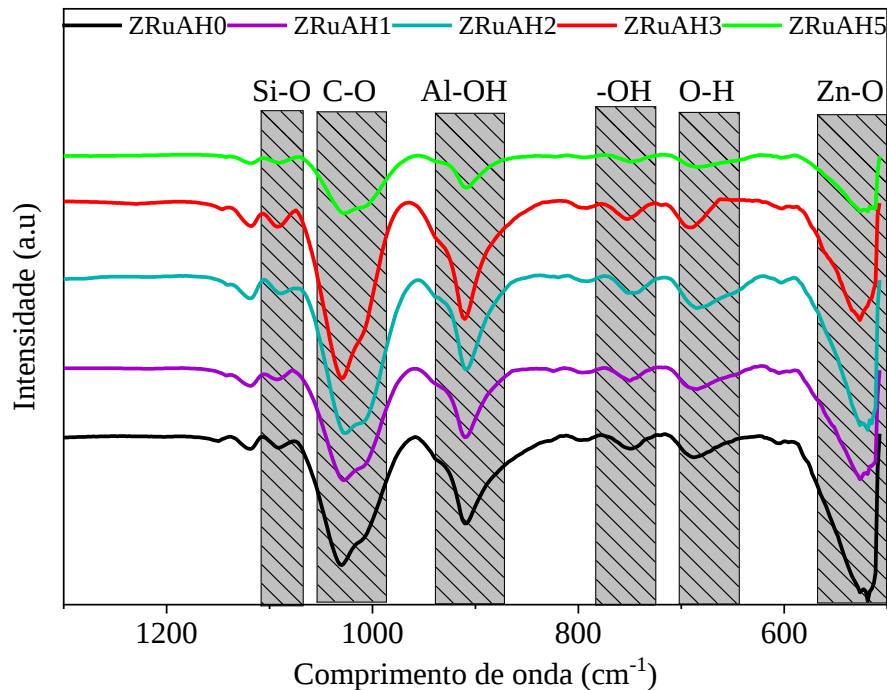
Fonte: O Autor (2024)

3.1.3 Avaliação das bandas de estiramentos das amostras

A Figura 4 exibe os espectros de FTIR dos compósitos para analisar suas diferentes composições. Múltiplas bandas de estiramento características do argilomineral haloisita como vibrações de estiramento perpendicular Si-O em 1121 cm^{-1} e a banda Al_2-OH em 907 cm^{-1} (KHODDAM et al., 2023). Além disso, a banda OH em 748 cm^{-1} , atribuída às vibrações translacionais das unidades OH de haloisita, é visível nos espectros (SZCZEPANIK et al., 2015, 2017). Além disso, a vibração de estiramento C-O em 1029 cm^{-1} é característica do alginato

usado durante o processo de síntese (PAPAGEORGIOU et al., 2010). Por outro lado, o sinal de banda larga em torno de 525 cm^{-1} alinha-se com o modo de vibração de estiramento Zn–O característico do ZnO puro (DE SÁ et al., 2024; PEÑA-GARCIA et al., 2020). Notavelmente, este sinal sofre alterações com o aumento das concentrações de óxido de rutênio, potencialmente ligadas a variações na tensão e deformação da rede, afetando consequentemente os ângulos ou comprimentos de ligação do Zn–O. Finalmente, nenhum modo de estiramento Ru–O característico foi observado nos espectros, porque a banda típica para este óxido aparece perto de 490 cm^{-1} (KHORSHIDI; SADEGHI, 2016). Em conclusão, não são observadas mudanças nos picos, o que pode indicar que as interações podem ser devidas a ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos alginatos e da haloisita. Além disso, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas governam as interações entre ZnO, alginato e o argilomineral. Esses resultados fornecem mais evidências da formação de compósitos.

Figura 4: Espectros FTIR-ATR das amostras ZAHRu, as barras representam as vibrações de estiramento das ligações.



Fonte: O Autor (2024)

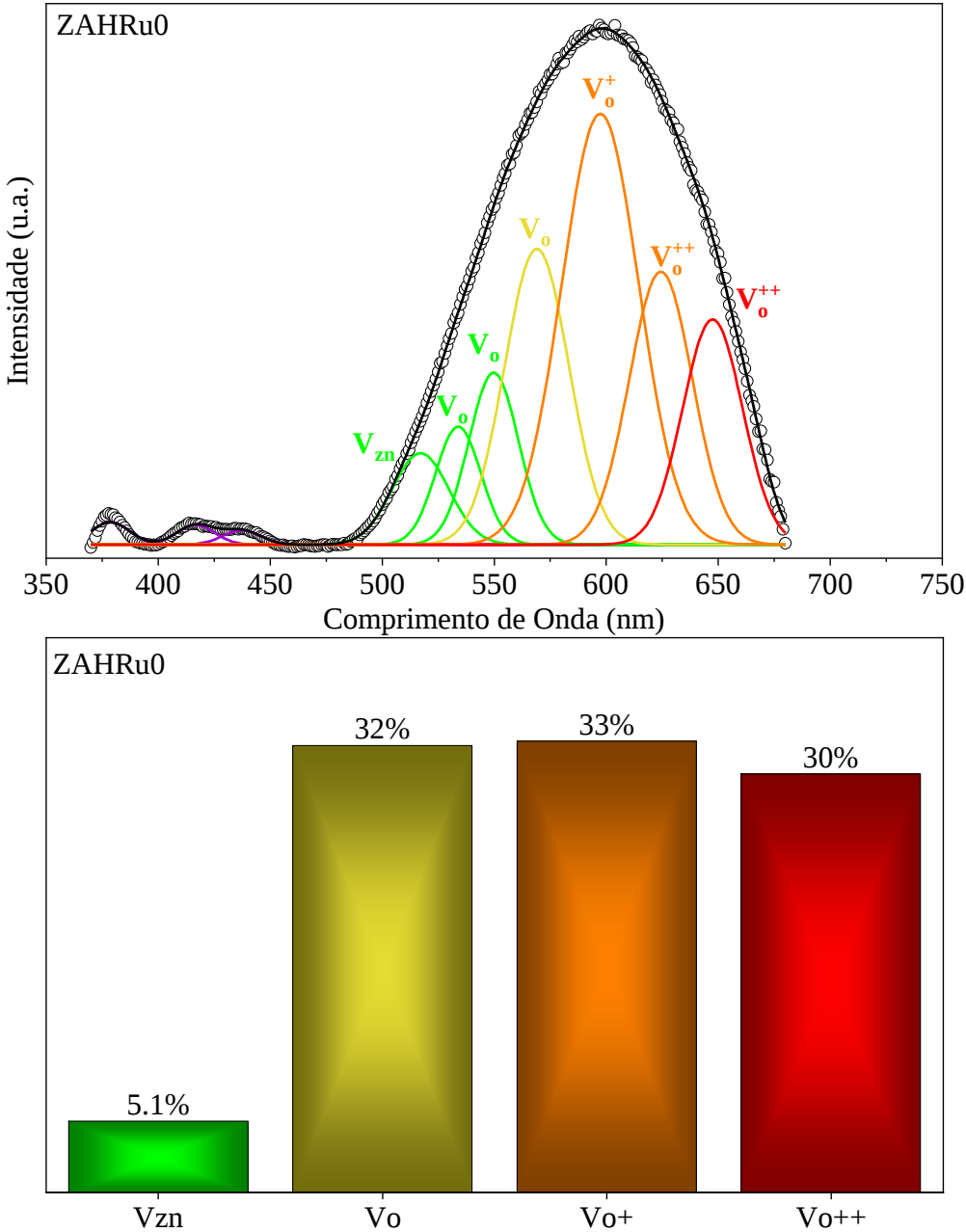
3.2 Caracterização ótica

3.2.1 Estudo dos defeitos através das deconvolução dos espectros de fotoluminescência

A Figura 5 exibe o Espectros RT- PL para os compósitos ZnO-alginato-haloisita, medidos com um comprimento de onda de excitação de 355nm. A banda em $\sim 378\text{ nm}$ é atribuída à emissão de borda de banda ou recombinação excitônica, e o pico de emissão visível é associado à

desordem atômica (ROCHA et al., 2023). Resultados semelhantes foram relatados para compostos baseados em ZnO e dopados com outros cátions (COSTA-SILVA et al., 2022; MARTINS et al., 2024; ROCHA et al., 2023; SOARES et al., 2022)

Figura 5: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência das amostras ZAHRu, onde cada gaussiana representa um tipo específico de defeito, seguido de um gráfico de barras mostrando a porcentagem de vacancias.

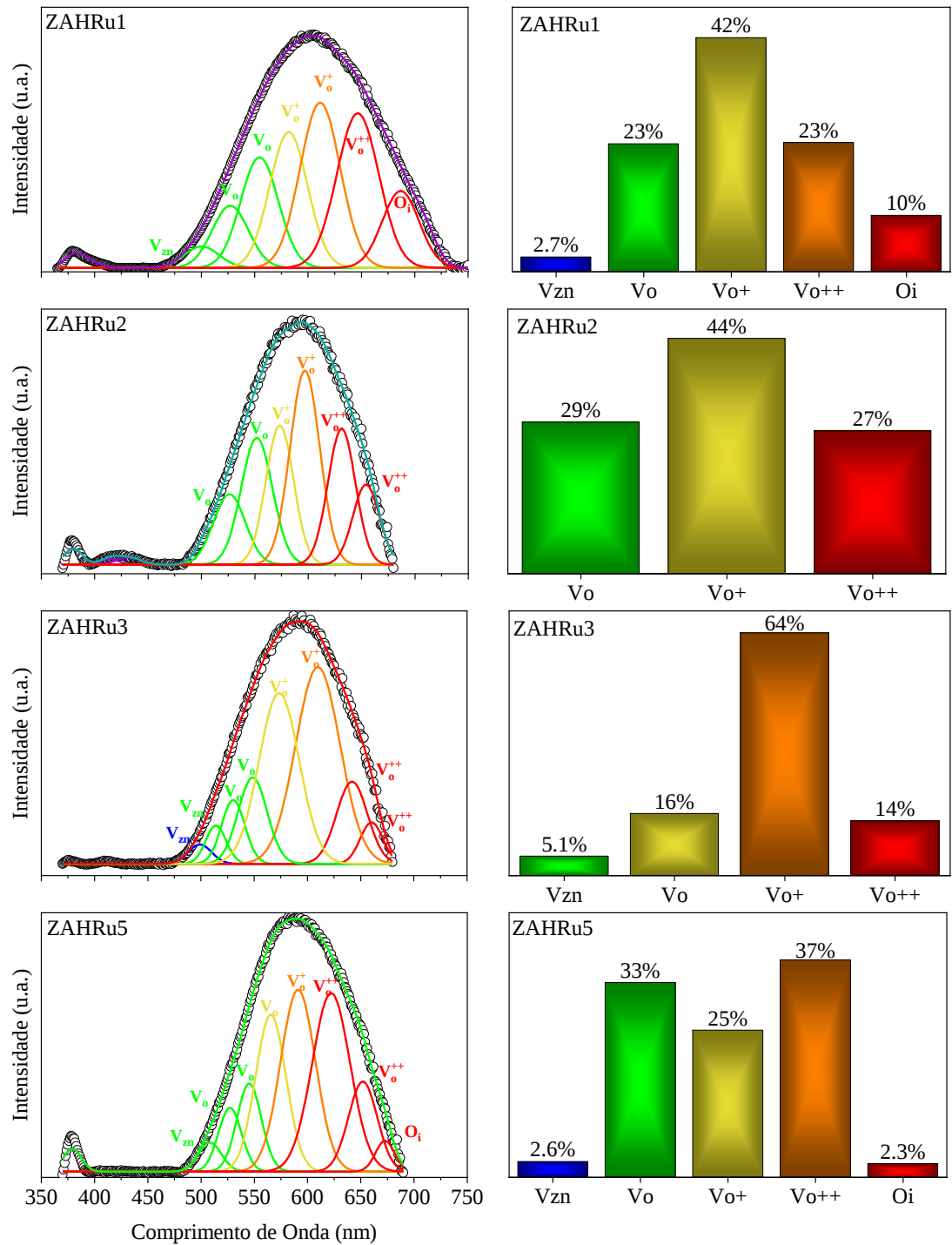


Fonte: O Autor (2024)

Na Figura 6 exibe o Espectros RT- PL para os compósitos $RuO_2 @ZnO$ -alginato-haloisita, vale a pena notar que a banda NBE está ausente na amostra ZAHRu3, o que pode ser devido à desordem atômica estrutural. Para todos os compósitos, a banda larga na região de emissão visível foi ajustada usando uma função gaussiana para identificar a superposição de múltiplas

posições de emissão e quantificar a concentração de desordem atômica (HE et al., 2021a, 2022a, 2023a, 2023b, 2023c). Analisando a área sob cada curva gaussiana, é possível estimar a porcentagem relativa de desordem atômica.

Figura 6: Gráfico comparativo das porcentagens de vacâncias das amostras ZAHRu.



Fonte: O Autor (2024)

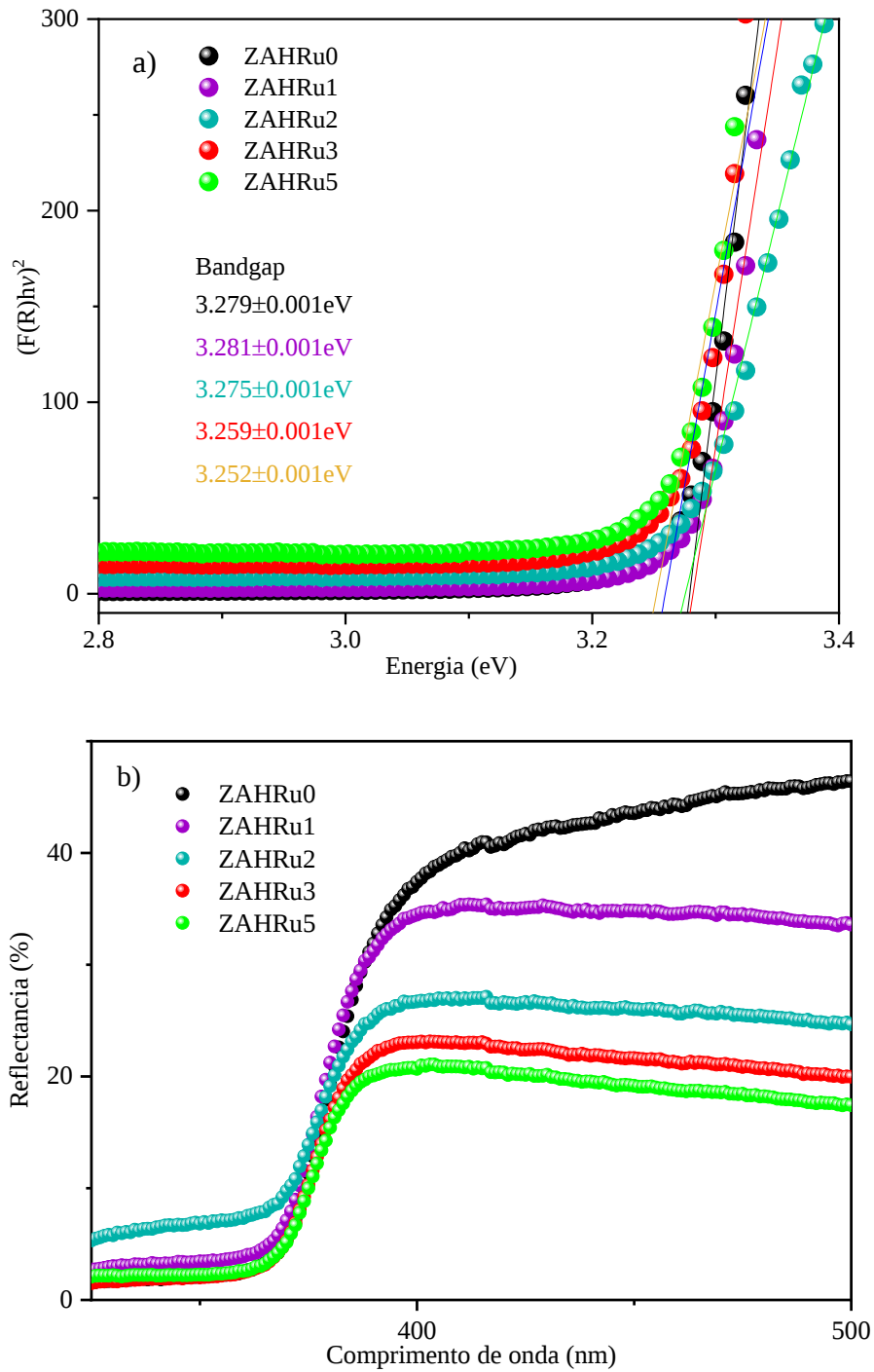
Quatro defeitos foram encontrados para as amostras ZAHRu0, ZAHRu2, ZAHRu3 e ZAHRu5, enquanto cinco foram encontrados para a amostra ZAHRu1. Todos os defeitos são característicos de compostos baseados em ZnO. As vacâncias de zinco (V_{Zn}) são encontradas entre 480-520nm, as vacâncias de oxigênio neutro (VO) estão localizadas entre 520-570nm, as vacâncias de oxigênio de carga única (VO^+) são observadas na faixa de 570-620nm, as vacâncias de oxigênio duplamente ionizado (VO^{++}) emergem entre 620-670nm, e o oxigênio intersticial (O_i) é encontrado entre 670-720 nm (este último aparecendo apenas na amostra ZAHRu1) (COSTA-SILVA et al., 2022; MARTINS et al., 2024; ROCHA et al., 2023).

Conforme observado, a adição de óxido de rutênio até 2% não altera a porcentagem de vacâncias de zinco no compósito, que permanece constante em 6%. Entretanto, uma diminuição desse defeito intersticial é observada em amostras contendo 3% (ZAHRu3) e 5% de óxido de rutênio (ZAHRu5), acompanhada de um aumento na soma total de defeitos de VO , VO^+ e VO^{++} . Essas variações na desordem atômica estrutural podem diminuir a lacuna de energia nas amostras ZAHRu3 e ZAHRu5. Dessa forma, as mudanças na lacuna de banda e na porcentagem de defeitos nas amostras podem estar associadas à distribuição de óxido de rutênio dentro do compósito. Dado que o método de solução sonoquímica foi usado para sintetizar esse material, os efeitos térmicos e a agitação constante influenciaram a distribuição e o arranjo estrutural desse óxido no composto, resultando em mudanças significativas nas propriedades estruturais e ópticas do material.

3.2.2 Cálculo da energia de bandgap através dos dados da refletância difusa

A Figura 7 exibe a lacuna de banda de energia (E_g), e o detalhe apresenta os espectros de refletância para os compósitos $RuO_2@ZnO$ -alginato-haloisita. Conforme mostrado no detalhe (Figura 7), o compósito ZnO-alginato-haloisita exibe menor refletância em comparação com outros compostos baseados em ZnO relatados na literatura (FRANÇA et al., 2023a, 2023b; ROCHA et al., 2023). Além disso, conforme a concentração de óxido de rutênio aumenta de 1% para 5%, a refletância diminui e há um deslocamento da absorção óptica em direção a comprimentos de onda maiores. O desvio para o vermelho pode ser atribuído à variação da desordem atômica ou ao surgimento de novos defeitos na estrutura baseada em ZnO (COSTA-SILVA et al., 2022; JERÔNIMO et al., 2024; MARTINS et al., 2024).

Figura 7: Espectros DRS, energia de band gap por tauc plot e os band gaps das amostras ZAHRu.



Fonte: O Autor (2024)

A função Kubelka-Munk foi usada para estimar a lacuna de banda de energia a partir do gráfico de $(\alpha hv)^2$ versus a energia do fóton (hv) (MARTINS et al., 2024; PEÑA-GARCIA et al., 2020). O coeficiente de absorção α foi calculado a partir de:

$$\alpha = \frac{(1 - R')^2}{2R'} \quad (6)$$

$$R' = \frac{R}{100} \quad (7)$$

Aqui, R é a reflectância. A partir do Tauc plot, a lacuna de banda de energia pode ser obtida extrapolando a parte linear dos dados experimentais ao longo do eixo x (Figura 7) (LINS et al., 2023; MARTINS et al., 2024; PEÑA-GARCIA et al., 2020). Os valores de E_g obtidos foram 3,279 ± 0,001, 3,281 ± 0,001, 3,275 ± 0,001, 3,259 ± 0,001 e 3,252 ± 0,001 eV, para as amostras ZAHRu0, ZAHRu1, ZAHRu2, ZAHRu3, ZAHRu5, respectivamente.

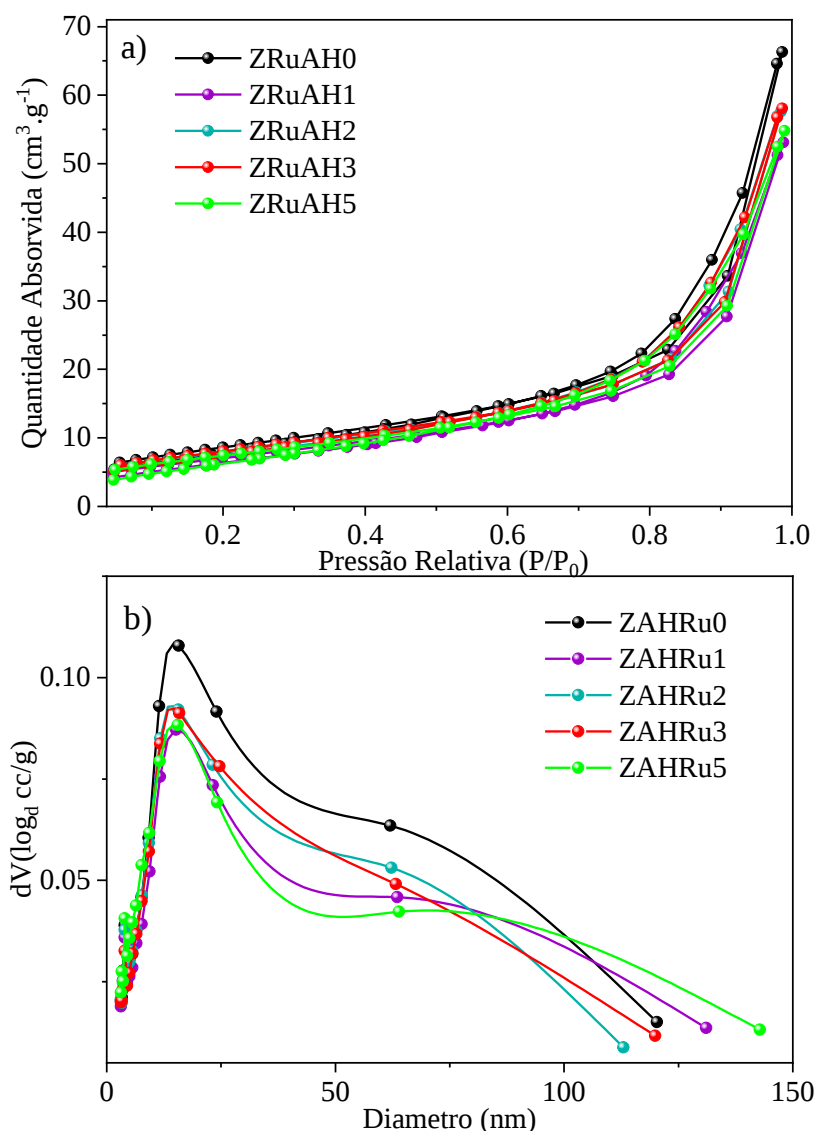
Não foram observadas alterações significativas na banda proibida nos compósitos contendo ZnO-alginato-haloisita, mesmo até 2% de óxido de rutênio. No entanto, uma ligeira diminuição em E_g é observada para os compósitos contendo 3% e 5% de óxido de rutênio. Este resultado pode ser atribuído à transferência de carga entre os elétrons do nível 4f e as bandas de condução ou valência do ZnO, induzidas pelo estresse e deformação resultantes da alta concentração de óxido de rutênio (ROCHA et al., 2023).

3.3 Caracterização morfológica do compósito RuO₂@ZnO-alginato-haloisita

3.3.1 Estudo da distribuição de poros das amostras

As Figuras 8a) e 8b) descrevem as isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição do tamanho dos poros dos compósitos. Para determinar a porosidade de materiais sólidos, é importante quantificar a área de superfície ajustando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume médio dos poros e o diâmetro médio dos poros ajustando as equações de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Para preparação da amostra: Inicialmente, aproximadamente 200mg da amostra foram pesados em um suporte de amostra específico. A amostra foi então submetida ao tratamento de degaseificação (remoção de impurezas e/ou água adsorvida a 120 °C por 4 horas). Finalmente, as propriedades texturais do material foram investigadas com base nos resultados das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K usando o equipamento ANOVA 1000e da Quantachrome Autosorb- iQ Instruments Software. O processamento dos dados foi realizado usando o software NOVWIN.

Figura 8: a) Isotermas de absorção e desorção de N₂ b) Distribuição dos poros das amostras ZAHRu.



Fonte: O Autor (2024)

A Figura 8a) mostra que os compósitos têm isotermas do tipo IV e os loops de histerese aparecem principalmente na faixa de pressão relativa mais alta, o que é típico para materiais mesoporosos (SAYYAR et al., 2024). Isso é ainda mais apoiado pelo tamanho médio dos poros mostrado na Figura 8b). Os resultados na Tabela 2 indicam uma ligeira diminuição na área de superfície e no volume dos poros conforme a concentração de óxido de rutênio aumenta. A incorporação de nanopartículas metálicas na estrutura do argilomineral pode reduzir os macroporos preenchendo o lúmen da haloisita, resultando em diminuição da área de superfície e do volume dos poros dos compósitos (KHODDAM et al., 2023). Apesar disso, todos os

compósitos ainda têm uma área de superfície relativamente alta, o que é benéfico para processos fotocatalíticos.

Tabela 2: Parametros de superficie das amostras ZAHRu

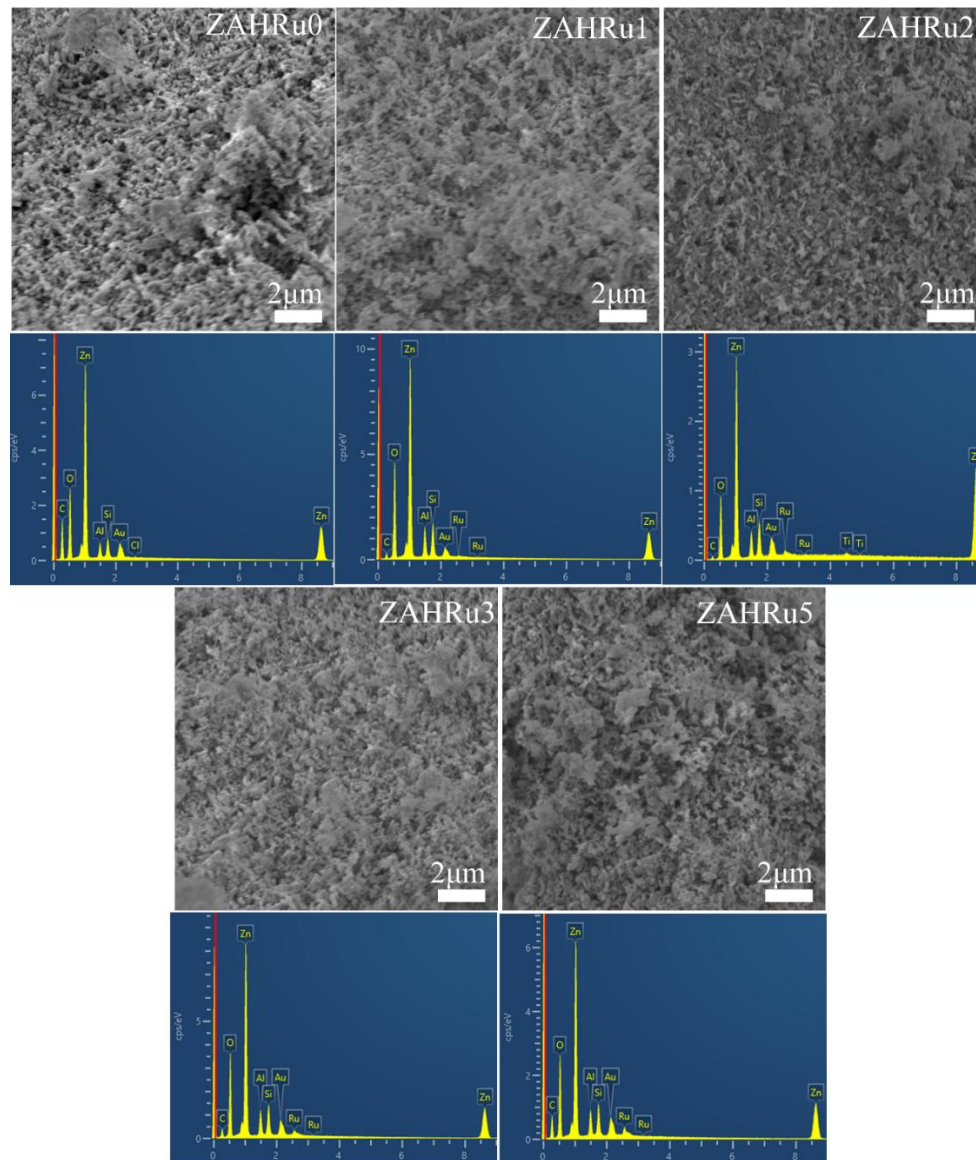
Amostras	Area Superficial(m ² /g)	Volume dos poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro(nm)
ZAHRu0	30,2	0,101	3,8
ZAHRu1	25,0	0,081	3,9
ZAHRu2	28,3	0,087	3,9
ZAHRu3	28,3	0,087	4,0
ZAHRu5	25,7	0,084	4,0

Fonte: O Autor (2024)

3.3.2 Análise das formas das partículas e composição superficial do composto

A microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de dispersão de energia foi usada para investigar a morfologia e a microanálise das amostras, conforme mostrado na Figura 9. Em todos os compósitos à base de ZnO, pequenos cristais hemisféricos, semelhantes a escamas, e suas estruturas agregadas foram identificados. A morfologia das nanopartículas de ZnO é determinada pelas condições de síntese e pela tendência de aglomeração (LINS et al., 2023; SILVA et al., 2024a). No entanto, ter partículas individuais e seus aglomerados pode ser benéfico para processos fotocatalíticos (ZSIRKA et al., 2022). A tendência de aglomeração suave é perceptível em todas as amostras com aumento da concentração de RuO₂. A aglomeração de nanopartículas também pode afetar a porosidade do material, como visto na ligeira diminuição da área de superfície com um aumento na concentração de óxido de rutênio. Durante o mapeamento EDS, a presença de Si, Al e O foi observada em todas as amostras, o que corresponde à estrutura da haloisita. O carbono foi detectado devido ao alginato. Zn, correspondente ao óxido de zinco, está presente em todas as amostras, e Ru foi detectado nas amostras em que foi incorporado para formar os compósitos. Essas descobertas sugerem uma distribuição homogênea de nanopartículas na superfície da haloisita. Por outro lado, os resultados demonstram a formação do composto, o que apoia as descobertas das análises de DRX e FTIR.

Figura 9: MEVS das amostras ZAHRu acima seguidos de seus respectivos EDS abaixo da imagem.



Fonte: O Autor (2024)

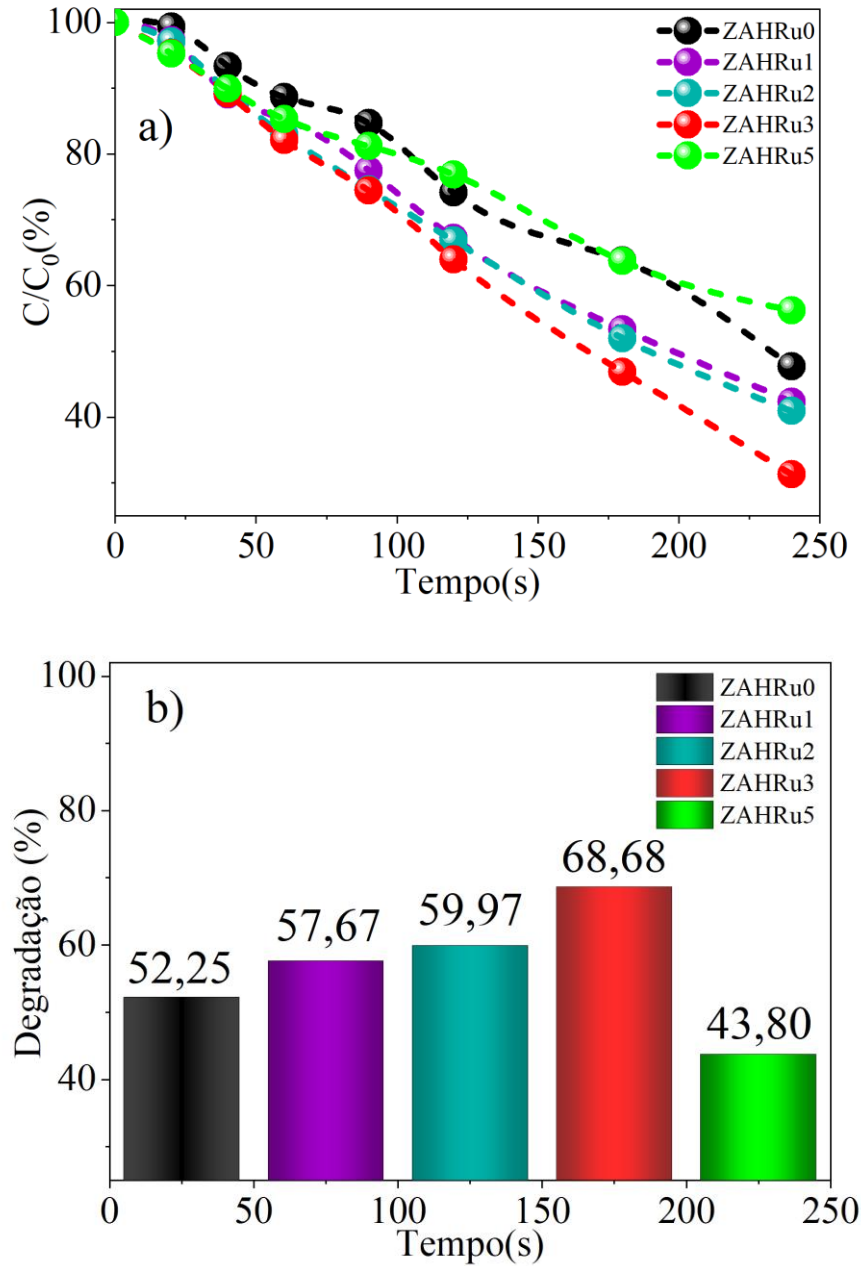
3.4 Análise do desempenho fotocatalítico do compósito RuO₂@ZnO-alginato-haloisita

3.4.1 Testes na eosina amarela

Os experimentos de irradiação foram conduzidos para avaliar a atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados na remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa sob luz ultravioleta. Nestes experimentos, 100mL de uma solução contendo Eosina amarela (EY) e Ciprofloxacina, cada um em uma concentração inicial de 10 mg L⁻¹, foi usado junto com 50 mg de cada fotocatalisador (ZAHRu0, ZAHRu1, ZAHRu2, ZAHRu3 e ZAHRu5). A Figura 10a) ilustra a mudança na concentração ao longo do tempo durante a degradação do amarelo de eosina usando vários compósitos. A taxa de degradação aumenta com maior teor de óxido de

rutênio, atingindo o pico em 3% de incorporação (ZAHRu3) em comparação com o material sem óxido de rutênio (ZAHRu0). No entanto, em uma concentração maior de 5% (ZAHRu5), a taxa de degradação diminui significativamente. Essa redução pode ser atribuída à agregação de nanopartículas de RuO₂ na superfície do composto, o que pode impedir a eficácia do processo fotocatalítico (MYLARAPPA et al., 2023). Os resultados estão alinhados com os obtidos na análise da morfologia e porosidade.

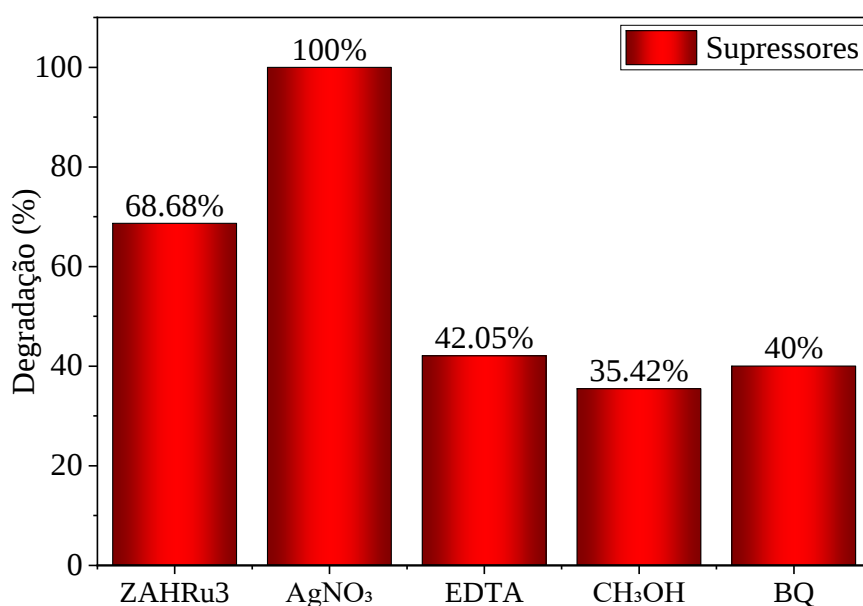
Figura 10 Dados da fotocatalise da Eosina amarela representados por a) c/c_0 e b) degradação



Fonte: O Autor (2024)

A Figura 11 apresenta os testes de supressores, conduzidos para estudar as principais espécies envolvidas na fotodegradação do corante EY usando o fotocatalisador ZAHRu3. Durante esses testes, reagentes como AgNO₃, EDTA, álcool metílico e benzoquinona (BQ) foram adicionados. Esses compostos atuam como inibidores de elétrons (e⁻), buracos (h⁺), radicais hidroxila (•OH) e radicais superóxido (•O₂⁻). Os resultados mostraram que a adição de AgNO₃ levou a 100% da degradação do corante EY, indicando um aumento na atividade fotocatalítica. A presença de prata carregada na superfície do material foi encontrada para auxiliar na separação de carga, melhorando o processo fotocatalítico (SOHRABNEZHAD; SEIFI, 2016).

Figura 11: Teste de supressores da Eosina amarela para a amostra ZAHRu3



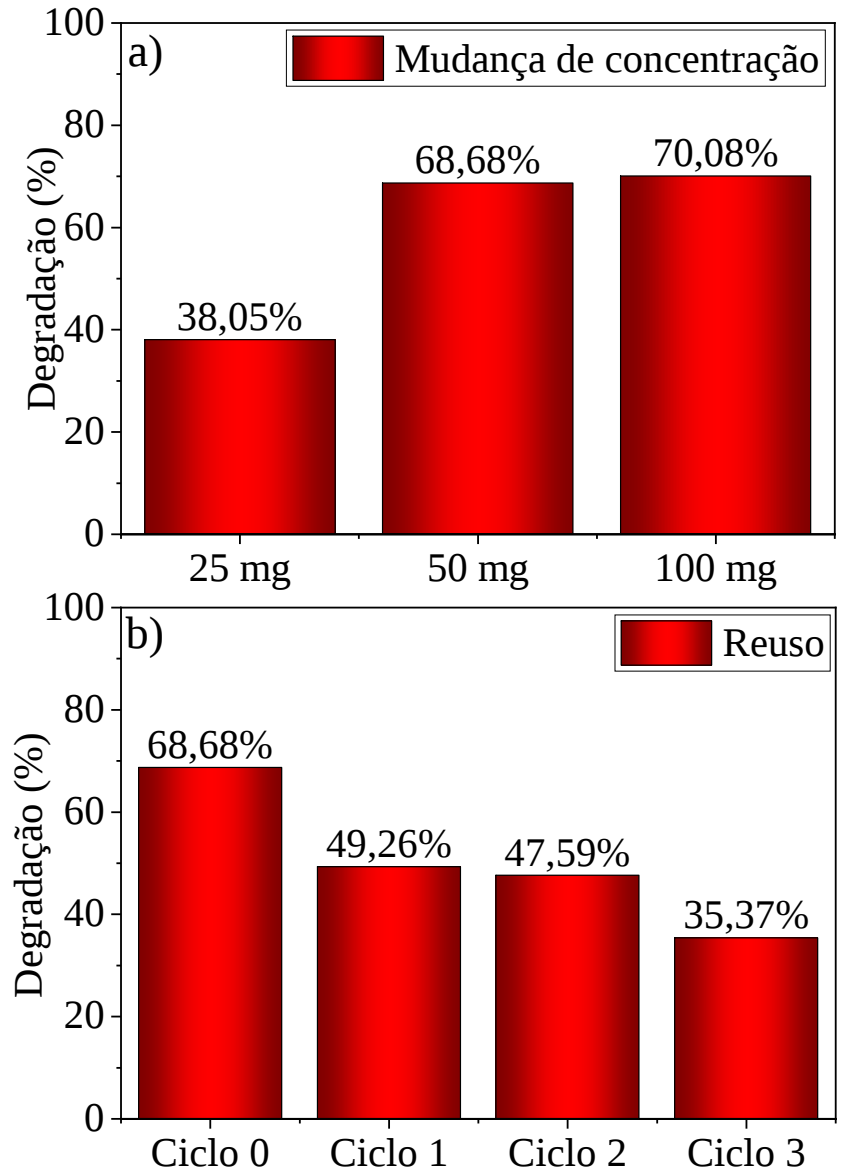
Fonte: O Autor (2024)

No entanto, quando EDTA, álcool e benzoquinona foram adicionados, a taxa de degradação do corante diminuiu, com porcentagens de degradação de 42,05%, 35,42% e 40%, respectivamente. Essas descobertas sugerem que espécies específicas, como buracos, radicais hidroxila e radicais superóxido, estão envolvidas no mecanismo de fotocatalise de corantes EY, com radicais hidroxila desempenhando um papel mais significativo. A degradação do corante EY por radicais •OH - pode ocorrer por meio de várias etapas: clivagem de anéis de benzeno nas laterais das moléculas, ionização de moléculas de corante em solução aquosa, clivagem subsequente de várias ligações, como C–O e C–C, e degradação por meio da fragmentação de moléculas de corante (DEBNATH et al., 2015)

Na Figura 12a), as taxas de degradação variam com a concentração do fotocatalisador com concentração de 3% de RuO₂ (ZAHRu3). Os resultados mostram baixa atividade quando 25 mg

do material foi usado, mas a taxa de degradação aumenta com quantidades maiores. No entanto, não há variação significativa quando 50mg e 100mg de fotocatalisador são usados. A Figura 12b) ilustra a estabilidade e a reutilização do fotocatalisador ZAHRu3. O material apresentou uma ligeira diminuição na atividade fotocatalítica do primeiro para o terceiro ciclo de reutilização, com taxas de degradação de 49,26%, 47,59% e 35,37% no primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Isso indica uma redução de aproximadamente 48% na atividade após três ciclos de reutilização, sugerindo que o material é razoavelmente estável para degradação do corante em solução.

Figura 12: a) Valores da degradação do corante EY no teste de mudança de concentração usando a amostra ZAHRu3. b)Valores da degradação do corante EY pelos ciclos de reuso da amostra ZAHRu3.



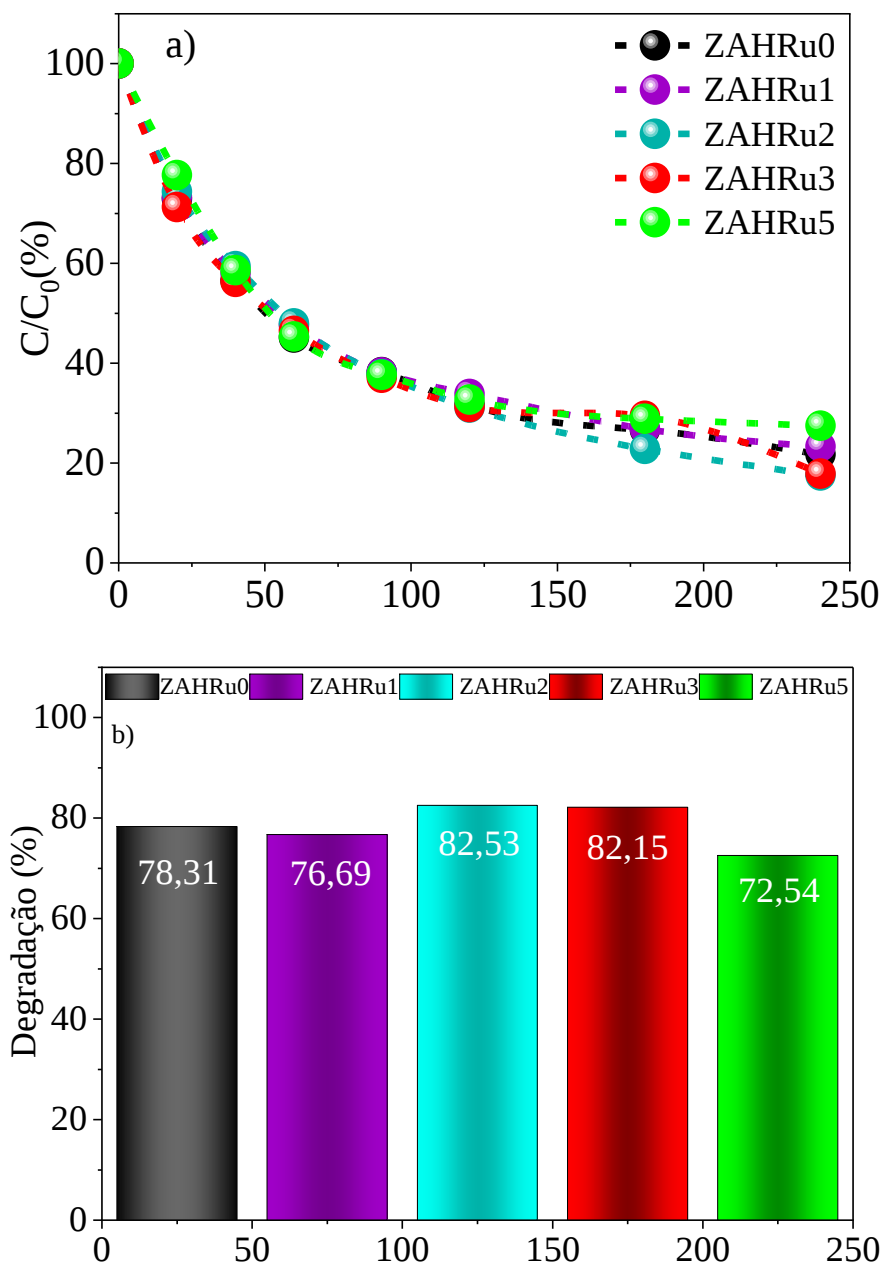
Fonte: O Autor (2024)

Na literatura não possuía dados de compostos semelhantes para degradação da Eosina amarela, mas, foi encontrado diferentes materiais degradando o corante. Por exemplo, Morais et al. (MORAIS et al., 2019) mostraram que TiO_2 -palygorskite atingiu cerca de 75% de degradação de EY e TiO_2 -palygorskite-LDH atingiu cerca de 73% em 150 minutos de luz UV. Bandoh et al. (BANDO et al., 2024) observaram até 96% de degradação de EY sob irradiação de luz visível dentro de 180 minutos de reação com as heteroestruturas $\text{ZnO-gC}_3\text{N}_4$ dopadas com cobalto. Mzougui et al. (MZOUGH et al., 2016)2 dopados com neodímio (Nd-ZrO-GO) para a fotodegradação de EY. Os autores observaram até 80% de degradação do corante em 180 minutos de irradiação de luz solar simulada. Silva et al. (SILVA et al., 2024b) obtiveram aproximadamente 77% de degradação do EY usando o composto Zn 0,97 La 0,03 O sob uma fonte de luz UV por um tempo de reação de 120 minutos. Sá et al. (DE SÁ et al., 2024) desenvolveram um composto co-dopando ZnO com íons Er e Co e o aplicaram para descolorir o EY. Em seu estudo, os autores obtiveram cerca de 48% de degradação do corante sob luz UV por 120 minutos. Nosso novo material foi sintetizado usando um processo hidrotérmico prático e projetado para ter propriedades estruturais e ópticas notáveis para remoção eficaz de EY em solução, obtendo até 68,68% de degradação.

3.4.2 Testes na ciprofloxacina

Por outro lado, os compósitos também foram examinados para a fotodegradação do fármaco ciprofloxacina, e os resultados são descritos na Figura 13. A Figura 15a) ilustra a variação temporal na concentração do fármaco em solução após exposição à radiação UV. A eficiência da remoção do fármaco é aumentada com tempo de reação prolongado em todos os compósitos. Entre os compósitos, aqueles contendo 2 e 3% de RuO_2 (ZAHRu2 e ZAHRu2) apresentam o melhor desempenho, atingindo valores de 82,53% e 82,15% de remoção do fármaco CIP.

Figura 13: Dados da fotocatalise da Ciprofloxacina representados por a) c/c_0 e b) degradação

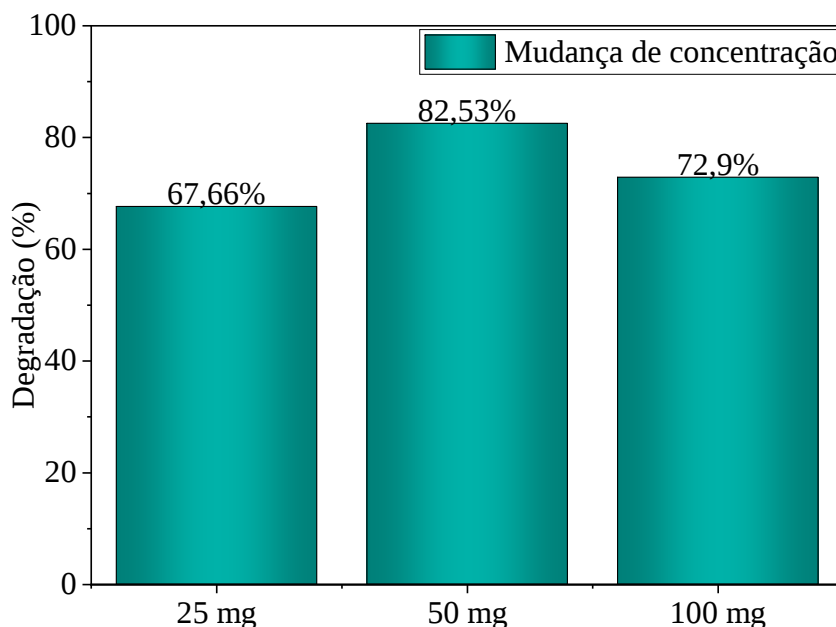


Fonte: O Autor (2024)

Os resultados sugerem que a formação balanceada da heteroestrutura provou ser ideal para a eficiência fotocatalítica do compósito na degradação do ciprofloxacino. Essa formação ideal provavelmente levou à criação de defeitos de vacância (como Vo^+ e Vo^{++}), que reduziram a recombinação de portadores de carga e melhoraram a atividade fotocatalítica (SOARES et al., 2024a). A proposta do mecanismo de degradação será explicada posteriormente. A Figura 14 apresenta testes conduzidos com concentrações variadas de fotocatalisador usando a amostra

ZAHRu2. Conforme observado, 50 mg de fotocatalisador (82,53%) fornecem resultados superiores em comparação a 25 mg (67,66%) e 100 mg (72,9%)

Figura 14: Teste de mudança de concentração da Ciprofloxacina para a amostra ZAHRu2



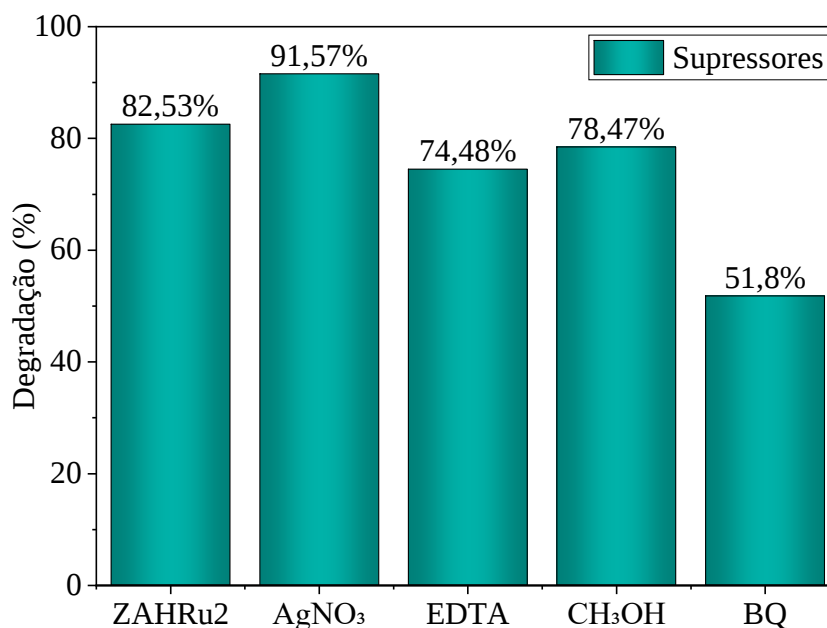
Fonte: O Autor (2024)

A Figura 15 exibe os testes de supressores conduzidos para estudar as principais espécies envolvidas na fotodegradação do fármaco CIP usando o fotocatalisador ZAHRu2. Para os testes, foram feitos experimentos com adição de AgNO_3 , EDTA, álcool metílico e benzoquinona. A adição de nitrato de prata no sistema aumentou a atividade do material. Esse aumento pode ser atribuído à adsorção de Ag^+ na superfície do catalisador, que funciona como um eliminador de elétrons, reduzindo assim a recombinação de carga. (HONORIO et al., 2020; TEIXEIRA et al., 2019). Essa observação também foi notada na degradação do corante EY. A adição de EDTA e álcool levou a apenas uma pequena redução na atividade fotocatalítica, sugerindo que espécies de buracos e radicais hidroxila desempenham um papel parcial no processo fotocatalítico.

Em contraste, a adição de benzoquinona resultou em uma diminuição mais significativa no potencial fotocatalítico do material, indicando que os radicais superóxido são as principais espécies reativas envolvidas no mecanismo de degradação da ciprofloxacina usando o composto ZAHRu2. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (AMIR et al., 2022; SOARES et al., 2024a; WEN et al., 2018). No entanto, isso difere das descobertas de alguns estudos (AHAMAD; NAUSHAD; ALSHEHRI, 2021; MAKAMA et al., 2020) que

concluíram que buracos e radicais hidroxila são as espécies primárias. A degradação do CIP pelo ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$ - e $\bullet\text{O}_2$ - pode ocorrer por várias vias: oxidação dos anéis de piperazina, oxidação da estrutura da quinolona, reação de desfluoração e oxidação do grupo ciclopropil, levando à quebra do anel e à geração de subprodutos. Além disso, pode haver eliminação dos anéis de piperazina e quinolona, resultando, em última análise, na quebra completa das moléculas do fármaco (GUPTA et al., 2021)

Figura 15: Teste de supressores da Ciprofloxacina para a amostra ZAHRu2



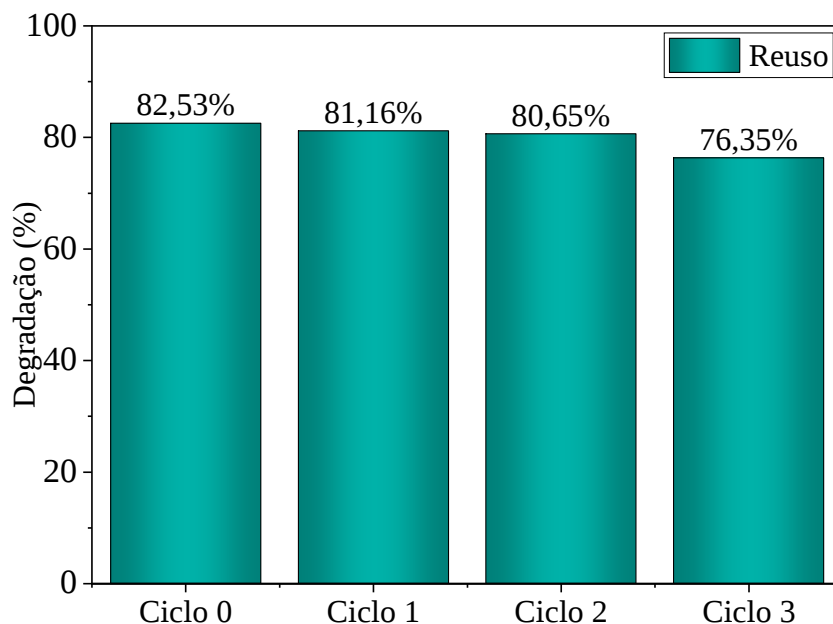
Fonte: O Autor (2024)

Em relação aos testes de reutilização do material, os resultados indicam excelente estabilidade do fotocatalisador após três ciclos de reutilização, apresentando atividade em torno de 81,16%, 80,65% e 76,36% após o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente (Figura16). O compósito apresentou redução de apenas 7% na atividade fotocatalítica após o terceiro ciclo de reutilização. Esses resultados indicam a alta estabilidade e característica de reutilização do compósito ZAHRu2 para remoção de ciprofloxacina sob irradiação UV.

Alguns estudos anteriores analisaram a degradação do ciprofloxacina quando exposto à radiação UV ou de luz visível (AHAMAD; NAUSHAD; ALSHEHRI, 2021; AMIR et al., 2022; FREITAS et al., 2022; HASSAAN et al., 2024; LI et al., 2020). Atualmente, os pesquisadores estão encarregados de desenvolver materiais usando métodos simples e ecologicamente corretos. O material apresentado neste estudo foi sintetizado por meio de um processo de duas etapas que minimiza o uso de compostos tóxicos. Essa abordagem não apenas simplifica a

preparação, mas também aumenta a sustentabilidade. O material resultante demonstrou desempenho excepcional na remoção do ciprofloxacina, atingindo até 82,53% de eficiência sob irradiação UV.

Figura 16: Teste de reuso da Ciprofloxacina para a amostra ZAHRu



Fonte: O Autor (2024)

Um mecanismo plausível para a remoção de corante EY e fármaco CIP via processo de fotocatalise usando compostos do tipo $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita é ilustrado na Figura 17 e equações 8 - 15. Neste caso, a haloisita-alginato atua como um suporte para nanopartículas de ZnO e RuO_2 . A combinação desses catalisadores é responsável pela degradação oxidativa de contaminantes modelos (MODWI et al., 2021; POUTHKA; MADHUMITHA, 2023). Quando nanopartículas de ZnO e RuO_2 são expostas à luz UV, e^- fotoinduzidos são produzidos na banda de condução e h^+ fotoinduzidos na banda de valência. Também pode haver uma transferência de carga entre os catalisadores, onde a maior energia e^- na banda de condução de ZnO pode se mover para a banda de condução de RuO_2 . O e^- livre pode reagir com moléculas de oxigênio adsorvidas para criar radicais $\bullet\text{O}_2$, que podem capturar mais elétrons, produzindo mais espécies $\bullet\text{O}_2^-$ que participam da degradação de poluentes alvo. Da mesma forma, h^+ pode se mover da banda de valência de ZnO para a banda de valência de RuO_2 . O h^+ então reage com moléculas de água, gerando radicais $\bullet\text{OH}$. Esses poderosos agentes oxidantes podem quebrar moléculas-alvo de corantes e fármacos. Com base em testes de inibidores de radicais, é provável que a quebra oxidativa do corante e do fármaco usando o novo composto à base de ZnO seja devido

ao efeito combinado das espécies h^+ , $\bullet OH$ e $\bullet O_2^-$. No entanto, os radicais hidroxila fotogerados parecem ter um impacto maior no EY, enquanto os radicais superóxido fotogerados têm um efeito mais significativo no caminho de degradação da ciprofloxacina.

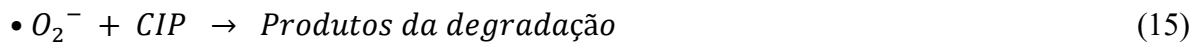
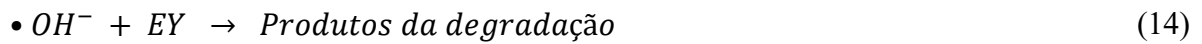
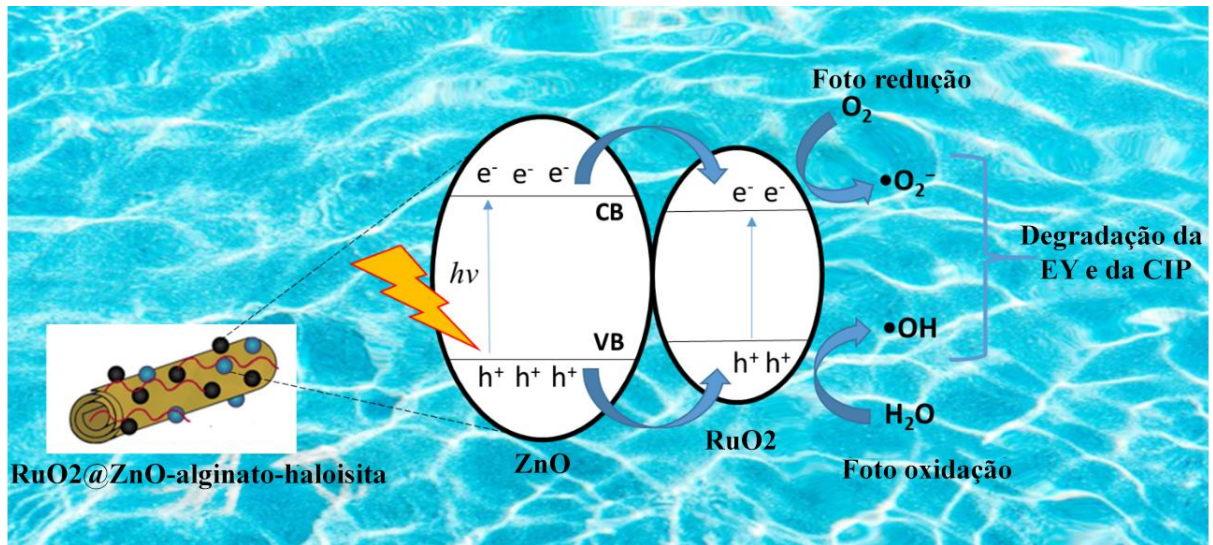


Figura 17: Esquema da fotocatalise das amostras ZAHRu.



Fonte: O Autor (2024)

A fotocatalise eficiente em materiais depende de vários fatores, como absorção de luz, separação de pares elétron-buraco e reações de superfície. A estrutura eletrônica também desempenha um papel significativo na separação de carga, e defeitos como vacâncias de oxigênio podem atuar como locais ativos para reações fotocatalíticas (GURYLEV; PERNG, 2021; REZAEI; NEZAMZADEH-EJHIEH; MASSAH, 2024; WEI et al., 2018). A construção de heteroestruturas pode afetar a estrutura eletrônica do material, a migração de cargas e a separação de cargas fotogeradas (HE et al., 2021a, 2023c). Mutuamente, a eficiência catalítica dos semicondutores depende de outros fatores-chave, incluindo tamanho de partícula,

morfologia, área de superfície, estrutura cristalina e densidade de defeitos. Além disso, a taxa de recombinação de carga influencia fortemente o processo fotocatalítico (LINS et al., 2023; MARTINS et al., 2024; SILVA et al., 2024b; SOARES et al., 2024a). Uma abordagem para aumentar a atividade fotocatalítica e minimizar a recombinação de carga é por meio do design de compósitos e heteroestruturas. Compósitos feitos de argilominerais e biopolímeros têm sido amplamente pesquisados para imobilizar nanopartículas semicondutoras. Neste caso, há uma forte interação, por meio de reticulação, entre os grupos funcionais de alginato e argilominerais, resultando em uma matriz ideal para introdução de nanopartículas semicondutoras. Além disso, a matriz de biopolímero-argilomineral fornece estabilidade, biocompatibilidade, alta área de superfície, capacidade de adsorção aprimorada, maior reatividade de superfície e melhor recuperabilidade (ARAUJO et al., 2020; BALAKRISHNAN; CHINTHALA; POLAGANI, 2024; CHKIRIDA et al., 2021; DAMACENO et al., 2024; LEE et al., 2022a). O suporte formado por alginato e haloisita tem uma alta concentração de grupos hidroxila em sua superfície, permitindo que ele crie ligações químicas interfaciais com fotocatalisadores incorporados. Isso aumenta a eficiência do transporte de carga fotogeradas em compósitos (BALAKRISHNAN; CHINTHALA; POLAGANI, 2024; ZHOU et al., 2024). Os compósitos $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita mostraram excelente atividade fotocatalítica para remover moléculas de corante e fármaco da solução sob luz UV. Os compósitos tiveram uma forte interação entre o suporte haloisita-alginato e as nanopartículas de ZnO e RuO_2 , bem como uma lacuna de banda apropriada e alta área de superfície. Junto com essas características, os compósitos também exibiram uma alta concentração de defeitos induzidos por vacância, particularmente vacâncias de oxigênio, o que facilitou a fácil separação de carga, otimizou a estrutura eletrônica, promoveu a geração de espécies reativas de oxigênio e acelerou a degradação de moléculas poluentes.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 Conclusões

- ❖ Um novo compósito $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita foi sintetizado com sucesso, utilizando uma abordagem híbrida dos métodos hidrotermal e sonoquímico. Esse processo resultou na dispersão uniforme das nanopartículas de RuO_2 na matriz do material;
- ❖ Os padrões de DRX e a espectroscopia Raman confirmaram a incorporação bem-sucedida de RuO_2 na matriz de ZnO, preservando sua estrutura cristalina de wurtzita;
- ❖ As medições de DRS revelaram um desvio para o vermelho na energia da lacuna de banda, indicando maior absorção de luz na região visível devido à presença de RuO_2 ;
- ❖ As energias de lacuna de banda variaram entre 3,281 eV e 3,252 eV, com uma diminuição correlacionada ao aumento do teor de RuO_2 ;
- ❖ Os compósitos apresentaram notável atividade fotocatalítica, com destaque para os materiais contendo 2% e 3% de RuO_2 , que alcançaram eficiências de remoção de até 82,53% para o antibiótico ciprofloxacino (CIP) sob irradiação UV;
- ❖ A eficiência foi atribuída à presença de defeitos de vacância de oxigênio (Vo^+ e Vo^{++}), que facilitaram a separação de carga e reduziram a recombinação elétron-buraco.
- ❖ Testes com supressores identificaram os radicais superóxido como espécies reativas predominantes no processo fotocatalítico. A adição de benzoquinona reduziu significativamente a atividade, evidenciando o papel central desses radicais na degradação do CIP.
- ❖ Os resultados destacaram o compósito $\text{RuO}_2@\text{ZnO}$ -alginato-haloisita como um material promissor para aplicações no tratamento de águas residuais, devido à sua alta eficiência fotocatalítica e estabilidade.

4.2 Perspectivas futuras

1. Ampliação dos Estudos Fotocatalíticos

- Avaliar a eficácia do compósito na degradação de outros contaminantes emergentes, como pesticidas e compostos orgânicos persistentes.
- Testar a eficiência do material sob luz visível e solar, explorando sua aplicabilidade em diferentes condições ambientais.

2. Estudo da Reusabilidade

- Realizar ciclos extensivos de reuso para investigar a durabilidade e a estabilidade estrutural do compósito ao longo do tempo.

3. Exploração de Métodos de Síntese

- Otimizar o processo sonoquímico para melhorar ainda mais a dispersão das nanopartículas e a eficiência do material.
- Investigar a substituição de outros biopolímeros naturais ou argilominerais no lugar do alginato e haloisita, para avaliar o impacto no desempenho fotocatalítico.

4. Aplicações em Escala Real

- Desenvolver reatores fotocatalíticos para testes em larga escala, visando à validação do material em sistemas reais de tratamento de águas residuais.

5. Caracterizações Avançadas

- Realizar estudos de dinâmica de carga para compreender com maior precisão os mecanismos eletrônicos envolvidos na alta eficiência do compósito.
- Investigar o impacto da temperatura e do pH no desempenho fotocatalítico, simulando condições reais de efluentes.

REFERENCIAS

ABDEL MESSIH, M. F. et al. Zinc oxide-supported silica gel (ZnO–SiO₂) as a sun light-driven photocatalyst. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 16, p. 1–9, 1 jun. 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-024-12617-1> Acesso em: 16 dez. 2024.

AHAMAD, T.; NAUSHAD, MU.; ALSHEHRI, S. M. Analysis of degradation pathways and intermediates products for ciprofloxacin using a highly porous photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 127969, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720340882> Acesso em: 16 dez. 2024.

ALEKSIC, K. et al. Enhancement of ZnO@RuO₂ bifunctional photo-electro catalytic activity toward water splitting. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, n. April, p. 1–16, 2023. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2023.1173910/full> Acesso em: 16 dez. 2024

ALI, A.; ZHANG, N.; SANTOS, R. M. Mineral Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review of the Fundamentals, Advancements, and Research Directions. **Applied Sciences** 2023, Vol. 13, Page 12600, v. 13, n. 23, p. 12600, 22 nov. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/13/23/12600> Acesso em: 23 dez. 2024.

AMARANATHA REDDY, D.; MA, R.; KIM, T. K. Efficient photocatalytic degradation of methylene blue by heterostructured ZnO–RGO/RuO₂ nanocomposite under the simulated sunlight irradiation. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 6999–7009, 1 jun. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884215002175> Acesso em: 05 jan. 2025.

AMIR, M. et al. Integrated adsorptive and photocatalytic degradation of pharmaceutical micropollutant, ciprofloxacin employing biochar-ZnO composite photocatalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 115, p. 171–182, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X22004245> Acesso em: 16 dez. 2024.

ARAUJO, F. P. et al. New composite TiO₂/natural gums for high efficiency in photodiscoloration process. **Ceramics International**, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220307215> Acesso em: 16 dez. 2024.

BALAKRISHNAN, A.; CHINTHALA, M.; POLAGANI, R. K. 3D kaolinite/g-C₃N₄-alginate beads as an affordable and sustainable photocatalyst for wastewater remediation. **Carbohydrate Polymers**, v. 323, p. 121420, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861723008858> Acesso em: 16 dez. 2024.

BANDO, C. K. et al. The effect of cobalt-doped ZnO-g-C₃N₄ heterostructures on photocatalytic degradation of eosin yellow dye in water under simulated solar light. **Results in Materials**, v. 21, p. 100515, 2024. Disponível em: Acesso em: 16 dez. 2024.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781–2791, 1 nov. 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cjce.23632> Acesso em: 19 jan. 2025.

BASNET, P.; CHATTERJEE, S. Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 22, p. 100426, 1 abr. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352507X20300044> Acesso em: 17 dez. 2024.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis Research**, v. 101, n. 2–3, p. 157–170, 10 set. 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11120-009-9439-x> Acesso em: 02 jan. 2025.

BLATTMANN, T. M.; PLÖTZE, M. BET-based mineral surface area quantification comparing nitrogen with water. **Applied Clay Science**, v. 258, p. 107477, 15 set. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131724002254> Acesso em: 08 jan. 2025.

BOSVELI, A. et al. Eosin: a versatile organic dye whose synthetic uses keep expanding. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 19, n. 15, p. 3303–3317, 26 abr. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131724002254> Acesso em: 18 jan. 2025.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408347.2014.949616> Acesso em: 16 dez. 2024.

CASTRO-LOPES, S. et al. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sciences**, v. 109, 1 nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255820313108> Acesso em: 16 dez. 2024.

CHKIRIDA, S. et al. Highly synergic adsorption/photocatalytic efficiency of Alginate/Bentonite impregnated TiO₂ beads for wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 412, p. 113215, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603021000885> Acesso em: 16 dez. 2024.

CONTE, F. et al. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes (AOPs) and Photocatalysts for the Degradation of Diclofenac. **ChemPhotoChem**, v. 8, n. 5, p. e202300177, 1 maio 2024. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cptc.202300177> Acesso em: 16 dez. 2024.

COSTA-SILVA, M. et al. Photocatalytic, structural and optical properties of Ce–Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 292, n. August, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422011208> Acesso em: 16 dez. 2024.

DAMACENO, D. H. et al. ZnO - Saponite Nanocomposite: Input of Adsorption and Photocatalysis for Removal of Rhodamine B Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, p. 1–21, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-024-07456-z> Acesso em: 16 dez. 2024.

DE SÁ, I. G. F. et al. Synthesis of ZnO co-doped with Er and Co: Effect of the dopants on the structural, optical properties and yellow eosin photocatalytic response. **Solid State Sciences**, v. 147, p. 107400, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255823002923> Acesso em: 16 dez. 2024.

DEBNATH, S. et al. Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 330–342, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337314004822> Acesso em: 16 dez. 2024.

DEVADAS, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Green Synthesis and Modification of RuO₂ Materials for the Oxygen Evolution Reaction. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, n. October, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/energy-research/articles/10.3389/fenrg.2020.571704/full> Acesso em: 16 dez. 2024.

DONG, J. et al. Highly efficient Bi/BiOCl with oxygen vacancies photocatalyst with synergetic effects of oxygen vacancy, surface plasmon resonance, and electron sink effects of metallic Bi. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 38, n. 9, p. e7633, 1 set. 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aoc.7633> Acesso em: 16 dez. 2024.

FAN, M. H. et al. MoS₂ as a cocatalyst applied in advanced oxidation processes for enhancing degradation of organic pollutants: a review. **Tungsten** 2023 6:3, v. 6, n. 3, p. 473–487, 15 dez. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42864-023-00252-y> Acesso em: 16 dez. 2024.

FRANÇA, R. et al. Effect of Cr cations addition on the structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of Er-doped ZnO structures. **Materials Today Communications**, v. 37, p. 107419, 2023a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492823021104> Acesso em: 16 dez. 2024.

FRANÇA, R. et al. Photoresponsive Activity of the Zn_{0.94}Er_{0.02}Cr_{0.04}O Compound with Hemisphere-like Structure Obtained by Co-Precipitation. p. 1–13, 2023b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/4/1446> Acesso em: 16 dez. 2024.

FREITAS, W. A. et al. Facile synthesis of ZnO-clay minerals composites using an ultrasonic approach for photocatalytic performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113934, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603022001630> Acesso em: 16 dez. 2024.

GUO, Y. et al. Advances on Water Quality Detection by UV-Vis Spectroscopy. **Applied Sciences** 2020, Vol. 10, Page 6874, v. 10, n. 19, p. 6874, 30 set. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/19/6874> Acesso em: 08 jan. 2025.

GUPTA, B. et al. A multivariate modeling and experimental realization of photocatalytic system of engineered S-C₃N₄/ZnO hybrid for ciprofloxacin removal: Influencing factors and degradation pathways. **Environmental Research**, v. 196, p. 110390, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935120312871> Acesso em: 16 dez. 2024.

GURYLEV, V.; PERNG, T. P. Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 10, p. 4977–4996, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221921001801> Acesso em: 16 dez. 2024.

HARUNA, M. et al. Synthesis of La-doped ZrO₂/g-C₃N₄ nanocomposite for eosin yellow photodegradation: A combined experimental and theoretical studies. **Catalysis Communications**, v. 187, p. 106852, 1 fev. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736724000128> Acesso em: 16 dez. 2024.

HASSAAN, M. A. et al. Central composite design and mechanism of antibiotic ciprofloxacin photodegradation under visible light by green hydrothermal synthesized cobalt-doped zinc oxide nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 1–24, 2024. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-024-58961-4> Acesso em: 16 dez. 2024.

HE, Z. et al. Construction of multifunctional dual Z-scheme composites with enhanced photocatalytic activities for degradation of ciprofloxacin. **Fuel**, v. 294, p. 120399, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236121002751> Acesso em: 16 dez. 2024.

HE, Z. et al. Novel scheme towards interfacial charge transfer between ZnIn₂S₄ and BiOBr for efficient photocatalytic removal of organics and chromium (VI) from water. **Chemosphere**, v. 303, p. 134973, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653522014667> Acesso em: 16 dez. 2024.

HE, Z. et al. Construction of Cu₇S₄@CuCo₂O₄ Yolk–Shell Microspheres Composite and Elucidation of Its Enhanced Photocatalytic Activity, Mechanism, and Pathway for Carbamazepine Degradation. **Small**, v. 19, n. 18, p. 1–14, 2023a. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.202207370> Acesso em: 16 dez. 2024.

HE, Z. et al. Elucidation of mechanisms, pathways, and toxicity of fabricated Z-scheme KNbO₃/ZnIn₂S₄ hollow core–shell composites for enhanced ciprofloxacin photodegradation.

Chemical Engineering Journal, v. 475, p. 146262, 2023b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894723049938> Acesso em: 16 dez. 2024.

HE, Z. et al. Mechanistic insight into the charge carrier separation and molecular oxygen activation of manganese doping BiOBr hollow microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 629, p. 355–367, 2023c. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979722015454> Acesso em: 16 dez. 2024.

HONORIO, L. M. C. et al. Supporting the photocatalysts on ZrO₂: An effective way to enhance the photocatalytic activity of SrSnO₃. **Applied Surface Science**, v. 528, n. April, p. 146991, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220317487> Acesso em: 16 dez. 2024.

JERÔNIMO, A. G. et al. Simultaneous La³⁺ and Cu²⁺ cations insertion in the ZnO crystal structure and its effect on the structural, optical, and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science**, v. 59, n. 4, p. 1280–1297, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-023-09308-3> Acesso em: 16 dez. 2024.

KHAN, I. et al. Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104364, 1 out. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720307132> Acesso em: 16 dez. 2024.

KHODDAM, M. A. et al. Facile synthesis of ZnO/Hal nanocomposite for arsenite (As(III)) removal from aqueous media. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–20, 2023. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-48531-5> Acesso em: 16 dez. 2024.

KHORSHIDI, A.; SADEGHI, N. Application of RuO₂ Nanoparticles as Catalyst in Preparation of Indolo[3,2-a]Carbazoles. **Journal of Cluster Science**, v. 27, n. 6, p. 1923–1932, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10876-016-1052-5> Acesso em: 16 dez. 2024.

KIM, M. H. et al. Growth direction determination of a single RuO₂ nanowire by polarized Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 21, 2010. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/96/21/213108/338864/Growth-direction-determination-of-a-single-RuO2?redirectedFrom=fulltext> Acesso em: 16 dez. 2024.

KUDELSKI, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 1–8, 30 jun. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914008001641> Acesso em: 03 jan. 2025.

KUMARI, H. et al. A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. **Water, Air, & Soil Pollution** 2023 **234:6**, v. 234, n. 6, p. 1–46, 26 maio 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-023-06359-9> Acesso em: 16 dez. 2024.

LANDI, S. et al. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, p. 114573, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038109821003574> Acesso em: 09 jan. 2025.

LEE, J. et al. Strainer-Separable TiO₂ on Halloysite Nanocomposite-Embedded Alginate Capsules with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Dyes. **Nanomaterials**, v. 12, n. 14, 2022a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/14/2361> Acesso em: 16 dez. 2024.

LI, Q.; ANPO, M.; WANG, X. Application of photoluminescence spectroscopy to elucidate photocatalytic reactions at the molecular level. **Research on Chemical Intermediates**, v. 46, n. 10, p. 4325–4344, 1 out. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459620304242> Acesso em: 16 dez. 2024.

LI, Z. et al. Mechanochemical synthesis of novel Pt modified ZnAl-LDH for effective ciprofloxacin photodegradation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 290, p. 121594, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-020-04209-5> Acesso em: 03 jan. 2025.

LINS, A. et al. Facile Synthesis of Ni-Doped ZnO Nanoparticles Using Cashew Gum: Investigation of the Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. **Molecules**, 25 nov. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/23/7772> Acesso em: 16 dez. 2024.

M, M. et al. Study of ZnO nanoparticle-supported clay minerals for electrochemical sensors, photocatalysis, and antioxidant applications. **ChemPhysMater**, v. 3, n. 1, p. 83–93, 1 jan. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772571523000360> Acesso em: 16 dez. 2024.

MAKAMA, A. B. et al. Influence of parameters and radical scavengers on the visible-light-induced degradation of ciprofloxacin in ZnO/SnS₂ nanocomposite suspension: Identification of transformation products. **Chemosphere**, v. 253, p. 126689, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32304862/> Acesso em: 16 dez. 2024.

MARTINS, E. et al. Influence of Al cations insertion on the structural, morphological, optical properties, and methyl orange photocatalytic remotion of Pr-doped ZnO system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 318, p. 129300, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058424004255> Acesso em: 16 dez. 2024.

MODWI, A. et al. Physicochemical and photocatalytic performance of the synthesized RuO₂-ZnO photo-composite in the presence of pectinose solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, p. 100403, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221515322030386X> Acesso em: 16 dez. 2024.

MORAIS, A. Í. S. et al. Semiconductor supported by palygorskite and layered double hydroxides clays to dye discoloration in solution by a photocatalytic process. **Journal of**

Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 6, p. 103431, dez. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719305548> Acesso em: 16 dez. 2024.

MYLARAPPA, M. et al. Clay incorporated ruthenium oxide nanocomposite for electrochemical, sensor, optical, photocatalytic and antioxidant studies. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 2, p. 100007, ago. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S294983922300007X> Acesso em: 16 dez. 2024.

MYLARAPPA, M.; CHANDRUVASAN, S.; SANDHYA, R. Development of rGO/RuO₂ nanocomposite for voltammetric sensors, dye degradation and antioxidant studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 316, p. 129104, 1 abr. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058424002293> Acesso em: 16 dez. 2024.

MZOUGH, M. et al. Neodymium Doped ZrO₂-graphene Oxide Nanocomposites: A Promising Photocatalyst for Photodegradation of Eosin Y Dye. **Advanced Materials Letters**, v. 7, n. 12, p. 946–950, 2016. Disponível em: https://aml.iaamonline.org/article_14791.html Acesso em: 16 dez. 2024.

NAGAJYOTHI, P. C. et al. Green synthesis: Photocatalytic degradation of textile dyes using metal and metal oxide nanoparticles-latest trends and advancements. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 24, p. 2617–2723, 16 dez. 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2019.1705103> Acesso em: 15 jan. 2025.

NGO, H. S. et al. Experimental Study on Kinetics and Mechanism of Ciprofloxacin Degradation in Aqueous Phase Using Ag-TiO₂/rGO/Halloysite Photocatalyst. **Catalysts** **2023**, Vol. 13, Page 225, v. 13, n. 2, p. 225, 18 jan. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/2/225> Acesso em: 15 jan. 2025.

NGUYEN, H. T. et al. Nanoarchitectonics of Ag-modified g-C₃N₄@halloysite nanotubes by a green method for enhanced photocatalytic efficiency. **Advanced Powder Technology**, v. 33, n. 12, p. 103862, 1 dez. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921883122004411> Acesso em: 15 jan. 2025.

OSAJIMA, J. A. et al. Improved remediation of contaminated water using ZnO systems via chemical treatment: applications, implications and toxicological mitigation. **Sustainable Water Resources Management** **2023** **9:1**, v. 9, n. 1, p. 1–16, 27 jan. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40899-023-00818-1> Acesso em: 16 dez. 2024.

PAPAGEORGIOU, S. K. et al. Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 4, p. 469–473, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008621509005941> Acesso em: 16 dez. 2024.

PAWAR, H. R.; CHIKATE, R. C. One pot three component solvent free synthesis of N-substituted tetrazoles using RuO₂ /MMT catalyst. **Journal of Molecular Structure**, v. 1225,

p. 128985, 2021. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286020313089> Acesso em: 16 dez. 2024.

PEÑA-GARCIA, R. et al. The role of Y on the structural, magnetic and optical properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 498, p. 166085, 2020. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885319320177> Acesso em: 16 dez. 2024.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Morphological, magnetic and EPR studies of ZnO nanostructures doped and co-doped with Ni and Sr. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 28714–28722, 2021. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884221020575> Acesso em: 16 dez. 2024.

POUTHIKA, K.; MADHUMITHA, G. Synergistic synthesis of Carrisa edulis fruit extract capped heterogeneous CuO-ZnO-HNT composite for photocatalytic removal of organic pollutants. **Inorganica Chimica Acta**, v. 551, p. 121457, 2023. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169323000816> Acesso em: 16 dez. 2024.

PUGA, F.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C. A critical view about use of scavengers for reactive species in heterogeneous photocatalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 685, p. 119879, 25 set. 2024. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X24003247> Acesso em: 09 jan. 2025.

QI, K. et al. Sonochemical synthesis of photocatalysts and their applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 123, p. 243–256, 1 out. 2022. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1005030222002663> Acesso em: 17 dez. 2024.

RÂPĂ, M. et al. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions with alginate/clay hybrid materials. **Materials**, v. 14, n. 23, 2021. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1005030222002663> Acesso em: 16 dez. 2024.

REZAEI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; MASSAH, A. R. A Comprehensive Review on the Boosted Effects of Anion Vacancy in the Heterogeneous Photocatalytic Degradation, Part II: Focus on Oxygen Vacancy. **ACS Omega**, v. 9, n. 6, p. 6093–6127, 2024. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.3c07560> Acesso em: 16 dez. 2024.

ROCHA, M. et al. Synthesis of Fe–Pr co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial properties. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2282–2295, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884222033752> Acesso em: 16 dez. 2024.

SAYYAR, Z. et al. Preparation of novel and low-cost chitosan modified with montmorillonite/ZnO hydrogel nanocomposite for adsorption of ciprofloxacin from water.

Journal of Water Process Engineering, v. 63, p. 105449, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714424006810> Acesso em: 16 dez. 2024.

SHABIR, M. et al. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 112, p. 1–19, 25 ago. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X22002556> Acesso em: 16 dez. 2024.

SHARIATI, A. et al. The resistance mechanisms of bacteria against ciprofloxacin and new approaches for enhancing the efficacy of this antibiotic. **Frontiers in Public Health**, v. 10, p. 1025633, 21 dez. 2022. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/public-health/articles/10.3389/fpubh.2022.1025633/full> Acesso em: 19 jan. 2025.

SHARMA, K. et al. Unraveling the synergism mechanistic insight of O-vacancy and interfacial charge transfer in WO₃-x decorated on Ag₂CO₃/BiOBr for photocatalysis of water pollutants: Based on experimental and density functional theory (DFT) studies. **Environmental Research**, v. 260, p. 119610, 1 nov. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935124015159> Acesso em: 16 dez. 2024.

SHUKLA, S. et al. Synergistic impact of photocatalyst and dopants on pharmaceutical-polluted waste water treatment: a review. **Environmental Pollutants and Bioavailability**, v. 33, n. 1, p. 347–364, 1 jan. 2021. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/26395940.2021.1987843> Acesso em: 16 dez. 2024.

SILVA, M. et al. Eco-friendly synthesis of Zn_{0.97}La_{0.03}O compound with natural polysaccharide and its application in methylene blue and eosin dyes discoloration. **Materials Letters**, v. 363, n. December 2023, p. 136256, maio 2024a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X2400394X> Acesso em: 16 dez. 2024.

SILVA, M. C. R. et al. Green Synthesis of Er-Doped ZnO Nanoparticles: An Investigation on the Methylene Blue, Eosin, and Ibuprofen Removal by Photodegradation. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 29, n. 2, 2024b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/2/391> Acesso em: 16 dez. 2024.

SOARES, A. et al. Enhanced ciprofloxacin degradation, Fe³⁺/Fe²⁺ and oxygen vacancy detection in the Zn_{0.98}Fe_{0.02}O compound synthesized at different pH values. **Materials Letters**, v. 372, p. 137023, 2024a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X24011625> Acesso em: 16 dez. 2024.

SOARES, A. S. et al. The role of pH on the vibrational, optical and electronic properties of the Zn_{1-x}Fe_xO compound synthesized via sol gel method. **Solid State Sciences**, v. 128, 1 jun. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255822000759> Acesso em: 16 dez. 2024.

SOARES, A. S. et al. Effect of pH on the growth and ibuprofen photocatalytic response of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ compound synthesized by the co-precipitation method. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 9, p. 2439–2452, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/s43578-023-00980-4> Acesso em: 16 dez. 2024.

SOARES, A. S. et al. Nanotubes/nanorods-like structures of La-doped ZnO for degradation of Methylene Blue and Ciprofloxacin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 447, p. 115235, 2024b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603023007001> Acesso em: 16 dez. 2024.

SOHRABNEZHAD, S.; SEIFI, A. The green synthesis of Ag/ZnO in montmorillonite with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 386, p. 33–40, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433216311217> Acesso em: 16 dez. 2024.

SZCZEPANIK, B. et al. The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1084, p. 16–22, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286014012113> Acesso em: 16 dez. 2024.

SZCZEPANIK, B. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO_2 -halloysite and Fe_2O_3 -halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water. **Applied Clay Science**, v. 149, n. August, p. 118–126, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131717303678> Acesso em: 16 dez. 2024.

TEIXEIRA, A. R. F. A. et al. SrSnO_3 perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 369, n. August 2018, p. 181–188, jan. 2019. Disponível em: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.10.028 Acesso em: 16 dez. 2024.

USMAN, U. L. et al. Plant leaves extract assisted eco-friendly fabrication of ZnO-SnO_2 @Chitosan for UV-induced enhanced photodegradation of single and ternary mixtures of Rhodamine B. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 37, p. 101072, 1 fev. 2024. Disponível em: 10.1016/J.NANOSO.2023.101072 Acesso em: 16 dez. 2024.

VALIYATHUR, M. F. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of alginate based hybrid material for efficient degradation of organic pollutants under UV light and sunlight irradiation. **Carbohydrate Polymers**, v. 343, p. 122431, 1 nov. 2024. Disponível em: 10.1016/J.CARBPOL.2024.122431 Acesso em: 15 jan. 2025.

VAYSSIERES, L. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 464–466, 4 mar. 2003. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.200390108> Acesso em: 18 dez. 2024.

VELEMPINI, T.; PRABAKARAN, E.; PILLAY, K. Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review. **Materials Today Chemistry**, v. 19, p. 100380, 1 mar. 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468519420301403> Acesso em: 16 dez. 2024.

WAN, S. et al. Novel alginate immobilized TiO₂ reusable functional hydrogel beads with high photocatalytic removal of dye pollutions. **Journal of Polymer Engineering**, v. 42, n. 10, p. 978–985, 1 nov. 2022. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/polyeng-2022-0017/html> Acesso em: 15 jan. 2025.

WANG, H. et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 1 fev. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1872206721639104> Acesso em: 16 dez. 2024.

WEI, T. et al. Multi-electric field modulation for photocatalytic oxygen evolution: Enhanced charge separation by coupling oxygen vacancies with faceted heterostructures. **Nano Energy**, v. 51, p. 764–773, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285518305068> Acesso em: 16 dez. 2024.

WEN, X.-J. et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂–Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight. **Journal of Catalysis**, v. 358, p. 141–154, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951717304281> Acesso em: 16 dez. 2024.

ZHOU, D. et al. Natural aluminosilicate nanoclay mineral for photocatalytic applications: Influence of the surface properties in photocatalysis. **Applied Clay Science**, v. 249, p. 107240, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131723004271> Acesso em: 16 dez. 2024.

ZSIRKA, B. et al. Halloysite-Zinc Oxide Nanocomposites as Potential Photocatalysts. **Minerals**, v. 12, n. 4, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/4/476> Acesso em: 16 dez. 2024.

ZYOUNG, A. et al. Photocatalytic degradation of aqueous methylene blue using ca-alginate supported ZnO nanoparticles: point of zero charge role in adsorption and photodegradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 26, p. 68435–68449, 1 jun. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-023-27318-1> Acesso em: 16 dez. 2024.