



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP
Instituto de Química de Araraquara



Rodrigo Morais Menezes dos Santos

Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação.

**Araraquara
2016**

Rodrigo Morais Menezes dos Santos

Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

**Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Co-orientador: Prof. Dr. Jairo Tronto**

**Araraquara
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

S237m Santos, Rodrigo Morais Menezes dos
Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação / Rodrigo Morais Menezes dos Santos – Araraquara-SP : [s.n], 2016
105 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli
Coorientador: Jairo Tronto

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Adsorção. 3. Fotocatálise. 4. Regeneração. 5. Corantes sintéticos. I. Título.

RODRIGO MORAIS MENEZES DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 15 de janeiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Celso Valentim Santilli - (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Paulo Sérgio Calefi
Instituto Federal de São Paulo / IFSP / Sertãozinho – SP

Dados Pessoais

Nome: Rodrigo Morais Menezes dos Santos

Filiação: Fernando Antônio Menezes dos Santos

Adalgisa Maria de Morais Santos

Data de nascimento: 23 de Novembro de 1988

Naturalidade: Arcos-MG

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

Formação Acadêmica

- Ensino Fundamental

Colégio Alto Paranaíba, no período de 2000 a 2001 e Colégio Sartre, no período de 2002 a 2003, em Carmo do Paranaíba - MG.

- Ensino Médio / Técnico

Instituto de Laticínios Cândido Tostes - EPAMIG no período de 2004 a 2007, em Juiz de Fora - MG.

- Ensino Superior

Graduado no curso de bacharelado em Química pela Universidade Federal de Viçosa campus de Rio Paranaíba - MG no período de 2009 a 2013

Estágios e Bolsas

- Bolsa de Mestrado, no período de 10/2013 a 02/2014 pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e no período de 03/2014 a 12/2015 pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), com o projeto de pesquisa “Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação”, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

- Bolsa de Estágio em Pesquisa no Exterior (BEPE) no período de 03/2015 a 05/2015 pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), com o projeto de pesquisa “*XAS Time-Resolved Phase Speciation of the LDH: from the decomposition to the regeneration*” realizado no Síncrotron SOLEIL em Saint-Aubin, França.

- Iniciação Científica desenvolvendo o projeto de pesquisa “Réplicas de Carbono Derivadas de Compostos Lamelares: Estudo da Adsorção de Tenssoativos” sob a orientação do Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto, na Universidade Federal de Viçosa (UFV-CRP) no período de 2012 a 2013, com bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

- Iniciação Científica desenvolvendo o projeto de pesquisa “Estudo da adsorção do corante *Acid Yellow 42* usando hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio” sob a orientação do Prof. Dr. Jairo Tronto, na Universidade Federal de Viçosa (UFV-CRP) no período de 2011 a 2012, com bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

- Iniciação Científica desenvolvendo o projeto de pesquisa “Estudo da adsorção/sorção de um azocorante em argilas aniônicas sintéticas” sob a orientação do Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto, na Universidade Federal de Viçosa (UFV-CRP) no período de 2010 a 2011, com bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Apresentação de Trabalhos em Congressos

- SANTOS, R. M. M. dos; BRIOIS, V.; MENEAU, F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. XAS/WAXS in situ study of LDH thermal decomposition and recovery: XIV Brazil MRS Meeting (SBPMat), Rio de Janeiro-RJ, 2015.

- SANTOS, R. M. M. dos; LELO, R. V.; GONÇALVES, R. G. L. Estudo de Adsorção/Sorção do *Azocorante Acid Blue 113* em Hidróxido Duplo Lamelar de Magnésio e Alumínio Calcinado: XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ), Poços de Caldas-MG, 2014.

- SANTOS, R. M. M. dos; GONCALVES, R. G. L.; PINTO, M. C. E.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Réplicas de Carbono Derivadas de Hidróxidos Duplos Lamelares: Estudo da Adsorção de Tenssoativos: Simpósio de Integração Acadêmica da UFV (SIA), Rio Paranaíba-MG, 2013.

- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Adsorção de Brometo de Hexadeciltrimetilamônio em Réplcia de Carbono Obtida a partir de Hidróxido Duplo Lamelar: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ), Ouro Preto-MG, 2012.

- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Use of calcined layered double hydroxide to remove acid yellow 42 dye from aqueous solutions: IV International Workshop on layered materials, Campinas-SP, 2012.

-GONÇALVES, R. G. L.; SANTOS, R. M. M. dos; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Estudo da adsorção do *Acid Blue 134* em soluções aquosas utilizando réplica de carbono derivada de hidróxido duplo lamelar: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ), Ouro Preto-MG, 2012.

- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Estudo da Adsorção do Corante *Acid Yellow 42* usando Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio: Simpósio de Integração Acadêmica da UFV (SIA), Rio Paranaíba-MG, 2012.

- SANTOS, R. M. M. dos; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Estudo de Adsorção/Sorção de um Azocorante em Argilas Aniônicas Sintéticas: Simpósio de Integração Acadêmica da UFV (SIA), Rio Paranaíba-MG, 2011.

- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; SANTOS, T. A.; PRADO, R. G.; COSTA, L. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Estudo da Adsorção do Tensoativo Aniônico Dodecilbenzenosulfonato em Réplica de Carbono Derivada de Hidróxido Duplo Lamelar: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), Florianópolis-SC, 2011.

- PINTO, F. G.; TRONTO, J.; SANTOS, R. M. M. dos; COSTA, L. . Estudo de Adsorção de um Azocorante em Hidróxidos duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Viçosa-MG, 2010.

Publicações

- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; DA SILVA, L. H. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science** 80 (2013), 189-195.

- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; PRADO, R. G.; PINTO, M. C. E.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Removal of Sodium Dodecylbenzenesulphonate and Cetyltrimethylammonium Bromide Using a Carbon Composite Derived from Modified Zn-Al-Layered Double Hydroxide. **Adsorption Science & Technology** 31 (2013), 711-728.

- BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M. dos; AQUINO, L. A.; VERGÜTZ, L.; NOVAIS, R. F., COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for applications in Agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39 (2015), 1-13.

- PINTO, M. C. E.; GONCALVES, R. G. L.; SANTOS, R. M. M. dos; ARAUJO, E. A.; PEROTTI, G. F.; MACEDO, R. S.; BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016.

“Todos os caminhos estão errados quando
você não sabe aonde quer chegar.”

William Shakespeare

Dedico este trabalho aos meus pais e meus irmãos pelo incentivo, dedicação e carinho em todos os momentos da minha vida.

À minha namorada e todos os meus amigos que sempre estiveram presentes me apoiando.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Celso Valentim Santilli, por ter me aceito em seu grupo de pesquisa, pelas orientações, paciência e ensinamentos.

Ao professor Dr. Jairo Tronto e Frederico Garcia Pinto pelas orientações, ensinamentos, amizade e apoio, desde a iniciação científica.

À professora Dra. Valérie Briois pelos ensinamentos, apoio e pela oportunidade de realizar um estágio em seu grupo de pesquisa.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM) pela amizade e receptividade.

Ao Grupo de materiais nanoestruturados multifuncionais para aplicações catalíticas e ambientais da UFV-CRP.

A todos os professores e funcionários da UFV-CRP e do Instituto de Química da UNESP pela dedicação e apoio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas bolsas e auxílios concedidos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Resumo

A contaminação de recursos hídricos por diversos poluentes orgânicos, como os corantes têxteis, tem causado sérios problemas ambientais. Alguns processos de descontaminação utilizam materiais sólidos para adsorção/sorção, com características apropriadas para a implantação em escala industrial, apresentando alta eficiência e baixo custo. Os Processos Avançados de Oxidação (AOP), como a fotocatalise heterogênea, também têm sido empregados na descontaminação de águas, convertendo os poluentes orgânicos em substâncias mais facilmente degradáveis, inertes ou inofensivas. Materiais multifuncionais como os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e seus derivados se mostram promissores tanto em processos adsortivos como fotocatalíticos. No presente trabalho foi dado enfoque ao processo de adsorção de um azocorante têxtil, utilizando HDL do sistema ZnAl-CO_3 e o óxido misto obtido no tratamento térmico a 450°C . Os materiais apresentaram características interessantes e alta capacidade de remoção do corante. As isotermas de adsorção apresentaram boa correlação com o modelo de Langmuir e o cálculo de seus parâmetros revelou que a capacidade máxima adsortiva do material calcinado foi cerca de 6 vezes superior ao material não calcinado, $1587,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $261,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. A maior capacidade de adsorção/sorção foi atribuída ao melhoramento das propriedades texturais e ao comportamento da “regeneração” da estrutura HDL pelo precursor calcinado. Os resultados revelaram que o controle cinético do processo é uma etapa de adsorção química, e os parâmetros termodinâmicos calculados mostraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico. Os experimentos de conversão fotocatalítica de corante mostraram que os derivados da calcinação dos HDL são materiais promissores para serem utilizados nos AOP. A formação do nanocompósito $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ no material calcinado a 850°C , mostrou os melhores resultados de conversão, pela estratégia de acoplamento de bandas para separação de cargas, que diminui os problemas relacionados com a recombinação dos portadores de carga, além da maior absorvância no UV. Dessa forma, os resultados obtidos mostram a multifuncionalidade desses materiais, e fornecem novas evidências sobre a reconstrução de HDL pelo “efeito memória”, tópico de intensa discussão na literatura.

Palavras-chave: Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), Adsorção/Sorção, Processos Avançados de Oxidação (AOP), Regeneração, “Efeito Memória”.

Abstract

The contamination of water resources by several organic pollutants, including textile dyes, which have caused serious environmental problems. Solid materials for adsorption with appropriate features to be employed in industrial scale, such as high efficiency and low cost have been used in some decontamination processes. The Advanced Oxidation Processes (AOP) including heterogeneous photocatalysis, have also been used in water treatment, converting the organic pollutants into easily degradable, inert or harmless substances. Multifunctional materials, such as the Layered Double Hydroxides (LDH) and their derivatives, show potential in both adsorptive and photocatalytic processes. In this work the textile azo dye adsorption process using a ZnAl-CO₃ LDH and the mixed oxide obtained from thermal treatment at 450 °C were focused. The materials presented interesting features and high removal capacity for the dye. The adsorption isotherms showed good correlation with the Langmuir isotherm model and the calculated parameters revealed that the maximum adsorption capacity of the calcined material was about 6 times higher than the non-calcined material, 1587.1 mg·g⁻¹ and 261.8 mg·g⁻¹, respectively. The higher adsorption capacity was assigned to the improvement of the textural properties and to the LDH-structure recovery from the calcined precursor. The results showed kinetic control of the process is a chemical adsorption step, and the calculated thermodynamic parameters showed the adsorption process is spontaneous and endothermic. The dye photocatalytic conversion experiments presented that the derivatives of the LDH calcination are promising materials to be used in the AOP. The formation of a ZnAl₂O/ZnO nanocomposite from calcination at 850 °C showed the best conversion results from the coupling semiconductors for charge separation strategy that diminish some problems associated with charge carrier recombination and its higher UV absorbance. Thus, the results show the multi-functionality of these materials, giving some light to the discussion about LDH recovery by "memory effect" that remains a topic of intense debate in the literature.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDH), Adsorption, Advanced Oxidation Process (AOP), Recovery, "Memory effect".

Lista de Figuras

Figura 1:	Ilustração representativa da estrutura de bandas de um semiconductor durante o processo de geração de radical hidroxila via fotocatalise.....	25
Figura 2:	Ilustração representativa do acoplamento de dois semicondutores diferentes mostrando a separação dos portadores de carga.	26
Figura 3:	Numero de artigos relacionados com HDL publicados desde 1940.....	27
Figura 4:	Estrutura esquemática da Brucita.	28
Figura 5:	Representação esquemática da estrutura de um HDL.	29
Figura 6:	Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na forma conhecida como rosa de areia.	35
Figura 7:	Representação esquemática da estrutura de um espinélio ZnAl_2O_4	38
Figura 8:	Vista superior da representação esquemática da lamela de um HDL mostrando a dispersão das partículas de interesse catalítico.	41
Figura 9:	Representação esquemática dos materiais derivados da calcinação e redução de um HDL.....	42
Figura 10:	Esquema da montagem para síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante.	46
Figura 11:	Representação estrutural do azocorante AB.	48
Figura 12:	Representação estrutural do corante RhB.....	52
Figura 13:	Montagem do experimento de fotodegradação de corante.	53
Figura 14:	Espectros na região do visível para o azocorante AB em diferentes concentrações e curva de calibração obtida.....	53
Figura 15:	Espectros na região do visível para o corante RhB em diferentes concentrações e curva de calibração obtida.....	54
Figura 16:	Refinamento de Rietveld para o difratograma de raios X do HDL.	59
Figura 17:	Estrutura obtida pelo refinamento do HDL pelo método de Rietveld.	60
Figura 18:	Evolução dos espectros de WAXS do HDL com a temperatura, durante o aquecimento.....	61
Figura 19:	Análise termogravimétrica juntamente com a variação da distância interlamelar do HDL calculada por WAXS.....	62
Figura 20:	Espectros <i>Quick-XANES</i> : a) durante a decomposição térmica do HDL e b) comparação do primeiro espectro (HDL) e do último (HDLc450).....	63

Figura 21: Componentes identificadas na decomposição térmica do HDL: (a) espectros <i>Quick</i> -XANES na borda K de absorção do Zn, juntamente com as referências nano-ZnO e nano-ZnAl ₂ O ₄ , como componentes esperadas e (b) espectros de WAXS da amostra inicial, desidratada a 225 °C e calcinada a 450 °C (HDLc450).	64
Figura 22: Composição das espécies de zinco determinada por XAS durante a decomposição térmica do HDL.	65
Figura 23: Padrões de difração de raios X dos materiais HDL e HDLc450.	65
Figura 24: Refinamento de Rietveld para o difratograma de raios X do HDLc450.	66
Figura 25: Imagens representativas obtidas por MEV para (a) HDL e (b) HDLc450.	67
Figura 26: Análise elementar através de EDS para o HDL.	67
Figura 27: Isoterma de adsorção de N ₂ para os materiais HDL e HDLc450.	68
Figura 28: Espectros <i>Quick</i> -XANES a) em função do tempo de contato pela adição de água ao HDLc450 e b) comparativo entre o HDLc450 antes e após 120 min. de experimento.	69
Figura 29: Composição das espécies de Zn determinada por XAS em função do tempo de contato do HDLc450 com água.	70
Figura 30: Acompanhamento <i>in situ</i> por WAXS da regeneração a partir de HDLc450 pela adição de água.	70
Figura 31: Acompanhamento <i>in situ</i> por WAXS da regeneração a partir de HDLc450 pela adição de uma solução 0,1 mol·L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃	71
Figura 32: Efeito do tempo de contato do HDL na adsorção com diferentes concentrações do azocorante AB.	72
Figura 33: Modelo de difusão intrapartícula para o HDL a 25 °C.	73
Figura 34: Experimentos cinéticos a) efeito do tempo de contato na adsorção com HDLc450 e b) fotografia do experimento antes e após 8 h com solução 100 mg·L ⁻¹	73
Figura 35: Modelo de difusão intrapartícula para o HDLc450.	74
Figura 36: Isotermas de adsorção a 25° C do azocorante AB usando HDL e HDLc450.	76
Figura 37: Efeito da temperatura na adsorção do corante AB no HDLc450.	78
Figura 38: Gráfico tipo Arrhenius usado no cálculo dos parâmetros termodinâmicos pela equação de Van't Hoff.	79

Figura 39: Acompanhamento <i>in situ</i> por WAXS do comportamento do HDLc450 pela adição de solução 1000 mg·L ⁻¹ (1,47 mmol·L ⁻¹) do azocorante AB.	80
Figura 40: Espectros de WAXS do HDLc450 antes e após adsorção.....	82
Figura 41: Ilustração esquemática da possível configuração do HDL intercalado com as moléculas do azocorante AB.	83
Figura 42: Difratoograma de raios X do HDL sintetizado por coprecipitação em presença de solução 1000 mg·L ⁻¹ do azocorante AB.	84
Figura 43: Espectro FTIR/ATR para (a) HDL, (b) HDLc450, (c) HDLc450 após o experimento de adsorção do azocorante AB, e (d) azocorante AB.	85
Figura 44: Isoterma de adsorção de N ₂ para o HDLc450 após a adsorção do azocorante AB.	86
Figura 45: Imagem representativa obtida por MEV do HDLc450 após adsorção do azocorante AB.	86
Figura 46: Difratoogramas de raios X das amostras a) HDLc850 e b) ESP.	87
Figura 47: Espectros UV-Vis em reflectância difusa para as amostras HDL, HDLc450, HDLc850 e ESP.....	88
Figura 48: Método de Tauc para os espectros UV-Vis das amostras a) HDL, b) HDLc450, c) HDLc850 e d) ESP.	89
Figura 49: Espectros UV-Vis durante experimento de fotodegradação mostrando a progressiva decomposição do corante RhB utilizando a) HDL, b) HDLc450, c) HDLc850 e d) ESP.	90
Figura 50: Conversão fotocatalítica do corante RhB na concentração de 5 mg·L ⁻¹ sob luz UV ($\lambda = 254$ nm).	91
Figura 51: Conversão fotocatalítica do corante RhB na concentração de 10 mg·L ⁻¹ sob luz UV ($\lambda = 254$ nm).	91
Figura 52: Variância obtida na análise por componentes principais.....	104
Figura 53: Análise das componentes principais ortogonalmente.....	105
Figura 54: Evolução das componentes principais na descrição do conjunto.	105

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais classes de corantes têxteis, características e principais aplicações.....	22
Tabela 2: Combinações de cátions conhecidas na formação de HDL.....	31
Tabela 3: Valores de espaçamento basal em HDL do tipo $Mg_{0,7}Al_{0,3}$	32
Tabela 4: Características físico-químicas e toxicológicas do azocorante AB.	48
Tabela 5: Características físico-químicas e toxicológicas do corante RhB.....	52
Tabela 6: Parâmetros calculados para a estrutura do HDL.....	59
Tabela 7: Parâmetros calculados para a estrutura do HDLc450.....	66
Tabela 8: Propriedades texturais experimentais para as amostras.....	68
Tabela 9: Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.	75
Tabela 10: Parâmetros adsorptivos calculados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para o azocorante AB em HDL e HDLc450.	77
Tabela 11: Valores de q_{max} conhecidos da literatura para adsorção do azocorante AB em diferentes materiais.	77
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante em HDLc450.....	79
Tabela 13: Energias de <i>band gap</i> calculadas para as amostras	89

Sumário

Motivações e Objetivos.....	18
Capítulo 1 Revisão da Literatura	20
1.1. Poluição ambiental	21
1.1.1. Corantes	21
1.1.2. Preocupações ambientais.....	22
1.1.3. Processos de remoção/degradação.....	23
1.1.4. Tratamento de água utilizando Adsorção/Sorção	23
1.1.5. Tratamento de água utilizando Processos Avançados de Oxidação (AOP).....	24
1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).....	26
1.2.1. Surgimento dos HDL	27
1.2.2. Estrutura dos HDL	28
1.2.3. Composição dos HDL	29
1.2.4. Síntese dos HDL	32
1.2.5. Outros fatores importantes	34
1.2.6. Propriedades importantes dos HDL.....	34
1.2.6.1. Capacidade de troca aniônica.....	34
1.2.6.2. Propriedades Morfológicas.....	35
1.2.6.3. Propriedades Coloidais	36
1.2.6.4. Propriedades Ópticas.....	37
1.2.6.5. Estabilidade Térmica	37
1.2.6.6. “Efeito Memória”	39
1.2.7. Aplicações dos HDL	41
1.2.7.1. Catalisadores	41
1.2.7.2. Aplicações Biológicas e Medicinai s.....	42
1.2.7.3. Aplicações Ambientais	43
1.2.7.4. Aplicações na Agricultura	43
1.2.7.5. Materiais de carbono micro e mesoporosos.....	44
1.2.7.6. Retardantes de chama e estabilizantes térmicos	44
Capítulo 2 Procedimentos Experimentais	45
2.1. Materiais e Métodos	46
2.1.1. Preparação dos HDL	46
2.1.2. Obtenção dos óxidos mistos.....	46
2.1.3. Obtenção do nanocompósito óxido espínélio/óxido de zinco.....	47
2.1.4. Obtenção do óxido espínélio.....	47
2.1.5. Estudos de adsorção.....	47

2.1.5.1. Efeito do tempo de contato na adsorção (cinética de adsorção).....	48
2.1.5.2. Modelos Cinéticos	49
2.1.5.3. Isotermas de adsorção.....	50
2.1.5.4. Estudo do efeito da temperatura na adsorção.....	51
2.1.6. Fotodegradação de corante em solução.....	51
2.1.7. Medida da concentração dos corantes por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis.....	53
2.1.8. Caracterização dos sólidos	54
2.1.8.1. Difração de Raios X (DRX).....	54
2.1.8.2. Termogravimetria (TG).....	54
2.1.8.3. Espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS).....	54
2.1.8.4. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	55
2.1.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
2.1.8.6. Isotermas de fisissorção de Nitrogênio	56
2.1.8.7. Espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de Reflectância Total Atenuada (FTIR/ATR)	56
2.1.8.8. Espectrofotometria no UV-Vis com acessório de Reflectância Difusa (UV-Vis/DRS).....	56
Capítulo 3 Resultados e Discussões	57
3.1. Caracterizações dos materiais sintetizados	58
3.1.1. Estrutura cristalina.....	58
3.1.2. Decomposição térmica do HDL	60
3.1.3. Textura e morfologia dos materiais.....	66
3.2. Regeneração da estrutura HDL	68
3.3. Estudos de adsorção do corante	72
3.3.1. Cinética de adsorção	72
3.3.2. Isotermas de adsorção	75
3.3.3. Efeito da temperatura na adsorção	78
3.3.4. Evolução estrutural com a adsorção de corante.....	79
3.4. Fotodegradação de corante	87
3.4.1. Caracterização das amostras	87
3.4.2. Ensaios de fotocatalise	89
Capítulo 4 Conclusões	92
Refêrências.....	94
Apêndice A – Análise das componentes principais (PCA).....	95

Motivações e Objetivos

Atualmente existe uma grande preocupação com a contaminação de recursos naturais, causados pela expansão industrial e desenvolvimento de novas classes de produtos químicos, o que tem motivado o crescimento das pesquisas relacionadas com o tratamento dos efluentes industriais.

Dentre as classes de contaminantes ambientais, os corantes aparecem como objeto de diversos estudos, associados principalmente com a contaminação de corpos d'água, que comprometem o ecossistema local. Dessa forma, muitos esforços têm sido feitos na busca de materiais multifuncionais com características adequadas para serem aplicados em processos em grande escala de recuperação de águas residuais.

Entre os materiais multifuncionais mais promissores para esta finalidade estão os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e seus derivados. Em processos de adsorção/sorção, reúnem baixo custo e altas taxas de remoção, principalmente quando se utiliza o óxido misto obtido pela decomposição térmica do HDL. Esse óxido possui propriedades interessantes para diversas aplicações além da capacidade de regenerar a estrutura HDL após contato com água ou solução aniônica, possibilitando em alguns casos a sorção dos ânions, que aumenta muito a capacidade de remoção.

Além disso, os derivados de HDL possuem propriedades adequadas para serem utilizados em processos avançados de oxidação (AOP), na geração de radicais hidroxilas *in situ*, oxidando os contaminantes orgânicos a substâncias mais facilmente degradáveis, inertes ou inofensivas.

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de um HDL e seus derivados da decomposição térmica para aplicação em processos de adsorção/sorção e processos avançados de oxidação (AOP), visando a remoção/degradação de corantes em meio aquoso. Mais especificamente, os objetivos foram:

- Sintetizar um HDL do sistema ZnAl-CO₃ pelo método de coprecipitação a pH constante e proceder sua caracterização;
- Avaliar o perfil de decomposição térmica do HDL caracterizando a estrutura cristalina e o ambiente químico, na obtenção dos óxidos mistos com propriedades de interesse;

- Obter e caracterizar os HDL calcinados a 450 °C e comparando as propriedades texturais e estruturais do material de partida;
- Avaliar a regeneração da estrutura HDL em diferentes meios buscando evidências sobre os diferentes mecanismos descritos na literatura;
- Avaliar a eficiência dos materiais na adsorção/sorção do azocorante *Acid Blue* 113, investigando o efeito do tempo de contato, temperatura e concentração de corante.
- Avaliar a eficiência dos materiais na conversão fotocatalítica do corante Rhodamina B

Capítulo 1

Revisão da Literatura

1.1. Poluição ambiental

No cenário atual de crescimento e desenvolvimento industrial, diferentes classes de poluentes orgânicos oriundos dos processamentos em diversos setores, como têxtil, plástico, farmacêutico, metalúrgico, agroquímico, cosmético, etc. vêm trazendo preocupações ambientais. Dentre os contaminantes ambientais, os corantes aparecem como objeto de diversos estudos em química ambiental, associados principalmente com a contaminação de corpos d'água, afetando a estética, a transparência do meio e a solubilidade dos gases, comprometendo o ecossistema local.¹

1.1.1. Corantes

Um corante é qualquer composto orgânico ou inorgânico, que quando aplicado a um material, lhe confere cor ou altera sua cor original.² A própria definição já remete à sua aplicação que vem crescendo e diversificando a cada dia. Os corantes têm sido utilizados pela humanidade há muitos séculos, existindo evidências do uso do pigmento inorgânico vermelho ocre (óxido de ferro), há mais de 200000 anos.³ Para os corantes orgânicos, a utilização mais antiga conhecida é datada de cerca de 4000 anos atrás pelos egípcios, com o corante azul índigo.⁴

Até o século XIX todos os corantes utilizados eram obtidos da natureza, principalmente de plantas, insetos e moluscos. A descoberta do primeiro corante sintético (denominado mauveína) ocorreu em 1856, com os trabalhos de William Henry Perkin.⁵ A partir disso, inúmeros corantes e pigmentos foram desenvolvidos. Atualmente, estima-se que existem mais de 100000 tipos de corantes disponíveis no mercado com mais de 700 mil toneladas produzidas anualmente.⁶

Os corantes podem ser classificados quanto às suas aplicações e também às classes químicas a que pertencem. Segundo a classificação pela *Colour Index*, 20 tipos principais de corantes quanto à aplicação e 26 tipos segundo o critério das classes químicas. No entanto, a classificação química se torna mais apropriada na identificação das características de cada classe.⁶ Algumas das classes principais de corantes estão listadas na Tabela 1, juntamente com algumas características e aplicações:

Tabela 1: Principais classes de corantes têxteis, características e principais aplicações.
Fonte: Guaratini e Zanoni.²

Classes	Características	Aplicações
Ácidos	Alta solubilidade em água pela presença de 1 a 3 grupos sulfônicos em sua estrutura. As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e triarilmetano.	couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel
Básicos	Solúveis em água, apresentando grupos catiônicos na estrutura.	Fibras acrílicas, celulose, lã, seda e papel
Azóicos	Insolúveis em água. Geralmente sintetizado diretamente sobre a fibra	fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster
Reativos	Alta solubilidade em água. As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e ftalocianina.	Tingimento de algodão, lã, seda, nylon, couro e papel.
Diretos	Solúveis em água. As estruturas mais comuns são azo sulfonadas.	Tingimento de fibras de celulose, fibras naturais de algodão, couro e papel.
À cuba	Praticamente insolúveis em água, porém a forma reduzida é solúvel. As estruturas mais comuns são antraquinonas e indigoides.	Fibras naturais de algodão
Corantes de enxofre	Altamente insolúveis em água. Estrutura macromolecular com pontes polissulfeto.	Fibras celulósicas.

1.1.2. Preocupações ambientais

A toxicidade desses compostos em ambientes aquáticos tem sido prejudicial às diversas formas de vida. Sua presença em águas residuais surge como um resultado direto do processo de produção e também como consequência do processamento em indústrias têxteis e outras. Estima-se que entre 1 e 2 % desses corantes produzidos anualmente são descarregados em efluentes durante o processo de fabricação, enquanto cerca de 1-10 % são descarregados nos efluentes da indústria têxtil,⁶ o que provoca além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora. Com suas cores intensas, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica a estes ecossistemas.¹

Com a demanda por padronização e beleza das cores nas indústrias de tingimento, além da necessidade de elevar a estabilidade quanto à luz, lavagem e transpiração com o uso prolongado, os corantes são desenvolvidos com estruturas cada vez mais complexas e estáveis à degradação por métodos convencionais.² Devido a estas implicações ambientais, vários processos de remoção e/ou degradação destes compostos em efluentes têm sido testados, através de meios biológicos e físico-químicos, levando-se em conta fatores econômicos e de eficiência de cada processo.

1.1.3. Processos de remoção/degradação

Usualmente, são empregados na remoção de compostos orgânicos em efluentes industriais: tratamento biológico,⁷ coagulação,⁸ oxidação química,⁹ ozonação,¹⁰ filtração em membranas,¹¹ métodos de troca iônica,¹² fotocatalise,¹³, métodos eletroquímicos e processos de adsorção/sorção utilizando diversos tipos de materiais como zeólitas,¹² materiais de carbono,¹⁴ polímeros,¹⁵ argilas,¹⁶ MOFs,¹⁷ dentre outros.

Apesar de amplamente utilizados, muitos desses métodos apresentam diversas limitações. Os tratamentos biológicos possuem geralmente baixa eficiência de degradação de corantes, principalmente têxteis, pela complexidade das estruturas, tamanho e natureza das moléculas, resistência à degradação aeróbica, estabilidade à luz, calor e agentes oxidantes.¹⁸ Processos de oxidação química e outros processos avançados de oxidação são eficientes em baixas concentrações de corante, mas em alguns casos, podem ser complexos e levar à formação de subprodutos tóxicos e carcinogênicos.¹⁶

1.1.4. Tratamento de água utilizando Adsorção/Sorção

O processo de adsorção em fase sólida é um dos métodos mais aplicados e confiáveis para remoção de compostos químicos tóxicos presentes em efluentes. Isso se deve à sua simplicidade, facilidade de processamento, viabilidade econômica, alta eficiência de remoção, além da disponibilidade de uma grande quantidade de materiais adsorventes. Além disso, em alguns casos, é possível recuperar o adsorbato, sem perda de sua identidade química e reciclar os adsorventes para novas utilizações.¹⁷

O processo de adsorção sólido-líquido explora a capacidade que certos sólidos apresentam em concentrar na sua superfície substâncias específicas em soluções aquosas. Quando existe a possibilidade de ocupação de sítios internos da estrutura do

material pelas espécies a serem removidas, o fenômeno é denominado adsorção e quando os dois fenômenos ocorrem simultaneamente, o processo é denominado sorção.

Com base nos tipos de interações que podem ocorrer entre o adsorbato e o adsorvente, o processo de adsorção pode ser classificado em físico ou químico. A adsorção física, ou fisissorção ocorre pela retenção do adsorbato por interações fracas (van der Waals), permitindo que o adsorvente seja facilmente regenerado por troca de solvente ou por outros métodos físicos como tratamento térmico e sonicação. Por outro lado, a adsorção química, ou quimissorção, ocorre pela formação de ligação química e a regeneração do adsorvente é usualmente feita por tratamento químico.¹⁷

O material adsorvente mais amplamente utilizado atualmente é o carvão ativado, por apresentar uma boa capacidade de adsorção. Entretanto, devido às suas desvantagens econômicas e baixa eficiência de regeneração, vários outros materiais adsorventes vêm surgindo como candidatos alternativos.¹⁸ Dentre estes materiais, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) apresentam características interessantes para o processo de adsorção, devido à sua habilidade de suportar modificações estruturais, capacidade de troca aniônica e suas elevadas capacidades de adsorção. Neste contexto, os HDL e seus derivados têm sido amplamente estudados em processos de adsorção/sorção com baixo custo e características adequadas, principalmente por apresentarem, geralmente, uma alta área superficial, alta porosidade, mobilidade do ânion interlamelar, etc. Essas características e outras serão mais discutidas no decorrer do trabalho.

1.1.5. Tratamento de água utilizando Processos Avançados de Oxidação (AOP)

Os processos onde radicais hidroxilas são gerados *in situ* são conhecidos como processos avançados de oxidação (AOP) e têm despontado como uma tecnologia alternativa e promissora para a degradação de contaminantes.¹⁹ Os AOP constituem uma classe especial de métodos de oxidação com eficiência na remediação ambiental. Geralmente requerem condições de temperatura e pressão amenas, visando à geração dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes ($\text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{e}^-$; $E_0 = -2,8 \text{ eV}$).¹⁹ Esses radicais possuem alta reatividade e baixa seletividade às moléculas orgânicas, com alta velocidade de reação, seja por adição à insaturação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a reações de degradação em cadeia,

convertendo as espécies tóxicas, tipicamente a dióxido de carbono e água, ou pelo menos produtos menos nocivos ao meio ambiente.^{19; 20}

Os AOP têm tido importância crescente, em razão das aplicabilidades em casos mais específicos, como contaminantes xenobióticos, que são de difícil degradação por outros métodos. Outra característica única e muito importante dos AOP é a eficiência para a degradação de contaminantes orgânicos em concentrações baixas.

Dentre os AOP destaca-se a fotocatalise heterogênea, na qual a degradação dos poluentes ocorre por reações redox, induzidas pela radiação na superfície de materiais semicondutores. Muitos materiais vêm sendo estudados como catalisadores desse tipo de reação, como por exemplo TiO_2 ,²¹ CdS ,²² ZnO ,²³ ZnS ,²⁴ dentre outros. Todos esses semicondutores agem como espécies sensíveis à luz, nos processos de oxidação-redução, devido às suas estruturas eletrônicas, com uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior ao band-gap (E_g) é incidido no semicondutor, os elétrons são transferidos da BV para a BC, gerando pares de portadores de carga, os elétrons (e^-) e buracos (h^+), redutores e oxidantes, respectivamente (Figura 1).²⁵ Os elétrons e buracos fotogerados podem se recombinar, liberando a energia absorvida na forma de calor, não ocorrendo as reações químicas. Por outro lado, podem também ocorrer reações redox na superfície do semicondutor, com água, ânions hidroxila, compostos orgânicos ou oxigênio, levando à mineralização do poluente, quando convertido, tipicamente, a gás carbônico e água.²⁵

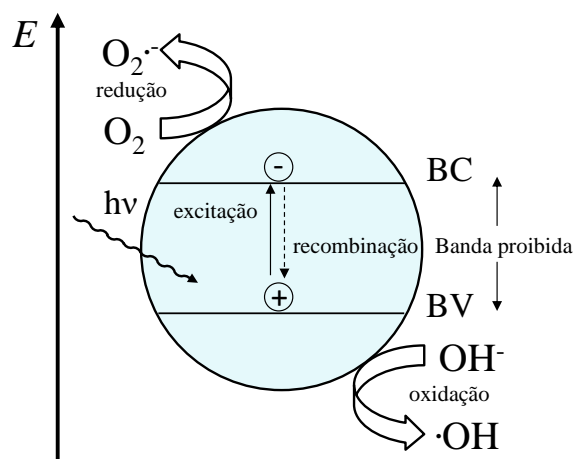


Figura 1: Ilustração representativa da estrutura de bandas de um semicondutor durante o processo de geração de radical hidroxila via fotocatalise. Fonte: Liu e colaboradores.²⁵

Para solucionar o problema de recombinação dos portadores de carga, algumas estratégias são utilizadas, por exemplo, com nanopartículas de metais nobres,²⁶ hibridação do material,²⁷ dopagem com espécies não metálicas²⁸ e formação de nanocompósitos pelo acoplamento de outro semicondutor.^{13; 29}

Explorando um pouco da multifuncionalidade dos HDL, pelas características que serão mencionadas a seguir, seus derivados possuem também propriedades de semicondutor e podem ser empregados como fotocatalisadores na formação de radicais hidroxila nos AOP. Além disso, pela calcinação de um HDL do sistema $M^{2+}M^{3+}$ (M^{2+} e M^{3+} representam cátions divalentes e trivalentes, respectivamente), em altas temperaturas, geralmente acima de 800°C , forma-se um nanocompósito com partículas do tipo espinélio $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ dispersas em uma rede de óxido do metal divalente $M^{2+}O$, apresentando-se como estratégia de acoplamento de bandas de semicondutores para separação espacial dos portadores de carga (Figura 2), diminuindo os problemas relacionados com a recombinação.²⁹

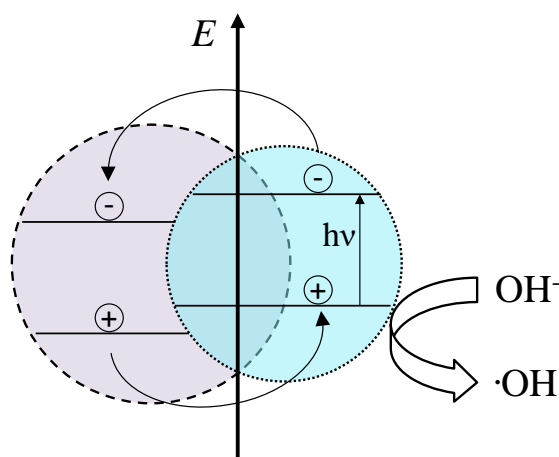


Figura 2: Ilustração representativa do acoplamento de dois semicondutores diferentes mostrando a separação dos portadores de carga. Fonte: Zhao e colaboradores.²⁹

1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

O presente trabalho é focado nos hidróxidos duplos lamelares (HDL). Vários termos também são utilizados para designar estes materiais, mais comumente compostos do tipo da hidrotalcita, hidróxidos metálicos mistos, sais duplos lamelares, etc. Neste trabalho o termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) será preferencialmente utilizado.

1.2.1. Surgimento dos HDL

A descoberta das argilas aniônicas foi marcada por um relato em 1842 na Suécia, descrevendo um mineral facilmente macerável em um pó branco e fino, denominado hidrotalcita.³⁰ Posteriormente, alguns minerais foram descobertos e reconhecidos como hidroxicarbonatos iso-estruturais à hidrotalcita, como a piroaurita que diferenciava-se nas substituição do Al^{3+} por Fe^{3+} .³⁰

Com as pesquisas na área, Manasse determinou pela primeira vez, a fórmula exata da hidrotalcita como $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, além da função essencial do carbonato para a estrutura, com grande poder de estabilização das lamelas.³¹ As primeiras sínteses de HDL foram conduzidas por Feitknecht em 1944,³² sintetizando um grande número de compostos do tipo da hidrotalcita.

Com isso, estes materiais foram ganhando cada vez mais espaço em estudos acadêmicos e interesse industrial pelas aplicações potenciais dos mesmos. Através de um simples levantamento bibliográfico em um banco de dados, é mostrado o crescimento no número de publicações, agrupadas por ano de publicação (Figura 3). Neste levantamento foram utilizadas como palavras-chave: anionic clay, hydrotalcite, pyroaurite, manasseite, takovite, meixnerite, stichtite, layered double hydroxide, layered metal hydroxide, lamellar double hydroxide, lamellar metal hydroxide, mixed metal hydroxide, e layered hydroxy salt.

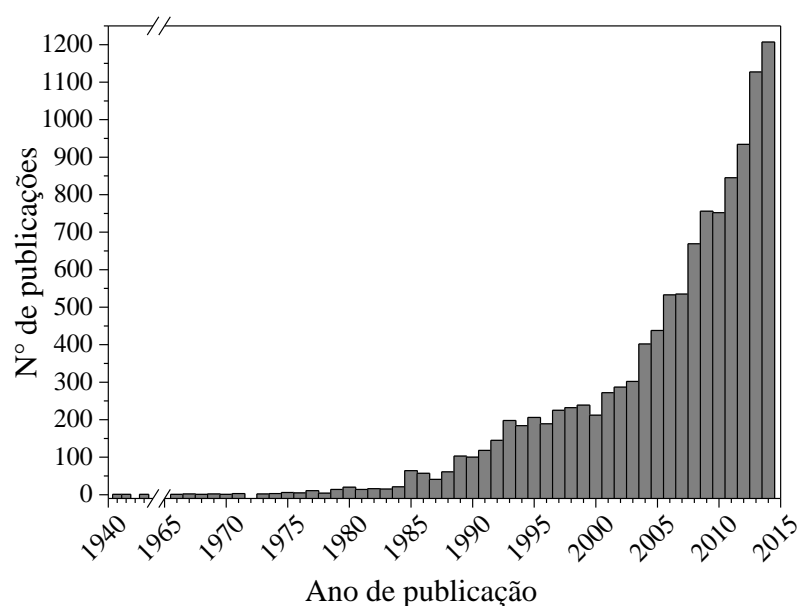


Figura 3: Numero de artigos relacionados com HDL publicados desde 1940.
Fonte: base de dados *Web of Science*, ISI, em 23/11/15.

Os dados mostram um grande aumento no número de publicações relacionadas, principalmente a partir da década de 80, onde algumas pesquisas trouxeram um desenvolvimento nos métodos de síntese reprodutíveis e um melhor entendimento da estrutura e da aplicabilidade desses materiais. Isso abriu várias possibilidades para síntese de HDL formados por diferentes cátions e uma grande variedade de ânions intercalados, incluindo orgânicos e complexos.

1.2.2. Estrutura dos HDL

Para entendimento da estrutura de um HDL é conveniente utilizar como exemplo inicial a estrutura tipo brucita, um mineral de $Mg(OH)_2$, comum para uma série de hidróxidos de metais divalentes, como $Ca(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, dentre outros. Em sua estrutura, os cátions divalentes estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, mantidas empilhadas por ligações de hidrogênio (Figura 4).³³

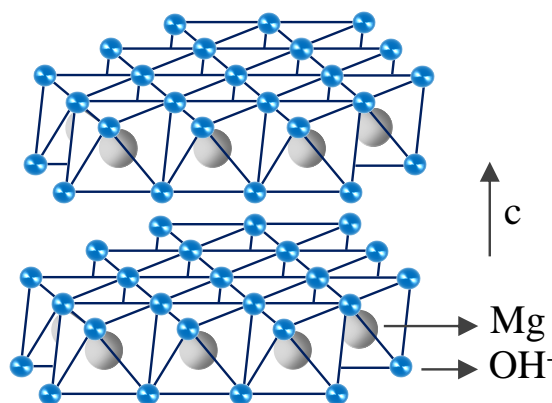


Figura 4: Estrutura esquemática da Brucita. Fonte: adaptado de Crepaldi e Valim.³⁵

Quando se tem a substituição isomórfica de cátions divalentes por cátions trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. Assim, para que o sistema adquira eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, mas também outras interações, como a atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares.³³ A Figura 5 mostra a estrutura representativa de um HDL. A fórmula geral que pode representar este tipo de material é $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]_{\text{lamelar}} [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]_{\text{interlamelar}}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos

ocupando os interstícios octaédricos das lamelas, enquanto A^{n-} representa ânions inorgânicos ou orgânicos, com carga n^- . Uma forma abreviada e comumente utilizada para descrever um HDL é $M^{2+}-M^{3+}-A$ -HDL, que significa um HDL contendo os cátions M^{2+} e M^{3+} e o ânion A intercalado.³³

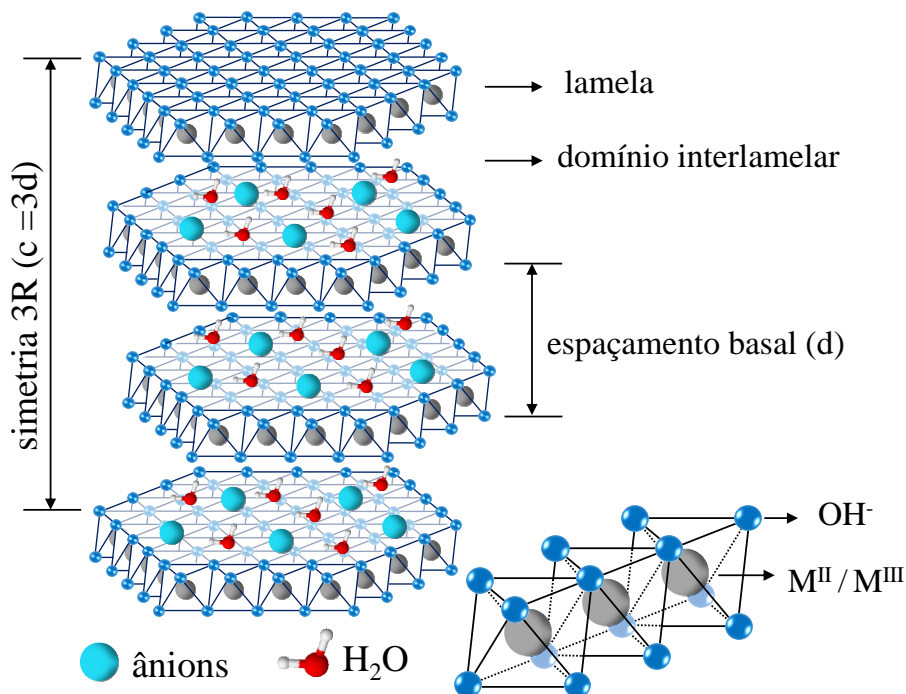


Figura 5: Representação esquemática da estrutura de um HDL. Fonte: adaptado de Crepaldi e Valim.³⁵

1.2.3. Composição dos HDL

O termo hidróxido duplo não significa que o material seja formado apenas por dois cátions metálicos, mas formado por cátions com duas valências diferentes na mesma lamela, tipicamente divalentes e trivalentes, apesar de existirem trabalhos utilizando-se cátions de outras valências também. Sendo assim, a abrangência de combinações é ainda maior, como no caso dos HDL $Zn_{0,33}Cu_{0,33}Al_{0,33}(OH)_{2,00}Cl_{0,33} \cdot mH_2O$, $Zn_{0,66}Al_{0,25}Fe_{0,08}(OH)_{2,00}Cl_{0,33} \cdot mH_2O$ e $Zn_{0,33}Cu_{0,33}Al_{0,165}Fe_{0,165}(OH)_{2,00}Cl_{0,33} \cdot mH_2O$.³⁴ Estes sistemas apresentam aplicações, principalmente em catálise, onde determinada fase ativa deve estar presente com boa dispersão no restante do material, que servirá de suporte.

Na natureza, existe a predominância dos cátions Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} na composição das argilas aniônicas com a razão preferencial $M^{2+}:M^{3+} = 3$, mas quando se trata de HDL sintéticos podem ser obtidas composições bastante variadas,

compreendendo quase todos os metais da tabela periódica. No entanto, existem algumas condições importantes para obtenção de HDL estáveis e puros.

Os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica e, conseqüentemente devem possuir um raio iônico dentro de um intervalo, considerado por muitos pesquisadores entre 0,50 a 0,74 Å.³⁵ Alguns cátions maiores podem fazer parte da estrutura, porém o ambiente octaédrico se torna instável, podendo resultar em uma coordenação 6+1, onde os cátions ficam fora do plano médio das camadas. Isso ocorre, por exemplo, no mineral hidrocalumita, onde se utiliza o cátion Ca^{2+} (raio iônico = 1,00 Å). Da mesma forma, cátions muito pequenos não podem fazer parte da estrutura, por apresentarem apenas coordenação tetraédrica.³³

Apesar de ser mais comum a formação de HDL do sistema $\text{M}^{2+}\text{-M}^{3+}$, alguns estudos mostram a formação de HDL envolvendo sistemas de cátions com diferentes valências, tais como $\text{M}^{1+}\text{-M}^{3+}$ como no caso do Li-Al-HDL,³⁶ $\text{M}^{2+}\text{-M}^{4+}$, como nos HDL contendo Ti,³⁷ Ce,³⁸ Zr³⁹ e Sn.⁴⁰ Um caso recente e muito interessante foi mostrado por Mostafa e colaboradores,⁴¹ com a formação de um HDL do sistema $\text{M}^{2+}\text{-M}^{6+}$, com os cátions Co^{2+} e Mo^{6+} de composição $\text{Co}^{+2}_{0,75}\text{Mo}^{+6}_{0,25}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3^{2-})_{0,5}\cdot\text{mH}_2\text{O}$. Neste sistema, cada cátion Mo^{6+} presente na lamela, gera 4+ de carga positiva, formando lamelas com alta energia superficial.⁴¹ A Tabela 2 mostra algumas das combinações conhecidas, até o presente trabalho, para HDL bimetálicos:

A razão $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ também influencia bastante as propriedades dos HDL, uma vez que as cargas positivas das lamelas são dadas pela quantidade do cátion trivalente. Sendo assim quanto menor a razão, maior a densidade de cargas e maior a quantidade de ânions que serão intercalados para manter a sua neutralidade. Por outro lado, deve haver certa distância entre os ânions no espaço interlamelar para que sejam formados poros e favorecer a formação de maior área interna, que tem fundamental importância em várias aplicações.

Tabela 2: Combinações de cátions conhecidas para a formação de HDL.
 Fonte: adaptado de de-Roy e colaboradores.³⁷

Cátions	M ³⁺													M ⁴⁺				M ⁶⁺	
	M ²⁺	Al	Fe	Cr	Ga	Co	In	Ni	Mn	La	V	Sb	Y	Sc	Ti	Ce	Zr	Sn	Mo
Mg	•	•	•	•	•	•			•	•	•	•	•	•			•		
Ni	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•					•				
Zn	•	•	•	•	•	•	•			•					•	•		•	
Cu	•	•	•	•	•										•				
Co	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•				•		•		•
Mn	•	•	•	•					•										
Fe	•	•																	
Ca	•	•	•							•									
Cd	•																		
M ⁺																			
Li	•																		

Considera-se para produção de HDL puros e cristalinos o intervalo de razão $M^{2+}:M^{3+}$ de 1 a 6.³⁵ A síntese de HDL com razão menor que 1, geralmente resulta na precipitação de hidróxido simples do metal trivalente e uma razão maior que 6 resulta na precipitação do hidróxido simples do metal divalente.³⁵

Além da variedade de possibilidades na composição das lamelas, diversos tipos de ânions podem ser intercalados, atendendo a diversas finalidades. O domínio interlamelar dos HDL é formado por moléculas de água e ânions, arranjados de forma altamente desordenada e com liberdade de movimentação. Esta mobilidade permite que os ânions possam ser trocados, sendo importante como rota de síntese e para algumas aplicações, como adsorção e catálise.

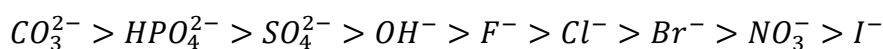
A natureza (tamanho, carga, geometria) e orientação dos ânions intercalados modificam propriedades estruturais dos HDL, por exemplo, o espaçamento basal (Tabela 3).⁴² A interação lamela/espécie intercalada, também causa perturbações no ambiente químico, espacial e eletrônico do material, de acordo com as características individuais dos componentes que interagem, alterando as características físico-químicas, mecânicas, magnéticas, reológicas, ópticas, térmicas, elétricas, etc.⁴³ Nas argilas de

ocorrência natural, o ânion mais comumente encontrado é o carbonato, pela sua abundância nos locais de formação e principalmente pela forte interação destes com as lamelas, com alta capacidade de estabilização estrutural.³⁰

Tabela 3: Valores de espaçamento basal em HDL do tipo $Mg_{0,7}Al_{0,3}$. Fonte: Miyata.⁴²

Ânion	Espaçamento basal (d)
OH^-	7,55 Å
CO_3^{2-}	7,65 Å
F^-	7,66 Å
Cl^-	7,86 Å
Br^-	7,95 Å
I^-	8,16 Å
NO_3^-	8,79 Å
SO_4^{2-}	8,58 Å
ClO_4^-	9,20 Å

Geralmente, quanto maior a densidade de carga do ânion sua capacidade para formar ligações de hidrogênio maior será sua interação eletrostática com as lamelas, apresentando assim, maior tendência a ser intercalado. Esta regra é mais facilmente visualizada para ânions inorgânicos simples. Para ânions mais complexos, como ânions orgânicos, as interações que ocorrem entre eles, são altamente relevantes, além das características já citadas. Na literatura, uma sequência de interação de ânions inorgânicos simples foi proposta, baseada na capacidade dos ânions serem trocados entre si, sendo relacionada com a facilidade de intercalação:^{42; 44}



Dessa forma, esta sequência é muito importante nos procedimentos de síntese indireta por troca aniônica, como também na síntese direta, influenciando na escolha do sal metálico, que deve possuir um contra-íon com menor interação que a espécie a ser intercalada.³³

1.2.4. Síntese dos HDL

Desde os trabalhos pioneiros de síntese, muitos métodos foram desenvolvidos e melhorados para preparação de HDL.³⁵ Estes métodos podem ser divididos em duas categorias principais: métodos diretos, onde o HDL propriamente dito é obtido a partir

de sais, óxidos e/ou alcoóxidos, e métodos de síntese indireta, onde um HDL previamente preparado por um método direto tem seu ânion interlamelar substituído.

Dentre os métodos diretos mais comumente utilizados, estão os de coprecipitação, método sal-óxido, método hidrotermal, método da uréia e método Sol-Gel.³³ Nos métodos indiretos são mais comumente utilizados a troca aniônica, troca aniônica com ataque ácido e reconstrução do precursor calcinado. Para o presente trabalho, a compreensão do método de coprecipitação e os métodos indiretos de troca aniônica e reconstrução do precursor calcinado será mais importante.

Um dos principais métodos utilizados é o de síntese direta por coprecipitação a pH constante, que fornece bons resultados para compostos com lamelas idênticas e diferentes espécies interlamelares. Neste método, uma solução contendo sais dos cátions é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Para manter o pH constante uma solução básica é adicionada.³⁵ Neste caso, é necessário selecionar valores ótimos para precipitação conjunta dos cátions, obtendo-se materiais bem ordenados e puros. Além do pH, outras variáveis devem ser levadas em consideração, como a temperatura, a concentração das soluções e a velocidade de adição, além das características dos cátions e ânions e as propriedades desejadas no material.

A estrutura dos HDL formada por camadas empilhadas e a liberdade de movimentação dos ânions hidratados no domínio interlamelar, torna favorável a difusão e troca de ânions. Dessa maneira, um dos métodos indiretos mais utilizados de síntese de HDL é a troca aniônica, onde o material é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse, respeitando-se a tendência de intercalação dos ânions nas lamelas, como discutido anteriormente, e buscando-se estabelecer um deslocamento no equilíbrio da reação, para atingir uma boa eficiência.³³

Outro método importante de síntese indireta é a reconstrução do precursor calcinado, que utiliza o “efeito memória” dos HDL, uma interessante propriedade que será bastante discutida adiante. Estes métodos indiretos de síntese são particularmente importantes quando existem restrições para intercalação de certos ânions, por exemplo, a formação de sais insolúveis com os cátions metálicos ou instabilidade destes na faixa de pH da síntese.

1.2.5. Outros fatores importantes

Apesar da síntese de HDL ser relativamente simples, possui várias regras gerais e para cada sistema existem exceções, que devem ser cuidadosamente avaliadas. Alguns fatores são importantes em mais de uma dos métodos de preparação, e estão relacionados tanto a procedimentos como à própria natureza das espécies envolvidas.

A síntese de HDL intercalado com qualquer ânion diferente do carbonato, deve ser conduzida em atmosfera de gás inerte (N_2 , normalmente) e a água utilizada deve estar isenta de carbonatos, pois o próprio CO_2 do ambiente se dissolve na água, competindo com o ânion adicionado, ($CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$).³⁰

O controle da atmosfera também é importante na síntese de HDL, quando as espécies envolvidas puderem sofrer reações redox, como é o caso das sínteses com Cr^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} , onde a presença de oxigênio deve ser evitada.⁴⁴

1.2.6. Propriedades importantes dos HDL

Devido às diferentes composições e aos diferentes métodos de síntese, os HDL apresentam várias propriedades, interessantes para diversas aplicações. Algumas dessas propriedades estão agrupadas nesse item:

1.2.6.1. Capacidade de troca aniônica

Uma das propriedades mais importantes dos HDL é a sua capacidade de troca aniônica, relacionada com a mobilidade dos ânions interlamelares. Essa propriedade é influenciada pela razão e natureza dos cátions metálicos, natureza dos ânions que compõem o domínio interlamelar e sua capacidade de estabilização da estrutura lamelar, além da cristalinidade dos materiais.⁴² Os valores de capacidade de troca aniônica variam segundo a carga da lamela, dada pela quantidade do metal de maior valência e a sua carga.⁴⁵ Para HDL do sistema $M^{2+}-M^{3+}$ a capacidade de troca aniônica varia entre 4,5 e 2 meq·g⁻¹.⁴⁵ Valores menores que 2 meq·g⁻¹ não são possíveis, pois implicaria em uma razão $M^{2+}:M^{3+}$ muito alta, que não estabiliza a estrutura do HDL e valores maiores que 4,5 meq·g⁻¹ implicaria em uma razão $M^{2+}:M^{3+}$ muito baixa, que também não estabiliza a estrutura do HDL.

1.2.6.2. Propriedades Morfológicas

Em diversas aplicações, as propriedades texturais como forma, tamanho de partículas, área superficial e porosidade, são decisivas e, portanto é muito importante sua caracterização. Os HDL sintetizados pelos métodos convencionais possibilitam um controle limitado sobre as propriedades morfológicas de tamanho de partículas, área superficial e porosidade.⁴⁶

Os HDL de composição totalmente inorgânica, geralmente apresentam partículas em forma de plaquetas hexagonais que se aglomeram, formando uma estrutura conhecida como rosa de areia (*sand-rose*),⁴⁷ devido à semelhança com rochas formadas principalmente por gipsita em regiões de deserto (Figura 6). No caso de HDL intercalados com ânions orgânicos simples, geralmente são formadas partículas esféricas e quando combinados com polímeros ou moléculas mais complexas, as partículas possuem formas mais complicadas e variáveis.⁴⁸



Figura 6: Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na forma conhecida como rosa de areia. Fonte: o autor.

A área superficial dos HDL pode variar de acordo com o método de síntese utilizado e também com a composição, encontrando-se geralmente, valores entre 50 e $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Quando ânions orgânicos são intercalados, o valor de área superficial tende a diminuir pela ocupação da superfície dos poros pelos ânions orgânicos. A calcinação dos HDL em temperaturas intermediárias ($400\text{-}550^\circ\text{C}$) tende a aumentar os valores de área superficial e volume de poros pela eliminação de água e, em alguns casos, decomposição total ou parcial do ânion intercalado.³³ Em temperaturas superiores ocorre a diminuição do valor de área devido à formação de óxidos espinélios com estrutura mais compacta.

Recentemente, alguns trabalhos têm explorado novas metodologias para obtenção de HDL com controle e distribuição hierárquica de poros, composta por

famílias de macroporos, mesoporos e microporos.⁴⁹ A obtenção de HDL com estrutura hierárquica de poros é interessante para várias aplicações, como em catálise⁵⁰ e adsorção.⁵¹ Em catálise, alguns estudos mostram que a presença de macroporos nos HDL, facilita o transporte dos reagentes e produtos da reação, melhorando a atividade e a seletividade, quando comparado aos materiais tradicionais.⁵⁰

O HDL com estrutura hierárquica de macro e mesoporos pode ser obtido pela combinação do método sol-gel, mediado por epóxidos e separação de fases.⁴⁹ Neste caso, a transição sol-gel ocorre juntamente com a separação de fases, do tipo decomposição espinodal, formando-se duas fases espontaneamente: a fase gel e a fase fluida, rica em solvente.⁵² Neste caso, um polímero é utilizado como indutor de separação de fases e as reações de policondensação produzem um gel úmido com uma estrutura bicontínua, com as fases gel e fluida entrelaçadas em escala micrométrica.⁴⁹

Quando os parâmetros de processo apropriados são estabelecidos, a fase rica em solvente é retida na rede do gel inorgânico⁵³ e após a gelificação do sistema, é feita a remoção da fase líquida, criando poros de tamanho que vão desde micrômetros a nanômetros. Os estudos sobre HDL obtidos por esse método mostram que os macroporos são formados na separação de fases, enquanto os mesoporos são resultantes dos vazios entre as partículas primárias.⁴⁹

1.2.6.3. Propriedades Coloidais

Uma vez que os HDL geralmente apresentam um pequeno tamanho de partículas e baixa densidade de cargas, é possível a obtenção de sistemas com características coloidais ou esfoliadas. Isso se torna importante na preparação de sistemas combinados entre HDL e ânions grandes, como no caso dos polímeros. Dessa forma, alguns trabalhos na literatura utilizam dessa propriedade como rota de síntese de HDL intercalados com moléculas complexas e na obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos. Primeiramente é feita a delaminação do HDL em presença de solventes orgânicos, produzindo plaquetas positivamente carregadas com espessura de poucas camadas atômicas. Em seguida, as plaquetas são colocadas em contato com os ânions complexos de interesse, ocorrendo um novo empilhamento das lamelas e intercalação das espécies de interesse.⁵⁴

1.2.6.4. Propriedades Ópticas

A utilização de espécies com propriedades ópticas em HDL tem resultado em materiais com interessantes propriedades ópticas. Muitas vezes a imobilização das espécies se dá na intercamada das matrizes inorgânicas bidimensionais e, neste caso, podem encontrar um ambiente químico e geometria apropriada para a realização de fotoprocessos.⁵⁵

Alguns trabalhos mostram a utilização de íons de terras raras imobilizados em HDL em diversas formas, por exemplo, a intercalação de európio na forma de íons complexos, como Eu-L_1 ($\text{L}_1 = \text{tris}(\text{dipicolinato})$)⁵⁵ e $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$,⁵⁶ a dopagem de HDL com íons Eu^{3+} ⁵⁷ e a imobilização dos cátions Eu^{3+} nas lamelas de hidróxido, em HDL ternários, como no caso do Zn-Al-Eu-HDL.⁵⁸

A imobilização dessas espécies em HDL possibilita uma maior diluição, sendo este, um pré-requisito para exploração de suas propriedades ópticas. Além disso, esses materiais ópticos possuem geralmente uma baixa estabilidade térmica e mecânica que podem ser melhoradas com a inclusão na estrutura de HDL. Quando os cátions com propriedades ópticas são incorporados nas lamelas do hidróxido, estes são mais facilmente atingidos por substâncias externas, o que é importante em algumas aplicações, como em biosensores fluorescentes.⁵⁸

1.2.6.5. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma importante propriedade dos HDL, principalmente em híbridos, melhorando propriedades de ambos, e como retardante de chamas em nanocompósitos poliméricos. De forma geral, a decomposição térmica dos HDL ocorre em quatro etapas:

(i) a perda de água fisissorvida na superfície dos cristalitos: geralmente ocorre entre a temperatura ambiente e cerca de 100 °C;

(ii) a perda de água intercalada entre as lamelas ocorre em uma faixa que vai de cerca de 100 a 200 °C;

(iii) a decomposição total ou da maior parte dos grupos hidroxila por condensação, com formação de água é observada entre 300 e 500 °C; e

(iv) a decomposição do ânion interlamelar ocorre em valores de temperatura que dependem da sua própria natureza, mas também, em menor proporção, da razão entre os cátions, sua natureza e da cristalinidade do material.

Em muitos casos as faixas de temperatura citadas acima se sobrepõem, dificultando a distinção clara entre as mesmas.

Pelo tratamento térmico de um HDL do sistema $M^{2+}-M^{3+}$ em temperaturas superiores e atmosfera oxidante, formam-se óxidos mistos do tipo espinélio $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$, juntamente com o óxido $M^{2+}O$. Estas espécies são geralmente observadas acima de 800 °C, ou seja, em temperaturas bem acima do colapso da estrutura lamelar dos HDL. Entretanto, em um trabalho recente, monitorando a decomposição térmica de HDL *in situ* por WAXS e *Quick-XAS*, foi observada pela primeira vez a formação de pré-núcleos de fase espinélio em baixas temperaturas, antes mesmo do colapso da estrutura lamelar.³⁴

Óxidos espinélios pertencem a uma importante classe de compostos cerâmicos com interessantes propriedades elétricas, mecânicas, magnéticas e óticas sendo aplicáveis em diversos processos tecnológicos.⁵⁹ Esses compostos apresentam um alto valor de banda proibida sendo classificados como semicondutores de banda larga, o que os tornam atrativos em aplicações fotoelétricas e óticas.⁶⁰ Apresentam alta reflectância para comprimentos de ondas na região do ultravioleta, sendo também apropriados para revestimento ótico em aplicações aeroespaciais. Além disso, possuem alta temperatura de fusão e boa resistência ao ataque químico.⁶¹

Os óxidos espinélios possuem estrutura mais compacta de cela unitária cúbica de face centrada, contendo 8 fórmulas unitárias $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$. Os cátions trivalentes e divalentes ocupam o centro de octaedros e tetraedros, respectivamente, com os átomos de oxigênio nos vértices dessas estruturas. A estrutura esquemática com a cela unitária de um óxido espinélio está representada na Figura 7, onde os átomos de oxigênio da cela unitária estão representados por esferas em vermelho.⁶¹

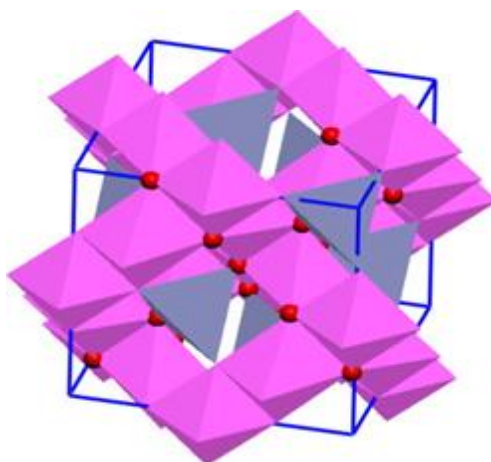


Figura 7: Representação esquemática da estrutura de um espinélio $ZnAl_2O_4$.
Fonte: Zerarga e colaboradores.⁶¹

1.2.6.6. “Efeito Memória”

Como mencionado brevemente nos itens anteriores, uma interessante propriedade dos HDL é o “efeito memória”, importante para diversas aplicações catalíticas,⁶² e ambientais^{63; 64} e de síntese indireta de novos materiais.⁶⁵ Quando calcinados em temperaturas entre 400 a 550 °C, os HDL passam pelas etapas de perdas de água, desidroxilação das lamelas, colapso da estrutura lamelar e, em alguns casos, decomposição parcial ou total do ânion interlamelar. Assim, formam-se óxidos mistos dos metais componentes, com alta área superficial, efeito sinérgico entre os elementos, devido à interdispersão próxima e uma natureza metaestável.⁶⁶

Essa metaestabilidade é responsável pela sua reversibilidade, onde a estrutura inicial do HDL pode ser regenerada com a hidrólise do óxido, através do contato com água ou uma solução contendo ânions. Essa propriedade intrínseca é conhecida como “efeito memória” e tem fundamental importância no presente trabalho, uma vez que, possibilita a remoção de espécies aniônicas de soluções aquosas, não apenas por adsorção superficial, mas também por absorção/intercalação de ânions contaminantes, durante o processo de regeneração.⁶³

Para aplicação em catálise, o “efeito memória” possibilita a obtenção de HDL com intercalação de diversas espécies de interesse.^{62; 65; 67} Quando a regeneração do precursor calcinado é feita com água ou vapor d’água, o processo ocorre pela hidrólise da água, admitindo-se grupos OH⁻ como ânions de compensação. Este material conhecido como meixnerita é importante em aplicações catalíticas, onde os grupos OH⁻ agem como sítios básicos de Brønsted.⁶²

Dessa forma, alguns fatores são fundamentais para obtenção dos óxidos mistos com melhores propriedades texturais e capacidade de regeneração, adaptando-o à aplicação de interesse. A porosidade e a área superficial específica são importantes para uma melhor interação do material com as espécies a serem adsorvidas, sendo desejável que os poros estejam presentes em quantidade e tamanhos apropriados às dimensões do adsorbato.

Outro fator muito importante no “efeito memória” é a temperatura de obtenção dos óxidos. Temperaturas acima da faixa citada levam à segregação de óxidos espinélios altamente estáveis, e cristalização do óxido do metal divalente, geralmente em excesso na síntese dos HDL, causando a perda da capacidade de regeneração.

Portanto, a escolha da temperatura de calcinação, na obtenção dos óxidos mistos, deve ser feita em função do tipo de HDL e seu perfil de decomposição térmica.³³

Vários estudos são reportados na literatura buscando elucidar o mecanismo pelo qual os HDL são regenerados,^{68; 69; 70} sendo este um assunto de intensa discussão. Millange e colaboradores⁶⁸ estudaram a reconstrução *in situ* de um Mg-Al-HDL através de difração de raios X por energia dispersiva (EDXRD) com resolução temporal, e propuseram que a regeneração ocorre em duas etapas: dissolução parcial do óxido, seguida pela recristalização do HDL a partir da solução. Por outro lado, Sato e colaboradores⁶⁹ mostraram que a regeneração da estrutura do material ocorre por uma reação topotática (com retenção morfológica), sem a dissolução do material.

Kowalik e colaboradores⁷⁰ estudaram a regeneração de HDL em diferentes temperaturas de calcinação (200 °C, 400 °C e 600 °C), mostrando por DRX e análise termogravimétrica, diferentes comportamentos de regeneração, segundo as mudanças estruturais observadas. O material calcinado a 200°C apresentou um processo lento e baixo grau de regeneração (30 % após 50 min.), onde era esperada uma rápida regeneração, pela simples reidratação do material. O material calcinado a 400 °C apresentou uma rápida regeneração, atingindo 97 % de HDL após 26 min. Quando calcinado a 600 °C, o processo de reidratação foi muito lento, pela transformação do HDL em óxidos altamente cristalinos e espinélios não reativos com a água.⁷⁰

Neste mesmo trabalho, Kowalik e colaboradores também sugeriram a nomenclatura correta para cada processo distinto na regeneração dos HDL, segundo seu histórico de transformações durante o tratamento térmico e o próprio método de regeneração. Quando os ânions intercalados não são decompostos na calcinação, o processo de regeneração ocorre por reidratação. O termo reconstrução deve ser utilizado somente nos casos em que os materiais calcinados regeneram não apenas a estrutura, mas também a mesma composição do material inicial.

Por outro lado, Mascolo e Mascolo⁷¹ sugerem que o método de preparação por reconstrução, não é baseado em um “efeito memória”, mas apenas em uma simples síntese direta de HDL, pela reação entre óxidos de alta basicidade (MgO, CaO, Li₂O) com um óxido anfotérico (Al₂O₃, por exemplo) em meio aquoso. Neste caso, a presença de água é essencial para a reconstrução, o que sugere um mecanismo de dissolução-recristalização, em acordo com uma síntese direta. Outra evidência que suporta a teoria

é a formação de HDL pela mistura de MgO microcristalino e xerogel de alumina em meio aquoso, ou seja, precursores óxidos não derivados de HDL.⁷²

Ainda segundo Mascolo e Mascolo,⁷¹ na síntese pelo método de reconstrução são formados precursores óxidos mistos que apresentam baixa cristalinidade e alta homogeneidade de dispersão em nível atômico, que é determinante na reatividade e conversão em HDL. Quando um HDL é calcinado em temperaturas baixas, com a remoção de água intercalada, é formado um HDL desidratado altamente desordenado. A reconstrução da estrutura lamelar ocorre pela lenta reidratação, formando um material sem diferenças morfológicas e de composição, comparado ao material de partida. Neste caso, o “efeito memória” é aceito com clareza.⁷¹

1.2.7. Aplicações dos HDL

Devido à possibilidade de síntese com variadas composições e diferentes propriedades, os HDL são apropriados para aplicações diversificadas. Algumas importantes aplicações estão agrupadas nesse item.

1.2.7.1. Catalisadores

Dentre os materiais mais tecnologicamente promissores em aplicações catalíticas em grande escala, como catalisadores e suportes para os mesmos, estão os HDL. Inicialmente dois fatores são extremamente atrativos na utilização de HDL em catálise. Primeiramente, as lamelas apresentam abundância de sítios básicos, tornando-os adequados como catalisadores heterogêneos básicos e, em segundo lugar, os metais presentes nas lamelas são distribuídos uniformemente, em nível atômico (Figura 8), possibilitando que estes possam desempenhar alta atividade catalítica e seletividade.⁷³

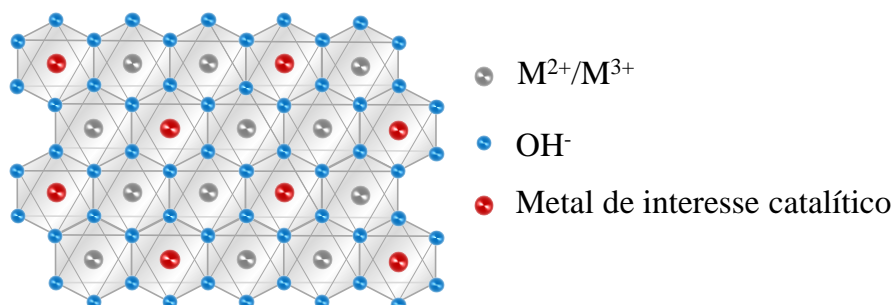


Figura 8: Vista superior da representação esquemática da lamela de um HDL mostrando a dispersão das partículas de interesse catalítico. Fonte: Fan e colaboradores⁷³

Além disso, o óxido misto formado após a decomposição térmica dos HDL (Figura 9) apresenta um melhoramento em propriedades importantes de interesse catalítico, como: área superficial, porosidade e efeito sinérgico entre os elementos, devido à interdispersão próxima. Também, em alguns casos, o “efeito memória” permite a regeneração da estrutura com a intercalação de espécies catalíticas, através do contato com uma solução contendo o ânion de interesse.^{50; 73}

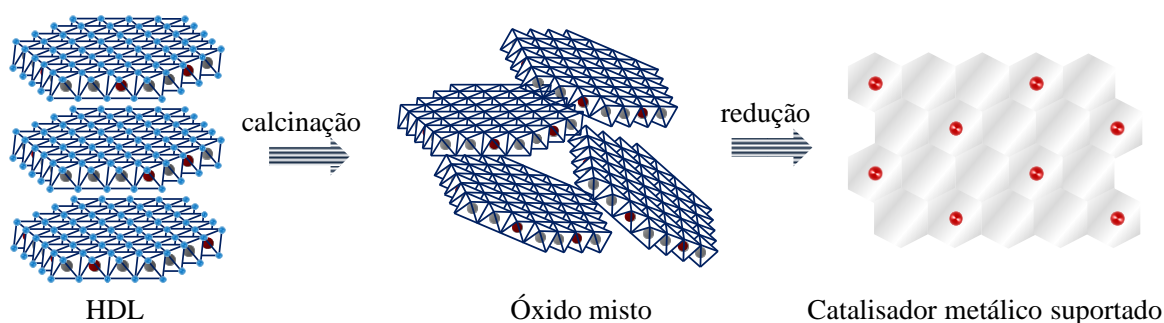


Figura 9: Representação esquemática dos materiais derivados da calcinação e redução de um HDL. Fonte: Fan e colaboradores⁷³

Após a obtenção dos HDL contendo as espécies desejadas, é feita a redução em condições adequadas, formando-se nanopartículas dos metais altamente dispersas na matriz do óxido misto (Figura 9) resultando em fortes interações metal-suporte, que previnem a sinterização/agregação das mesmas durante a reação e apresenta ampla vantagem sobre o método tradicional de impregnação via úmida.⁷³

1.2.7.2. Aplicações Biológicas e Mediciniais

Vários trabalhos mostram alta eficiência dos HDL em sistemas de liberação controlada de fármacos. O desenvolvimento desses sistemas é importante, uma vez que permite manter, por maior tempo, uma concentração do fármaco no organismo, aumenta a atividade terapêutica, diminui a frequência de administração e os efeitos colaterais.⁷⁴ Comparando-se a outros materiais estudados, os HDL apresentam a habilidade de troca aniônica, boa biocompatibilidade pelas variadas possibilidades de composição, estrutura mais estável e carregamento de grande quantidade de fármaco.⁷⁴ Além disso, podem ser incorporadas várias espécies de interesse, como medicamentos aniônicos orgânicos,⁷⁵ aminoácidos,⁷⁶ vitaminas,⁷⁷ DNA,⁷⁸ que apresentam liberação lenta e controlada.

1.2.7.3. Aplicações Ambientais

Em relação às aplicações ambientais, os HDL são materiais praticamente ideais na remoção de compostos tóxicos presentes em meio aquoso. São amplamente utilizados, com sucesso, na remoção de metais tóxicos, como selênio, arsênio,⁷⁹ crômio,⁸⁰ urânio⁸¹ e, também, metais pesados em efluentes contaminados.^{41; 82}

Os HDL e seus derivados também são utilizados na remoção de diversos poluentes orgânicos em meio aquoso, como pesticidas,⁸³ medicamentos,⁸⁴ corantes,^{63; 85} etc. Sua capacidade de adsorção está relacionada com a presença de sítios com cargas positivas em sua superfície, sendo também influenciada por propriedades como porosidade, área superficial específica. Além disso, quando HDL calcinados são utilizados, a capacidade de adsorção aumenta devido a possibilidade de ocupação de sítios internos por absorção (intercalação) e sítios externos por adsorção.

Auxilio e colaboradores,⁸⁶ estudaram a adsorção do corante *Acid Blue 9* em HDL de composição MgAl-CO₃ calcinados e não calcinados. A capacidade de adsorção do material calcinado foi muito maior comparada ao HDL de partida, atribuída à basicidade do óxido formado e ao aumento no valor de área e formação de poros. Foi verificado que quanto menor a razão Mg:Al, maiores são as taxas de remoção de corante. Também foi verificada a regeneração da estrutura do HDL pelo reaparecimento dos picos basais, porém com menor intensidade e maior alargamento. Apesar disso, não foi verificada a intercalação do corante nos experimentos de menor duração, ocorrendo apenas adsorção externa.

1.2.7.4. Aplicações na Agricultura

HDL podem ser usados como materiais para liberação de diversos ânions de interesse na agricultura, como nitrato, fosfato, herbicidas, etc., de forma lenta e prolongada, ajudando no desenvolvimento das plantas.⁸⁷ A interação entre a matriz e a espécie de interesse, geralmente resulta em um material com propriedades físico-químicas únicas, não encontradas nas espécies separadamente.

Alguns trabalhos mostram a utilização dos HDL para liberação lenta de alguns herbicidas, como o 2,4-D, MCPA e picloram.⁸³ Neste trabalho de Cardoso e colaboradores, os herbicidas foram incorporados aos HDL através de 3 metodologias: síntese direta por coprecipitação, síntese indireta por regeneração do precursor calcinado e síntese indireta por troca aniônica. A quantidade de herbicida na matriz foi

maior para o método de síntese direta, seguido por regeneração e troca aniônica, mas a velocidade de liberação não foi afetada pelo método, mostrando bons resultados de liberação em ambos os três casos.

1.2.7.5. Materiais de carbono micro e mesoporosos

Materiais de carbono são sintetizados a partir de várias compostos orgânicos, pela simples pirólise dos mesmos em atmosfera não oxidante. Esses materiais possuem geralmente uma alta área superficial específica, resistência mecânica e térmica, condutividade elétrica, etc., que os tornam interessantes para serem aplicados em catálise, eletrodos modificados, supercapacitores e processos de adsorção.⁸⁸

Geralmente, para controle de propriedades estruturais, vários moldes inorgânicos são usados e após carbonização são removidos via lavagem ácida, gerando uma réplica inversa do molde,⁸⁸ com melhoramento de área superficial, porosidade, etc. Dessa forma, materiais como os HDL têm sido usados como moldes externos, quando o composto fonte de carbono, é intercalado entre as lamelas do material,⁸⁹ e internos, quando o composto se encontra apenas adsorvido na superfície dos cristalitos.⁹⁰

A produção de materiais porosos de carbono é uma boa alternativa para tratamento dos resíduos sólidos obtidos após os experimentos de adsorção/sorção de contaminantes orgânicos por HDL, possibilitando seu reuso em outros processos.⁹⁰

1.2.7.6. Retardantes de chama e estabilizantes térmicos

Uma importante propriedade dos HDL é a sua alta estabilidade térmica, o que os tornam bons materiais retardantes de chama isentos de halogênios.⁹¹ Geralmente os HDL são aplicados em combinação com polímeros, aumentando a sua estabilidade térmica, controlando a formação de chama e suprimindo a formação de fumaça.⁹² Este último efeito é muito importante para essa aplicação, uma vez que a formação de fumaça tóxica é a maior responsável por mortes em acidentes com incêndio.⁹²

Alguns pesquisadores associam o aumento da estabilidade térmica dos polímeros à natureza da interface formada entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Outra hipótese é a possível ação do polímero como camada protetora, retardando a cristalização do subproduto e induzindo a formação de produtos de degradação incomuns.⁹²

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

2.1. Materiais e Métodos

2.1.1. Preparação dos HDL

O HDL de composição nominal $\text{Zn}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{CO}_3)_{0,12}\cdot\text{mH}_2\text{O}$, foi preparado pelo método de coprecipitação a pH constante, da seguinte maneira: uma solução contendo 54,0 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 18,0 mmol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, em 0,250 L de água, foi adicionada gota a gota, sob vigorosa agitação, a uma solução contendo 54,0 mmol de Na_2CO_3 em 1,00 L de H_2O . Durante a síntese, uma solução 2,00 mol·L⁻¹ de NaOH foi utilizada para manter constante o valor de pH em 8,00. Para isso, foi utilizado um titulador potenciométrico automático Quimis, modelo Q799D2. O esquema ilustrativo da síntese está mostrado na Figura 10.

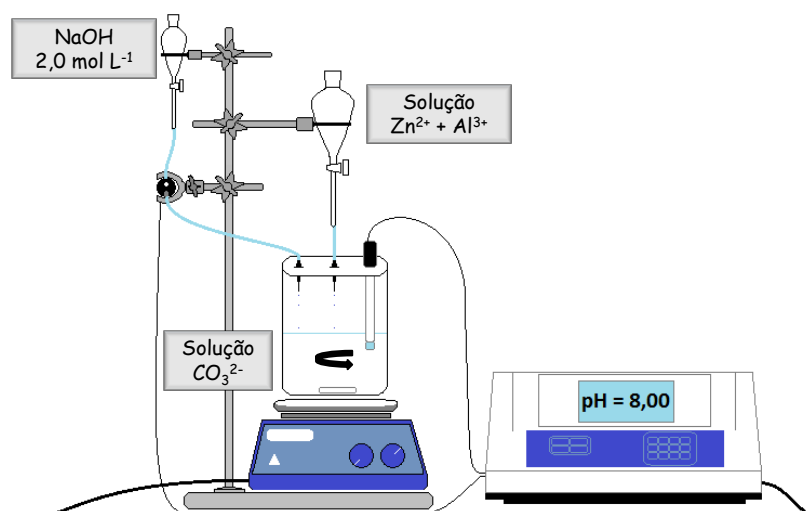


Figura 10: Esquema da montagem para síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: o autor.

Após a síntese, os sólidos em suspensão foram lavados por 5 ciclos de centrifugação e ressuspensão. Para todos os experimentos de síntese e pós-síntese foi utilizada água deionizada. O material resultante foi seco em dessecadores na presença de sílica gel e pressão reduzida e após secagem, foram macerados em almofariz buscando-se a obtenção grânulos mais uniformes.

2.1.2. Obtenção dos óxidos mistos

A partir da análise termogravimétrica, foi avaliada uma temperatura de calcinação adequada do HDL, visando obter o óxido misto dos metais componentes. A partir disso, foi feita a decomposição térmica em atmosfera de ar, e os materiais obtidos foram caracterizados e utilizados em experimentos de adsorção e fotodegradação.

Geralmente utilizam-se temperaturas na faixa de 400 a 550 °C para esse intuito, minimizando-se a formação de óxidos espinélio e a cristalização do óxido divalente. No presente trabalho foi utilizada a temperatura de 450 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e fluxo de ar de 50 cm³·min⁻¹. O óxido obtido foi denominado HDLc450.

2.1.3. Obtenção do nanocompósito óxido espinélio/óxido de zinco

Pelo tratamento térmico do HDL em temperaturas superiores, tipicamente 850 a 1000 °C, ocorre a formação de um nanocompósito com partículas de ZnAl₂O₄ dispersas em uma rede de partículas de ZnO,²⁹ dada a estequiometria inicial do HDL. Dessa forma, o HDL foi calcinado a 850 °C e o material obtido foi denominado HDLc850.

2.1.4. Obtenção do óxido espinélio

O nanocompósito obtido pela calcinação do HDL a 850 °C foi tratado em presença de uma solução de NaOH 6 mol·L⁻¹ a 60 °C durante 48 h para dissolução da fase não estequiométrica (ZnO). Em seguida, o material foi lavado com água deionizada por 10 ciclos de centrifugação, descarte do sobrenadante e lavagem, isolando-se o óxido espinélio. Esse material foi denominado ESP e após as diferentes caracterizações, foi empregado no estudo de fotodegradação.

2.1.5. Estudos de adsorção

Para os estudos de adsorção foi utilizado o azocorante aniônico *Acid Blue* 113 (Luganil[®] Azul escuro NB) fornecido pela BASF (Porto Alegre-RG, Brasil). Foram preparadas soluções estoque do corante e em seguida, feitas diluições desta para as concentrações necessárias. O corante foi usado como recebido, sem purificação prévia. Na Tabela 4 estão listadas algumas características físico-químicas e toxicológicas do azocorante *Acid Blue* 113 (AB), juntamente com a estrutura representativa (Figura 11).

Tabela 4: Características físico-químicas e toxicológicas do azocorante AB.
Fonte: adaptado de Gupta e colaboradores.¹⁴

Nome comum:	<i>Acid Blue 113</i>
Nome IUPAC:	8-anilino-5-[[4-(3-sulfonatofenil)azo-1-naftil]azo]naftaleno-1-sulfonato dissódico
Classificação:	Azocorante ácido
Uso:	tingimento de lã, nylon e tecido de seda, couro, coloração biológica e de papel
Solubilidade:	muito solúvel em água: 40 g·L ⁻¹
Fórmula molecular:	C ₃₂ H ₂₁ N ₅ Na ₂ O ₆ S ₂
Massa molar:	681,65 g·mol ⁻¹
Ecotoxicidade:	Peixes CL50 - <i>Pimephales promelas</i> – 4 mg·L ⁻¹ – 96 h

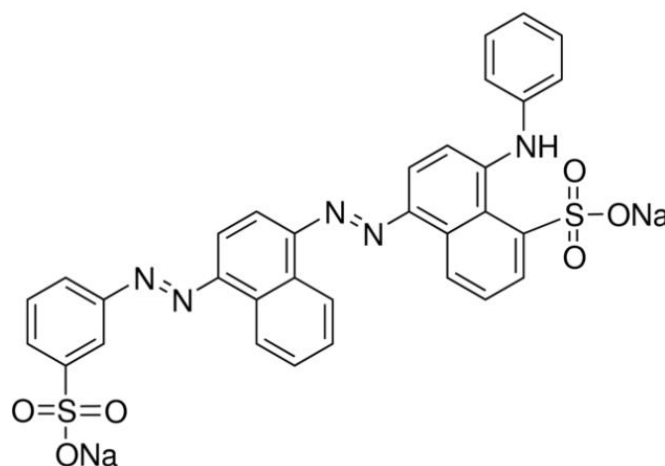


Figura 11: Representação estrutural do azocorante AB. Fonte: o autor.

O corante é classificado como azocorante ácido, pela presença do grupo cromóforo -N=N- (grupo azo) em sua estrutura. Os corantes pertencentes a essa classe são atualmente os mais produzidos mundialmente, com cerca de 60-70 % da totalidade. Além disso, geralmente em sua estrutura existem grupos auxocromos, tais como os grupos sulfonatos, que os tornam muito solúveis em água, gerando preocupações quanto à geração de efluentes contaminados.

2.1.5.1. Efeito do tempo de contato na adsorção (cinética de adsorção)

Suspensões foram preparadas pela adição de 10 mg de HDL ou HDLc450 em 20 mL de soluções de diferentes concentrações do corante (100 a 1600 mg·L⁻¹). As

suspensões foram colocadas em banho termostaticado (25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C), sob agitação a 4 rpm, tomando-se alíquotas durante diferentes intervalos de tempo (0 a 420 min).

A quantidade do corante adsorvido (q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) foi calculada conforme a Equação 1:

$$q_e = V \cdot \frac{(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

onde C_o é a concentração inicial do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e é a concentração final do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V é o volume da solução do corante (L) e m é a massa de HDL ou HDLc450 (g).

2.1.5.2. Modelos Cinéticos

Para examinar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e tipo de interação adsorvente/adsorbato, vários modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais. Dentre os modelos mais comumente aplicados no estudo cinético dos processos adsorptivos para interfaces sólido/líquido estão os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 2), pseudo-segunda ordem (equação 3) e difusão intrapartícula (equação 4). Assim, o coeficiente angular de cada equação cinética aplicada aos dados experimentais, foi usado para interpretar o mecanismo de adsorção do corante na fase sólida.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4)$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) de corante por unidade em massa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de primeira-ordem e de segunda-ordem, respectivamente; k_D é a constante que representa a taxa de difusão intrapartícula e C é uma constante, que fornece informações sobre a espessura da camada limite.

A validade destes modelos pode ser testada a partir da linearidade dos gráficos associados a cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudo-primeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula, respectivamente. A avaliação quantitativa requer que os coeficientes de correlação (R^2) sejam comparados.

2.1.5.3. Isotermas de adsorção

O ponto analisado no tempo de 420 min para cada temperatura foi tomado como concentração de equilíbrio por não apresentar diferença significativa com o ponto anterior, e utilizado na construção das isotermas de adsorção.

Para interpretar os dados de adsorção, vários modelos teóricos são utilizados, sendo a forma mais simples de interpretação e comparação, as isotermas que relacionam quantidade adsorvida e as concentrações de equilíbrio do adsorbato. Nesta dissertação, os dados experimentais obtidos foram analisados segundo os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

O modelo da Isoterma de Langmuir é descrito pela equação 5:

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e k_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. A equação de Langmuir pode ser rearranjada e colocada na sua forma linear (equação 6) que é a mais adequada para a determinação da capacidade máxima de adsorção (q_{max}):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (6)$$

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, consequentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente.

O modelo da Isoterma de Freundlich (equação 7) que é conhecido ser satisfatório para baixas concentrações do adsorbato é expresso pela equação:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por grama do sorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_F e n são constantes de Freundlich que relatam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente. A equação 7 também pode ser linearizada para a forma logarítmica (equação 8) que permite a determinação das constantes de Freundlich:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log k_F \quad (8)$$

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada.

2.1.5.4. Estudo do efeito da temperatura na adsorção

Para obter os parâmetros termodinâmicos da adsorção, ΔH , ΔS e ΔG , foram utilizadas as equações 9 e 10 (Equação de Van't Hoff).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_{ad} \quad (9)$$

$$\ln k_{ad} = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (10)$$

onde k_{ad} é a constante de Langmuir (k_L , $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), obtida em cada isoterma de adsorção multiplicada pela densidade da água ($10^6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e R é a constante universal dos gases com o valor de $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁹³

2.1.6. Fotodegradação de corante em solução

Os testes de fotodegradação foram feitos utilizando-se o corante Rhodamina B (RhB). A escolha do corante foi baseada nos diversos estudos na literatura, considerado como um corante modelo em fotodegradação, apresentando maior dificuldade de degradação que o corante azul de metileno. Abaixo, estão listadas algumas características físico-químicas e toxicológicas do corante (Tabela 5), juntamente com sua estrutura representativa (Figura 12).

A eficiência de fotodegradação foi testada com volumes de 20 mL de soluções aquosas do corante RhB em béqueres de 50mL. As soluções nas concentrações de 5 e 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram adicionados de 20 mg dos materiais fotocatalisadores, sob agitação magnética constante a 400 rpm, reservando-se um béquer somente com o corante

(branco). As soluções foram agitadas no escuro por 60 min., para adsorção do corante no catalisador. Como fonte de irradiação UV, foi utilizada uma lâmpada de 15 W ($\lambda = 254$ nm, Osram G13), mantida a 6 cm do meio reacional. A intensidade média da luz incidida sobre a superfície da solução foi de $6,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabela 5: Características físico-químicas e toxicológicas do corante RhB.

Fonte: o autor.

Nome comum:	Rhodamina B
Nome IUPAC:	9-(2-Carboxyphenyl)-3,6-bis(diethylamino)xanthylium chloride
Classificação:	Corante básico
Uso:	coloração citológica, tingimento de papel, madeira e derivados de celulose.
Solubilidade:	solúvel em água: $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
Fórmula molecular:	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$
Massa molar:	$479,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ecotoxicidade:	Peixes CL50 - <i>Cyprinodon variegatus</i> – $83,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ – 96 h
	CL50 - <i>Lepomis macrochirus</i> – $379 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ – 96 h
	CL50 - <i>Oncorhynchus mykiss</i> – $217 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ – 96 h
	CL50 - <i>Pimephales promelas</i> – $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ – 96 h

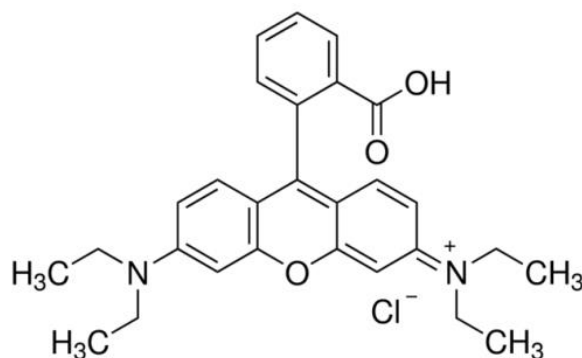


Figura 12: Representação estrutural do corante RhB. Fonte: o autor.

A atividade fotocatalítica foi avaliada pela retirada de alíquotas em tempo programado, medindo-se a absorvância no comprimento máximo de absorção do corante RhB, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis. A Figura 13 mostra a montagem do experimento para realização dos testes de atividade fotocatalítica.



Figura 13: Montagem do experimento de fotodegradação de corante. Fonte: o autor.

2.1.7. Medida da concentração dos corantes por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis

A concentração dos corantes na solução sobrenadante foi determinada por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, usando um Espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 (Agilent). Na construção das curvas de calibração, foram medidas as absorbâncias nos comprimentos máximos de absorção de cada corante em função das concentrações das soluções, fornecendo boa correlação linear dos pontos obtidos para ambos os casos (Figura 14 e Figura 15).

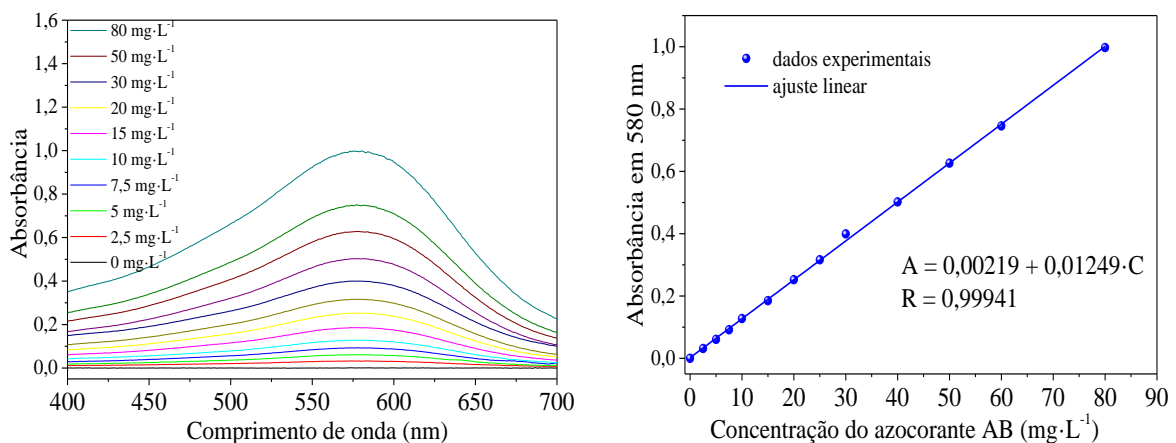


Figura 14: Espectros na região do visível para o azocorante AB em diferentes concentrações e curva de calibração obtida. Fonte: o autor.

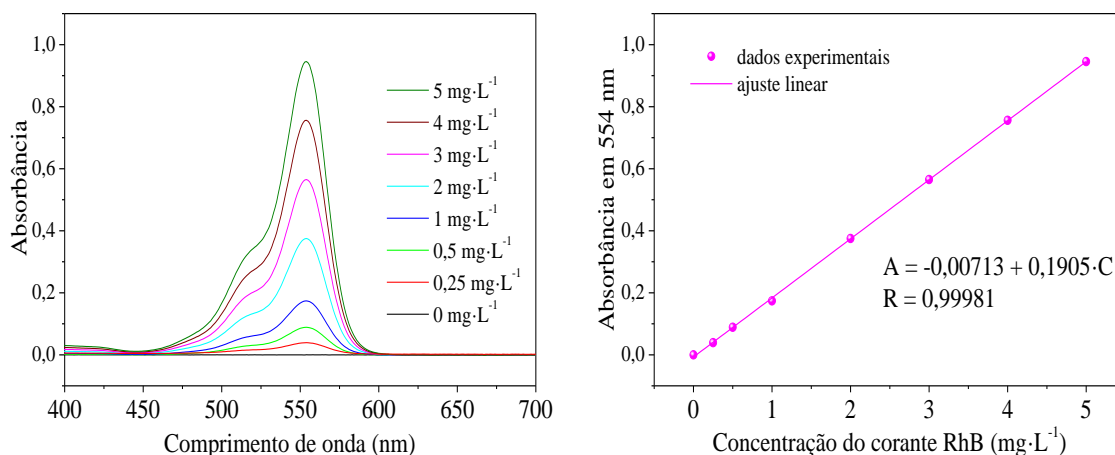


Figura 15: Espectros na região do visível para o corante RhB em diferentes concentrações e curva de calibração obtida. Fonte: o autor.

2.1.8. Caracterização dos sólidos

Os sólidos foram caracterizados por um conjunto de técnicas, agrupadas nos subitens a seguir:

2.1.8.1. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX das amostras em forma de pó foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K_{α1} com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e um passo de $0,02 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$.

2.1.8.2. Termogravimetria (TG)

As curvas de termogravimetria (TG) foram obtidas sob atmosfera de oxigênio com fluxo de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments). As transformações térmicas foram monitoradas entre a temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.8.3. Espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS)

A aquisição de dados por WAXS foi feita na linha de luz SAXS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). As medidas foram realizadas com um feixe de raios X monocromático ($\lambda = 1,55 \text{ \AA}$), um detector bidimensional (Pilatus 300k) localizado a $238,94 \text{ mm}$ da amostra que registra a intensidade do espalhamento $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q . O espaçamento basal dos HDL foi calculado pela equação $d_{00\ell} = 2\pi/q_{00\ell}$, onde $q_{00\ell}$ é o vetor de espalhamento correspondente à posição do pico 00ℓ .

Para monitorar os picos relativos ao empilhamento das lamelas do HDL durante a decomposição térmica, para obtenção dos óxidos mistos, a amostra foi colocada em capilares de quartzo e os dados foram coletados *in situ* durante o aquecimento desde a temperatura ambiente até 450 °C com taxa de 10 °C·min⁻¹ usando uma célula LINKAM THMS600.

Experimentos de regeneração foram também acompanhados por WAXS, adicionando-se gotas de água ou solução aniônica às amostras previamente calcinadas. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e acompanhadas as transformações durante 1 h de reação.

2.1.8.4. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma poderosa ferramenta que fornece informações detalhadas sobre a ordem local de um átomo absorvedor selecionado (zinco, neste caso) como também sobre sua estrutura eletrônica. O uso da técnica de *Quick-XAS* (onde o termo “*Quick*” se refere à alta resolução temporal na coleta de espectros) permite a caracterização com alta resolução das transformações sofridas pelo átomo absorvedor sob um processo reacional. No presente trabalho, a caracterização por *Quick-XAS* durante a decomposição térmica e regeneração do HDL foi conduzida na linha de luz ROCK (*Rocking Optics for Chemical Kinetics*) no Síncrotron SOLEIL (Saint-Aubin, França).

Os espectros de *Quick-XAS* foram coletados na borda K do Zn (9659 eV) com uma frequência de oscilação de 2 Hz do monocromador de Si(111) do tipo *channel cut* levando à obtenção de dois espectros a cada 0,5 s.⁹⁴ As amostras foram colocadas em um forno porta-amostras⁹⁵ elevando-se a temperatura até 450 °C (com uma taxa de 10 °C·min⁻¹). As transformações da ordem local durante o aquecimento foram monitoradas por *Quick-XAS*. Após isso, as amostras calcinadas foram resfriadas até a temperatura ambiente e colocadas em contato com água ou solução aniônica para acompanhar as transformações químicas durante o processo de regeneração do HDL.

A análise e normalização dos espectros obtidos por *Quick-XAS* foram feitas através do programa Athena.⁹⁶ Inicialmente, determinou-se o valor de E_0 , pelo máximo da derivada de um espectro de zinco metálico, alinhando-se os demais espectros pela referência. A normalização foi feita subtraindo-se a pré-borda e a absorção atômica, permitindo que os espectros não dependam do fluxo de fótons antes e depois da

amostra. Após isso, foi analisada a estrutura na proximidade da borda de absorção dos raios X (*Quick-XANES*), através de três etapas: (i) caracterização do ambiente químico do HDL; (ii) identificação das espécies formadas e caracterização de seu ambiente químico; e (iii) quantificação das espécies formadas em função da temperatura, durante o tratamento térmico, ou em função do tempo de reação, durante a regeneração da estrutura HDL.

2.1.8.5. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A morfologia dos materiais produzidos foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio de varredura FEG-MEV (JEOL 7500F). As amostras foram suportadas sobre fita adesiva dupla face condutora e recoberta com um filme fino de ouro.

2.1.8.6. *Isotermas de fisissorção de Nitrogênio*

A determinação da área superficial específica e porosidade das amostras, foi feita por adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, em um analisador de isotermas de adsorção de gases, ASAP 2010 (Micromeritics), que permite avaliar a textura de sólidos micro e mesoporosos, e fornece valores de área de superfície. Para isso, foi realizada uma degaseificação da amostra sob vácuo a 150 °C por 12 h.

2.1.8.7. *Espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de Reflectância Total Atenuada (FTIR/ATR)*

As análises de FTIR/ATR foram efetuadas em um Espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 70 e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

2.1.8.8. *Espectrofotometria no UV-Vis com acessório de Reflectância Difusa (UV-Vis/DRS)*

As análises de UV-Vis/DRS foram efetuadas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 600 (Agilent) com acessório de reflectância difusa. Os espectros foram coletados em modo de absorbância na região de comprimentos de onda entre 800 a 200 nm. Como branco, foi utilizado o óxido de magnésio.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1. Caracterizações dos materiais sintetizados

3.1.1. Estrutura cristalina

O método desenvolvido por Rietveld,⁹⁷ para refinamento de estruturas cristalinas, permite obter valores refinados de cela unitária, estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Para o refinamento foi utilizado o programa GSAS,⁹⁸ com a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings. O ajuste da radiação de fundo foi feito pelo polinômio de Chebyshev. Foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial, assimetria do perfil, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação. No refinamento dos dados obtidos pelo método de Rietveld foi utilizada a estrutura de um HDL de composição MgAl-CO_3 (COD 9009272, grupo espacial R-3m, $a = 3,054 \text{ \AA}$ e $c = 22,81 \text{ \AA}$) como modelo para o refinamento.

A Figura 16 mostra o difratograma de raios X para o HDL $\text{Zn}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{CO}_3)_{0,12}\cdot\text{mH}_2\text{O}$. É possível notar a presença de picos basais (00 ℓ), (003), (006) e (009) relacionados com o plano de empilhamento das lamelas, característicos da formação de HDL. O espaçamento basal calculado através da equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\cdot\text{sen } \theta$), utilizando os valores de θ dos picos (003) e (006) foi de $7,54 \text{ \AA}$, valor que é coincidente com a intercalação de íons carbonato nas lamelas do hidróxido duplo.

O refinamento forneceu um bom ajuste do perfil, com os seguintes índices: $R_{\text{wp}} = 8,30 \%$; $\chi^2 = 8,27$ e $R_{\text{F}}^2 = 5,14 \%$, que são parâmetros da qualidade do refinamento. O R_{wp} é utilizado para informar se o refinamento está melhorando a cada ciclo, até convergir, onde alcança seu valor mínimo. O χ^2 (*chi-quadrado*) é um parâmetro de avaliação entre o resultado de um experimento e a distribuição esperada, sendo também chamado de “*goodness of fit*” e deve estar próximo de 1 ao final do refinamento. O R_{F} é um índice que relaciona a qualidade do modelo estrutural refinado, relacionado, portanto com a estrutura cristalina.

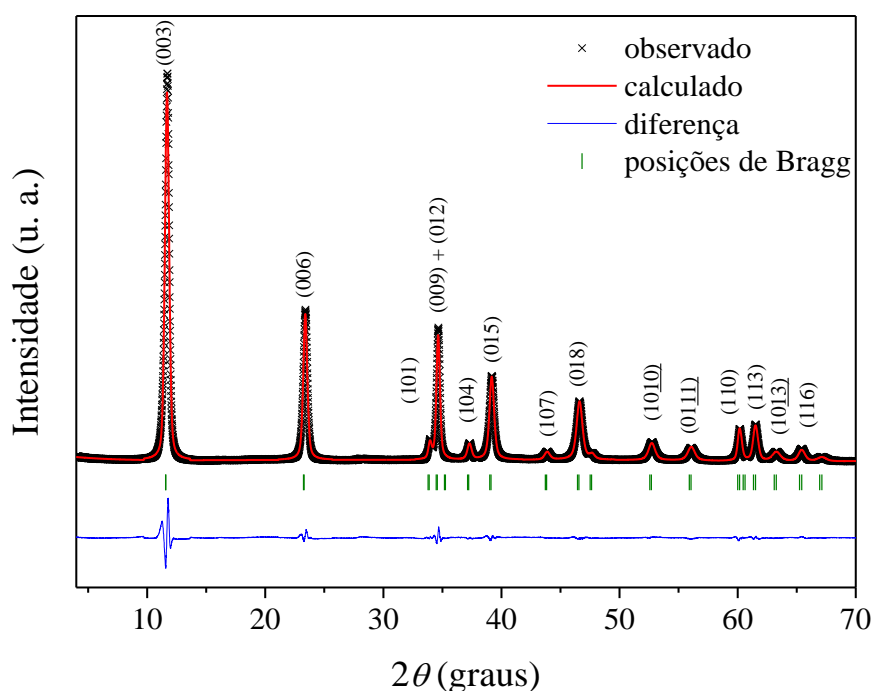


Figura 16: Refinamento de Rietveld para o difratograma de raios X do HDL.
 Fonte: o autor

A partir dos dados refinados, foi possível calcular alguns parâmetros de rede do HDL (Tabela 6) e também a estrutura cristalina representativa (Figura 17). O parâmetro de rede “a” fornece a distância entre os cátions M^{2+} e M^{3+} nas lamelas, enquanto o parâmetro “c” no caso do grupo espacial R-3m (sistema cristalino romboédrico), é igual ao triplo do espaçamento basal. Também foram calculados o tamanho de cristalito (D, Å) e a microdeformação ao longo do eixo c (ϵ , Å), mostrando que o HDL formado possui tamanho de cristalito com dimensões nanométricas e uma pequena deformação.

Tabela 6: Parâmetros calculados para a estrutura do HDL. Fonte: o autor.

Grupo espacial	Parâmetros				
	a (Å)	c (Å)	$d_{(003)}$ (Å)	D (Å)	ϵ (Å)
R-3m	3,08	22,62	7,54	226,4	0,001

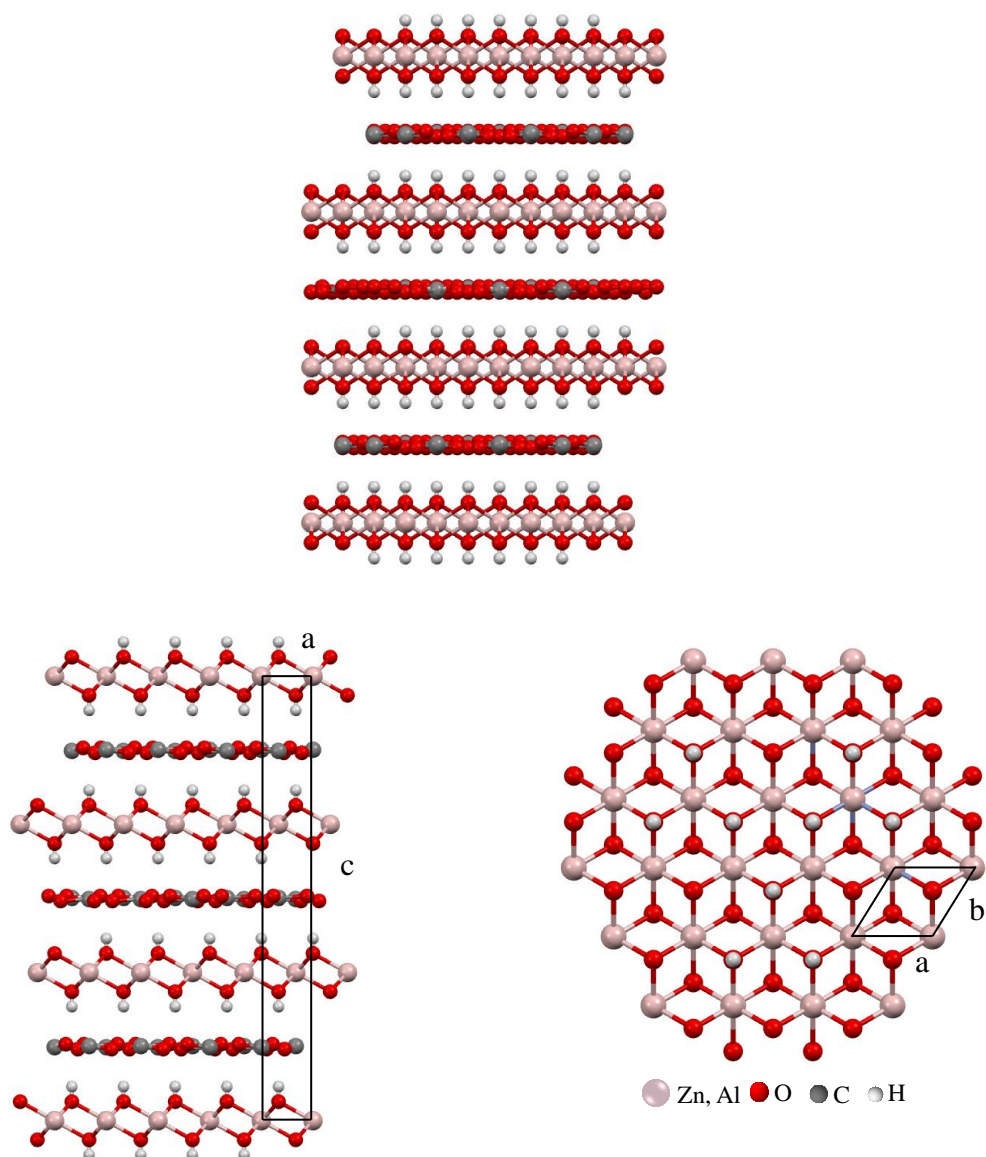


Figura 17: Estrutura obtida pelo refinamento do HDL pelo método de Rietveld.
 Fonte: o autor

3.1.2. Decomposição térmica do HDL

Em paralelo com a análise termogravimétrica, foi feito um acompanhamento *in situ* das transformações da ordem a longo alcance por WAXS, adquirindo-se espectros com resolução temporal durante o aquecimento da amostra. Na região de difração estudada, são observados os picos basais (003) e (006), relacionados com o empilhamento das lamelas, típico da estrutura dos HDL.

A Figura 18 mostra a evolução do perfil dos picos basais com a temperatura, evidenciando mudanças na estrutura do material com o aquecimento. É observada uma progressiva diminuição na intensidade dos picos basais, que culmina no colapso da

estrutura lamelar, com o desaparecimento dos mesmos. Além disso pode-se observar um deslocamento na posição dos picos basais para maiores valores de q , variando-se a distância interlamelar, associado à remoção de água e decomposição parcial dos ânions carbonato.

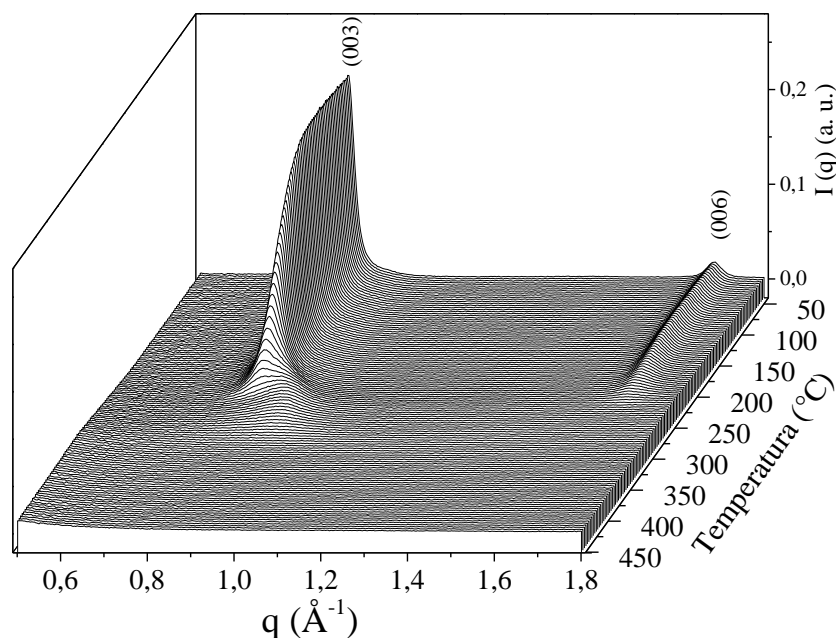


Figura 18: Evolução dos espectros de WAXS do HDL com a temperatura, durante o aquecimento. Fonte: o autor.

Pela mudança na posição dos picos foi possível calcular a variação da distância interlamelar em cada temperatura apresentada juntamente com as curvas de análise termogravimétrica (TG e dTG) na Figura 19. A curva de análise termogravimétrica apresenta três etapas de decomposição térmica. A primeira ocorre entre 50 e ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, pela perda de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície dos cristalitos, que não causa significativas mudanças no valor de espaçamento basal, permanecendo próximo a 7,55 \AA . A segunda etapa vai de 150 até ~ 210 $^{\circ}\text{C}$, com uma pequena diminuição do espaçamento basal de 7,55 para 7,48 \AA , devido à saída de água intercalada entre as lamelas. Na terceira região, sobreposta à segunda, ocorre a decomposição parcial do ânion intercalado, ocasionando o colapso da estrutura lamelar juntamente com a desidroxilação das lamelas e formação do óxido misto. Nesta região ocorre uma diminuição acentuada do espaçamento basal, até o desaparecimento total da estrutura lamelar. Verifica-se também uma quarta etapa de decomposição entre 520 e 650 $^{\circ}\text{C}$, atribuída à decomposição do carbonato remanescente.

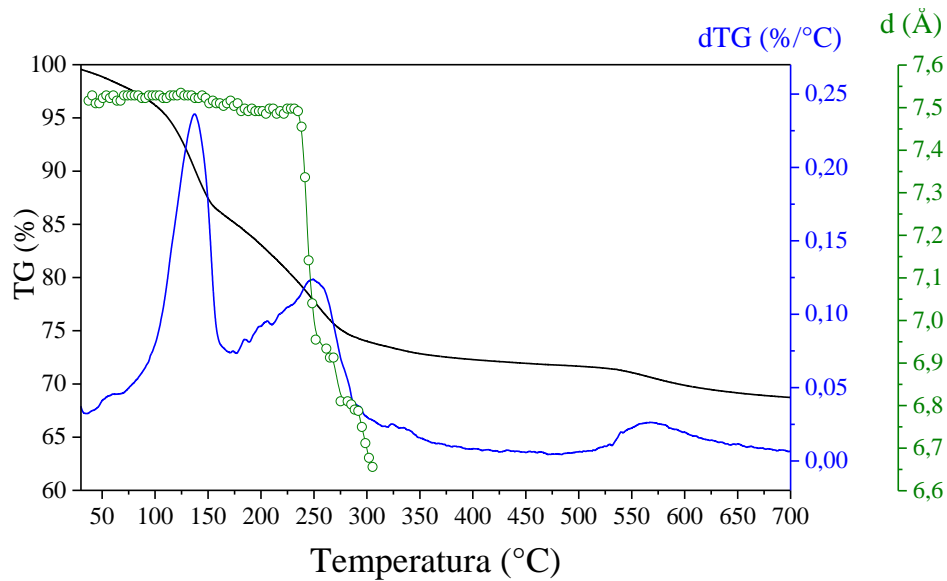


Figura 19: Análise termogravimétrica juntamente com a variação da distância interlamelar do HDL calculada por WAXS. Fonte: o autor.

Também foi avaliada a evolução da ordem local durante o aquecimento desde a temperatura ambiente até 450 °C, por *Quick-XAS* na borda de absorção K do Zn. A Figura 20 mostra a evolução dos espectros de *Quick-XANES* (estrutura na proximidade da borda de absorção dos raios X) em função da temperatura. É observada uma invariância na posição da borda de absorção, o que significa que o Zn permanece divalente durante todo o tratamento térmico, porém observa-se uma mudança na forma e intensidade da mesma, devido à mudança na coordenação do zinco na estrutura do material. Inicialmente, na estrutura do HDL, os íons Zn^{2+} apresentam coordenação octaédrica, hexacoordenados com hidroxilas e ao final da calcinação, apresentam coordenação tetraédrica, formando-se nanopartículas de ZnO e Al_2O_3 .³⁴

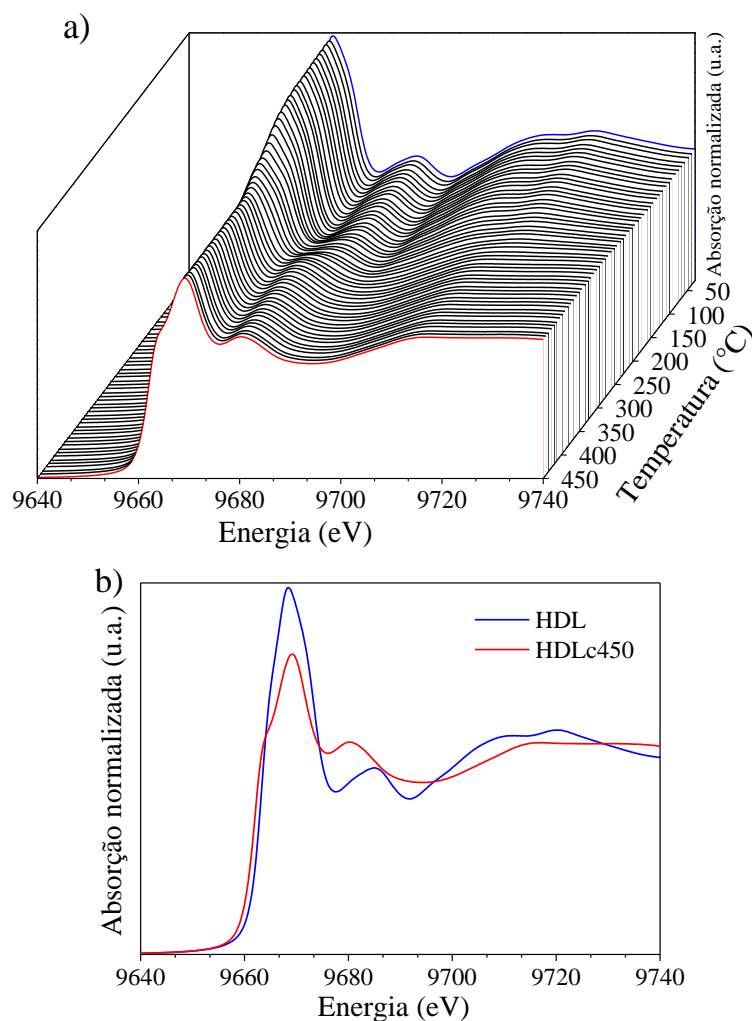


Figura 20: Espectros *Quick-XANES*: a) durante a decomposição térmica do HDL e b) comparação do primeiro espectro (HDL) e do último (HDLc450). Fonte: o autor.

Pelo tratamento de todos os espectros normalizados pelo método de análise das componentes principais (PCA),⁹⁹ foram determinadas as componentes relevantes formadas durante a decomposição térmica do HDL (Apêndice A). Dessa forma foi observado que as transformações das espécies de Zn ocorrem através de 3 principais componentes, identificadas como HDL de partida, HDL desidratado e óxido de zinco nanoparticulado, pela comparação com vários espectros de referências e com alguns resultados da literatura.³⁴ Era esperada a presença de uma quarta componente, relacionada com a formação de pré-núcleos de fase espinélio, observadas no trabalho de Carvalho e colaboradores em um HDL de Zn-Al intercalado com Cl⁻,³⁴ mas, pelas análises estatísticas aplicadas, essa fase metaestável não foi observada na faixa de temperatura estudada.

Após esse tratamento inicial, foi feita uma análise dos espectros *Quick-XANES* juntamente com as componentes identificadas, utilizando o método de Resolução

Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS) através da ferramenta als2004 no programa Matlab[®].¹⁰⁰ A Figura 21 mostra as componentes utilizadas na análise juntamente com os espectros de WAXS correspondentes à fase HDL, HDL desidratado e HDLc450.

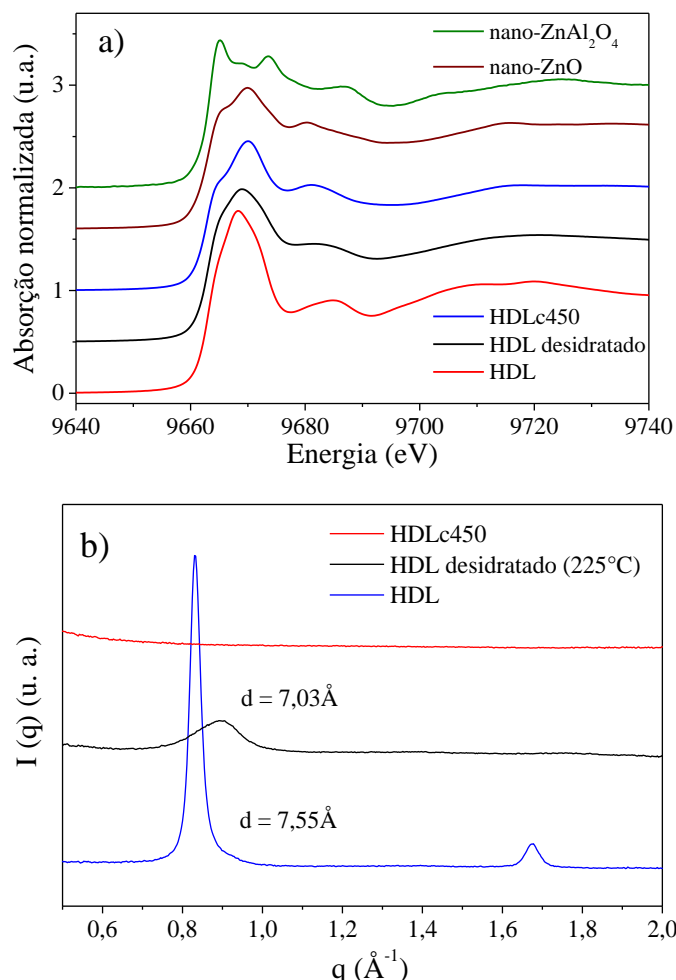


Figura 21: Componentes identificadas na decomposição térmica do HDL: (a) espectros *Quick*-XANES na borda K de absorção do Zn, juntamente com as referências nano-ZnO e nano-ZnAl₂O₄, como componentes esperadas e (b) espectros de WAXS da amostra inicial, desidratada a 225 °C e calcinada a 450 °C (HDLc450). Fonte: o autor.

Dessa forma, cada espectro foi descrito como uma combinação linear das componentes identificadas, fornecendo na Figura 22 a evolução da porcentagem das espécies de zinco durante a decomposição térmica do HDL. As etapas de decomposição térmica do HDL passam por um intermediário desidratado, formado acima de 100 °C, com uma máxima concentração em cerca de 225 °C. O material desidratado apresenta uma estrutura lamelar, porém com baixa cristalinidade, que vai sendo perdida até o colapso da estrutura, dando lugar à formação de nanopartículas de óxido de zinco, observadas acima de 200 °C e atingindo 100 % da composição entre 350 e 450 °C.

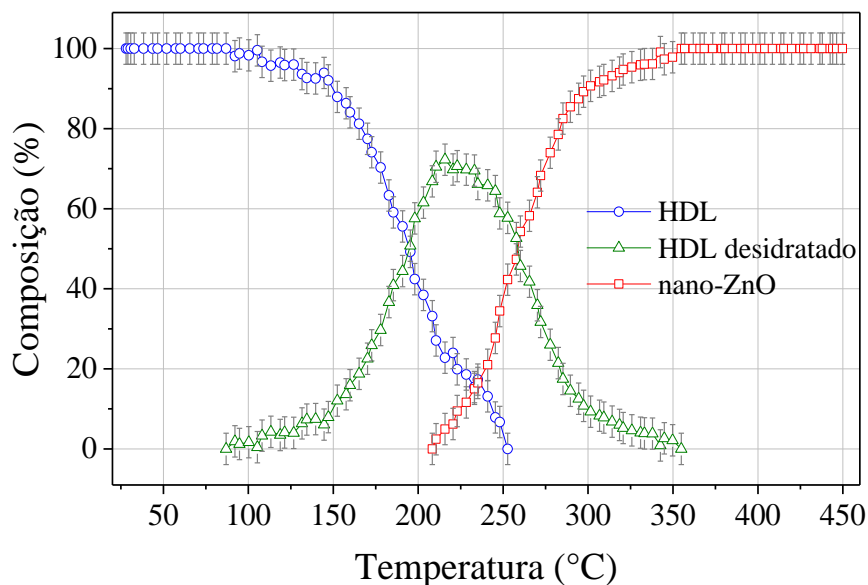


Figura 22: Composição das espécies de zinco determinada por XAS durante a decomposição térmica do HDL. Fonte: o autor.

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X para os materiais: HDL e HDLc450. Para o HDLc450 é verificada a ocorrência do colapso da estrutura lamelar com o desaparecimento dos picos basais 00 l e formação de nanopartículas de óxido de zinco e óxido de alumínio amorfo. Também foi feito o refinamento do HDLc450 pelo método de Rietveld, utilizando a estrutura de um óxido de zinco (COD 2300450, grupo espacial $P6_3mc$, $a = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$) como modelo para o refinamento. O refinamento forneceu um bom ajuste de perfil (Figura 24), com os seguintes índices de qualidade: $R_{wp} = 5,57 \%$; $\chi^2 = 2,54$ e $R_F^2 = 2,02 \%$.

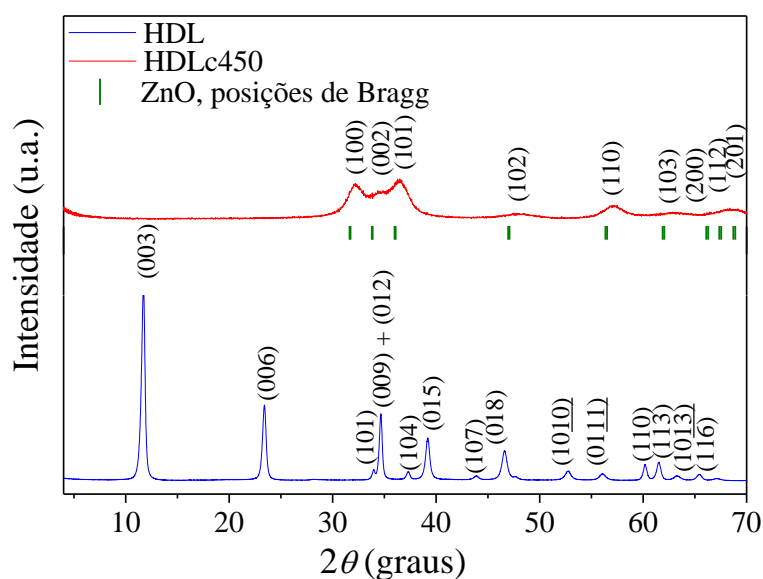


Figura 23: Difratogramas de raios X dos materiais HDL e HDLc450. Fonte: o autor.

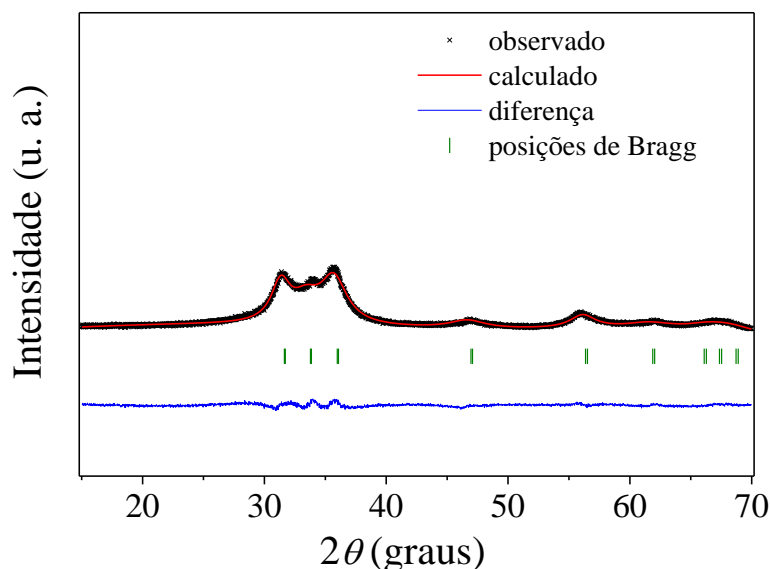


Figura 24: Refinamento de Rietveld para o difratograma de raios X do HDLc450.
Fonte: o autor

Os parâmetros de rede calculados são apresentados na Tabela 7, onde pode-se notar a formação de nanopartículas de óxido de zinco com dimensões nanométricas de aproximadamente 6,3 nm.

Tabela 7: Parâmetros calculados para a estrutura do HDLc450. Fonte: o autor.

Grupo	Parâmetros			
	a (Å)	c (Å)	D (Å)	ϵ (Å)
P6 ₃ mc	3,26	5,31	62,7	0,03

3.1.3. Textura e morfologia dos materiais

As imagens representativas da morfologia dos materiais feitas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 25. É possível notar na Figura 25a a formação de HDL com plaquetas de espessura média em torno de 30 nm, resultado consistente com o tamanho de cristalito calculado. Estas plaquetas formam agregados com morfologia conhecida como “rosa de areia”, comum para esse tipo de material. Após calcinação (Figura 25b) nota-se pouca uniformidade de partículas com a formação de agregados de plaquetas de menores tamanhos e espessuras.

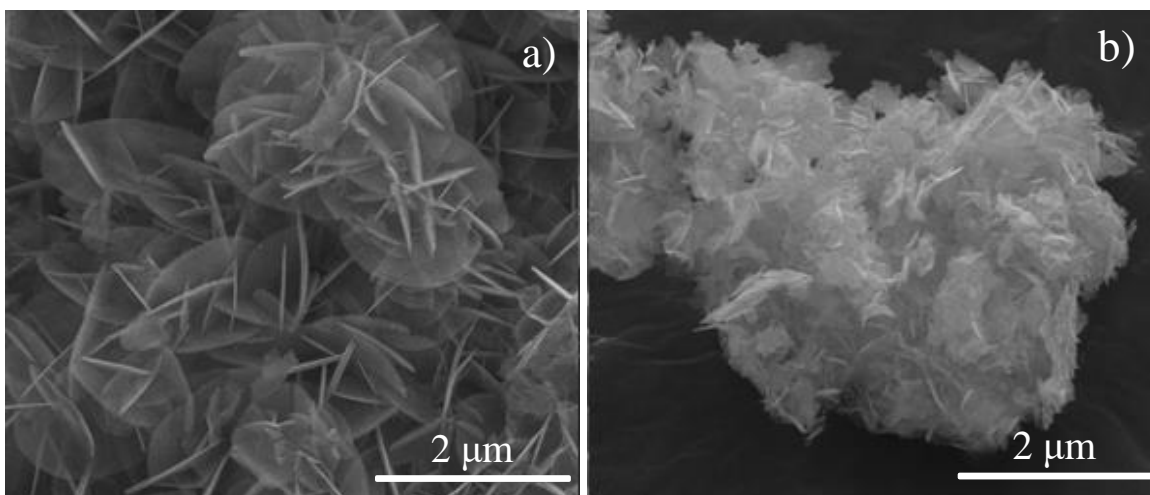


Figura 25: Imagens representativas obtidas por MEV para (a) HDL e (b) HDLc450. Fonte: o autor.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), na Figura 26, mostrou que a razão entre os cátions Zn:Al, na estrutura do HDL é de $\sim 2,85$, onde as intensidades relativas das bandas observadas para cada elemento é proporcional à sua quantidade na amostra. Dessa forma, o valor da variável x na fórmula do HDL ($\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) é $\sim 0,26$. Além disso, a análise termogravimétrica possibilitou inferir a quantidade de água na estrutura cristalina do HDL, considerando a região entre (150 e 210 °C) puramente como água de hidratação. Assim, uma fórmula aproximada da composição química do material é $\text{Zn}_{0,74}\text{Al}_{0,26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,13} \cdot 0,81\text{H}_2\text{O}$.

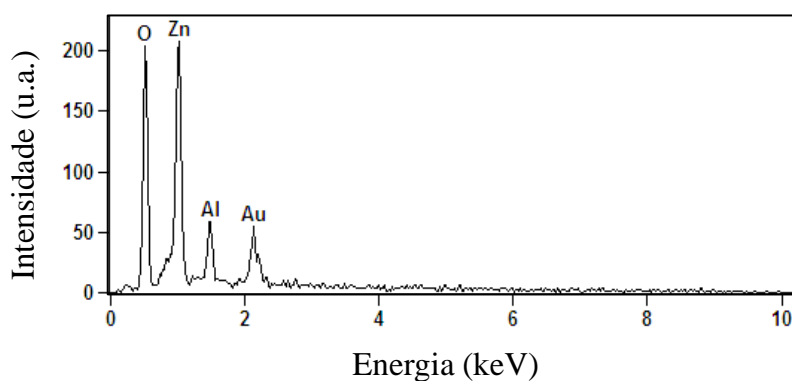


Figura 26: Análise elementar através de EDS para o HDL. Fonte: o autor.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras antes e após a calcinação são mostradas na Figura 27. De acordo com a classificação pela IUPAC,¹⁰¹ a ausência de um patamar na região de pressão relativa próxima de 1 é típica de isotermas de adsorção do tipo II, característica de materiais macroporosos (tamanho de poros superior a 100 nm). Por outro lado, a existência da histerese entre as isotermas de

adsorção e dessorção, do tipo H3, evidencia a coexistência mesoporosos com poros irregulares em forma de fendas. A análise da porosidade dos materiais apresentou uma ampla faixa de distribuição de tamanhos, mas com um grande aumento em quantidade após calcinação. Isso era esperado, devido à saída de água e carbonato da estrutura, dando lugar à formação de poros.

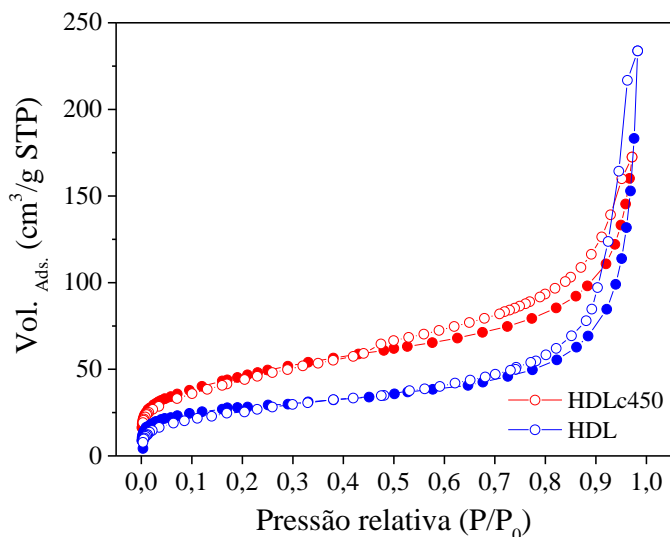


Figura 27: Isoterma de adsorção de N₂ para os materiais HDL e HDLc450.

Fonte: o autor.

A Tabela 8 apresenta os dados relativos às propriedades texturais dos materiais para efeito de comparação. A mesoporosidade destes materiais os torna apropriados para processos de adsorção de espécies com dimensões de 5 a 20 Å, e ainda com área e quantidade suficiente para uma adequada interação com o adsorbato.⁸⁶

Tabela 8: Propriedades texturais experimentais para as amostras. Fonte: o autor.

Material	Área superficial ^a (m ² ·g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros ^b (Å)	Volume de poros ^c (cm ³ ·g ⁻¹)
HDL	74	177	0,327
HDLc450	169	54	0,227

^a método BET; ^b 4V/S; ^c método BJH

3.2. Regeneração da estrutura HDL

Para verificar a mudança na estrutura do material durante a regeneração da estrutura lamelar em diferentes meios, alguns estudos foram conduzidos por *Quick-XAS*

e WAXS, colocando-se o material calcinado em contato com água ou solução aquosa aniônica e coletando-se espectros. A Figura 28 apresenta a evolução dos espectros *Quick-XANES* em função do tempo de contato com água. Pode-se verificar que durante os primeiros minutos do experimento, ocorre a mudança na forma e intensidade da borda de absorção, pela transformação do ambiente químico dos íons Zn^{2+} de tetraédrico (ZnO) para octaédrico hexacoordenado por hidroxilas (HDL).³⁴

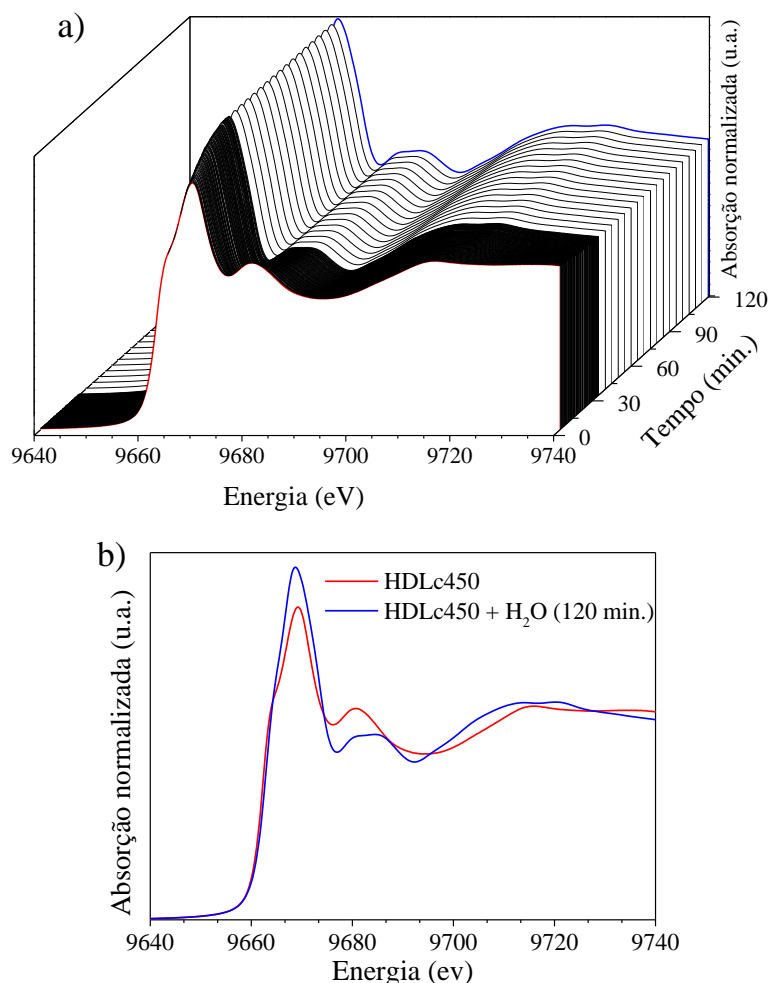


Figura 28: Espectros *Quick-XANES* a) em função do tempo de contato pela adição de água ao HDLc450 e b) comparativo entre o HDLc450 antes e após 120 min. de experimento. Fonte: o autor.

Pela combinação linear dos espectros identificados inicialmente, foi feita uma descrição mais precisa da evolução do ambiente químico do Zn^{2+} em função do tempo de contato com água. Neste caso, os espectros podem ser descritos pela combinação linear da componente nano- ZnO e da componente HDL de partida (Figura 29). Pode-se observar que após a primeira hora de reação, ocorre pouca mudança na composição do material permanecendo próximo a 80,3 % de fase HDL e 19,7 % de fase ZnO .

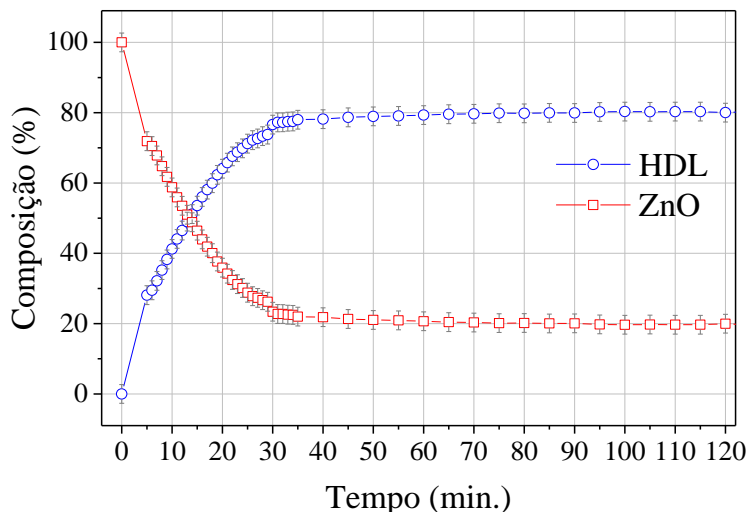


Figura 29: Composição das espécies de Zn determinada por XAS em função do tempo de contato do HDLc450 com água. Fonte: o autor.

Da mesma forma a regeneração da estrutura do HDL foi acompanhada por WAXS durante a primeira hora de reação. Na evolução temporal dos espectros apresentados na (Figura 30) é possível observar o reaparecimento dos picos de difração (003) e (006) após os primeiros minutos de contato com água. O espaçamento basal calculado para o material regenerado foi de 7,49 Å, que pode estar relacionado com a intercalação do carbonato residual da calcinação e/ou de hidroxilas originadas da hidrólise da água ou mesmo por solubilização de parte do material.

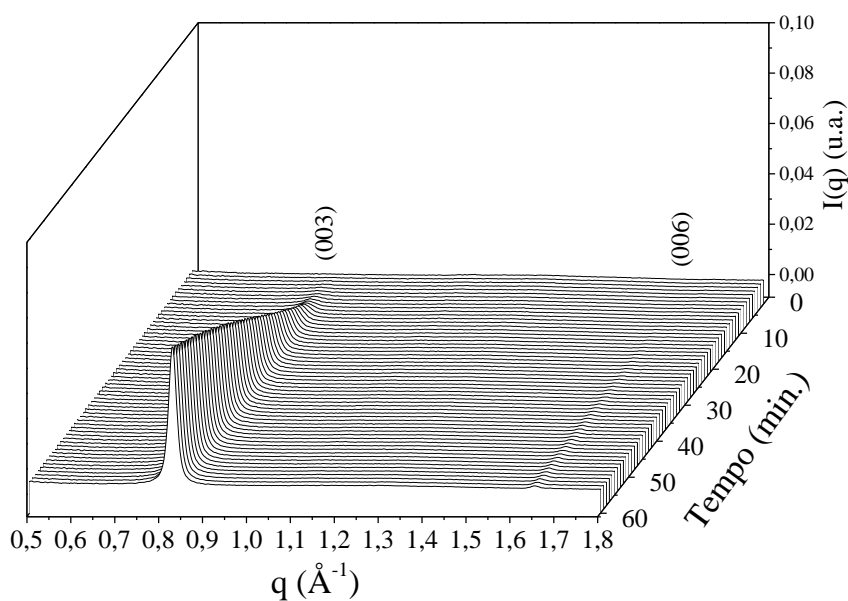


Figura 30: Acompanhamento *in situ* por WAXS do comportamento do HDLc450 pela adição de água. Fonte: o autor.

Por outro lado, mesmo sendo observada a regeneração da estrutura lamelar, observa-se que a intensidade dos picos é menor que a do material de partida, sugerindo que a fase regenerada é menos cristalina e provavelmente não possui a mesma composição do HDL inicial. Dessa forma, o processo não é reversível e o fenômeno não pode ser chamado de reconstrução. Deve-se levar em consideração que no tratamento térmico do material ocorreu uma decomposição parcial dos ânions CO_3^{2-} , que tem fundamental importância na regeneração do HDL. Como forma de compensação, pode ocorrer a intercalação de OH^- , formando um composto do tipo da meixnerita, que explica o deslocamento dos picos (00 ℓ) e a menor cristalinidade do material.^{62; 71}

A evolução temporal dos espectros WAXS da Figura 31 mostra que quando, ao invés da água, é utilizada uma solução contendo CO_3^{2-} , o comportamento da regeneração é bastante diferente, ocorrendo mais rapidamente e formando um material com maior cristalinidade. Pelo gráfico observa-se que após 30 min. de reação já é alcançado um equilíbrio. Neste caso, os ânions carbonato em solução, compensam os decompostos na calcinação e, o material formado possui composição interlamelar mais próxima ao HDL de partida. O espaçamento basal calculado para o material resultante foi de 7,54 Å, que é o mesmo valor encontrado para o HDL.

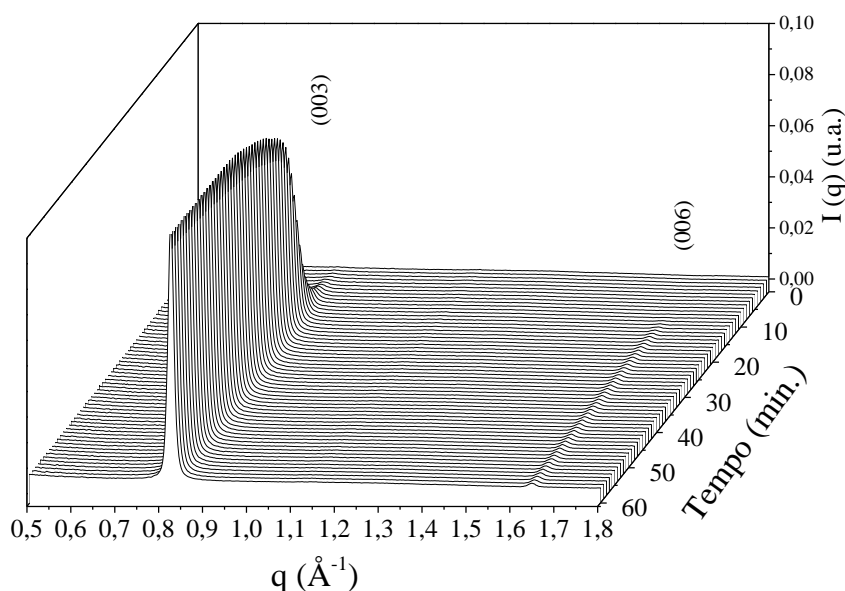


Figura 31: Acompanhamento *in situ* por WAXS da “regeneração” do HDLc450 pela adição de uma solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2CO_3 . Fonte: o autor.

Apesar do conceito de reconstrução do HDL pelo “efeito memória” parecer consistente nesse experimento, o termo não pode ser empregado, uma vez que a segregação de fase ZnO não convertido em HDL, muda a composição do HDL

“regenerado”. Neste caso, pelos experimentos de XAS, foi observado que no equilíbrio da regeneração, o material apresentou 92,8 % de fase HDL e 17,2 % de ZnO.

As evidências apresentadas no trabalho de Mascolo e Mascolo,⁷¹ tratando a reação como uma síntese direta de HDL, com os precursores nanoparticulados e de alta reatividade, parece mais consistente com os vários trabalhos da literatura, e explica melhor a não ocorrência da “regeneração” quando o material é decomposto em óxidos mais estáveis e cristalinos. No item 3.3.4, essa hipótese será novamente discutida, com os experimentos de regeneração durante a adsorção/sorção de corante.

3.3. Estudos de adsorção do corante

3.3.1. Cinética de adsorção

As evoluções das quantidades de azocorante *Acid Blue* 113 (AB) adsorvidas pelo HDL em função do tempo de contato são mostradas na Figura 32. Nas duas soluções com concentrações iniciais distintas, nota-se que a quantidade adsorvida aumenta rapidamente nos primeiros minutos e atinge um patamar após 2 h.

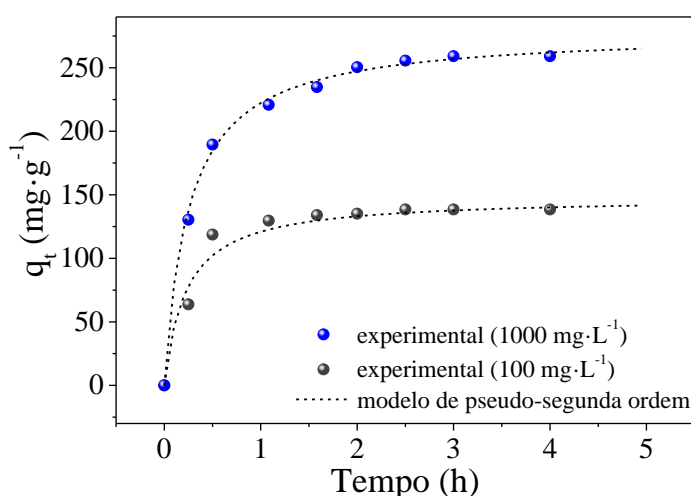


Figura 32: Efeito do tempo de contato do HDL na adsorção com diferentes concentrações do azocorante AB. Fonte: o autor.

Os dados experimentais foram testados nos modelos cinéticos, fornecendo um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ($R_2^2 = 0,999$). Esse modelo descreve que o controle cinético do processo de adsorção é uma etapa de adsorção química (quimissorção) envolvendo a partição dos dois reagentes (corante e superfície do HDL).⁸⁵

O modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado (Figura 33), mostrando três regiões com diferentes comportamentos, relacionadas com as etapas do processo: transporte do azocorante da solução para a camada limite (k_{D1}), difusão na região de superfície (k_{D2}), e ligação das moléculas do corante nos sítios ativos (k_{D4}).¹⁰²

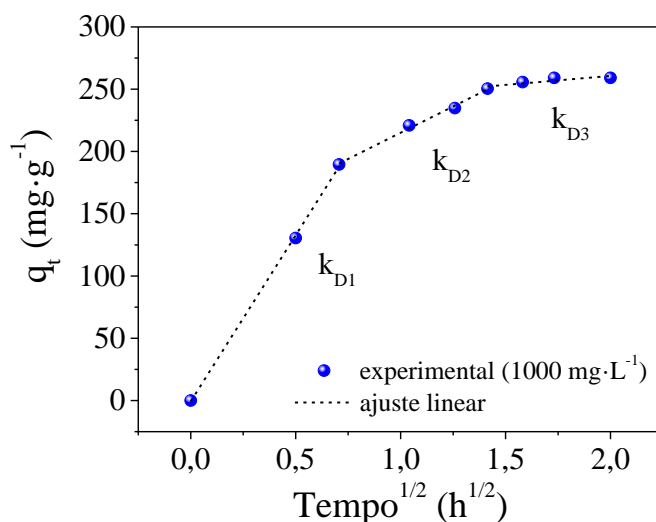


Figura 33: Modelo de difusão intrapartícula para o HDL a 25 °C. Fonte: o autor.

Quando o material calcinado é utilizado (HDLc450), o comportamento cinético da adsorção é diferente, como mostrado na Figura 34. Observa-se que a quantidade de corante adsorvida aumentou rapidamente nos minutos iniciais e se aproximou do equilíbrio após 2 h. Em seguida, observa-se um segundo aumento na quantidade adsorvida, atingindo a saturação em aproximadamente 5 h para a solução inicial de menor concentração ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 8 h no experimento com solução de maior concentração do corante ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

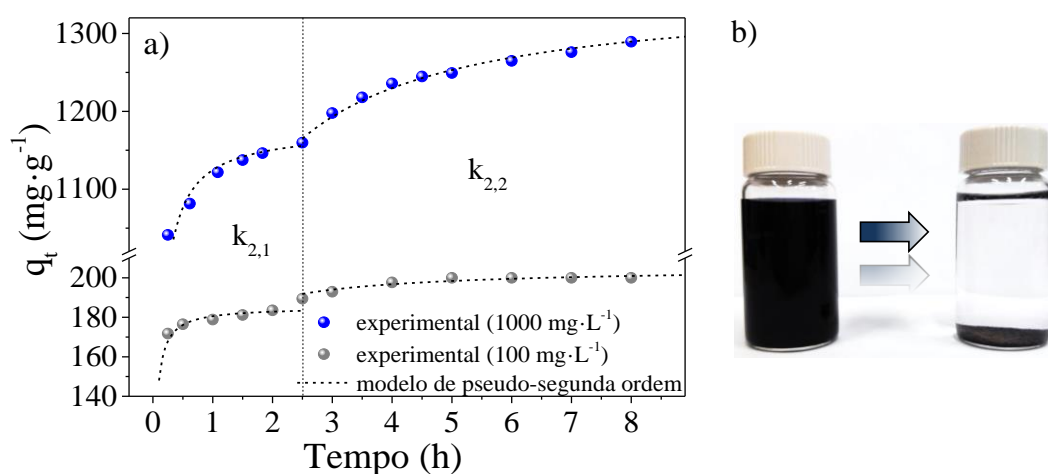


Figura 34: Experimentos cinéticos a) efeito do tempo de contato na adsorção com HDLc450 e b) fotografia do experimento antes e após 8 h com solução $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fonte: o autor.

A equação de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes para os dados experimentais revelando que o controle do mecanismo de velocidade é uma etapa de quimissorção. É possível que a primeira etapa ($k_{2,1}$) esteja relacionada com a formação e crescimento do HDL na presença das moléculas do corante, que são adsorvidas e intercaladas simultaneamente. Nesse caso, a segunda etapa ($k_{2,2}$) se refere ao processo de adsorção com o material já na forma de HDL. Nessa etapa existe a possibilidade de intercalação por meio do mecanismo de troca aniônica.

O modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado nos resultados da amostra calcinada (Figura 35), mostrando quatro regiões com diferentes comportamentos, relacionadas com as etapas do processo: adsorção na camada limite dos cristalitos de HDL recém formados (k_{D1}), difusão na região de superfície, gerando um primeiro patamar (k_{D2}), difusão intrapartícula do corante nos poros do material, provavelmente por troca aniônica (k_{D3}) e ligação das moléculas do corante nos sítios ativos (k_{D4}).¹⁰²

A etapa nomeada k_{D3} é favorecida quando se utiliza a amostra calcinada, uma vez que o material apresenta tamanhos menores de partícula, maior área e porosidade. Além disso, nessa etapa deve-se ter uma concentração suficiente de espécies em solução, favorecendo o mecanismo de troca aniônica.

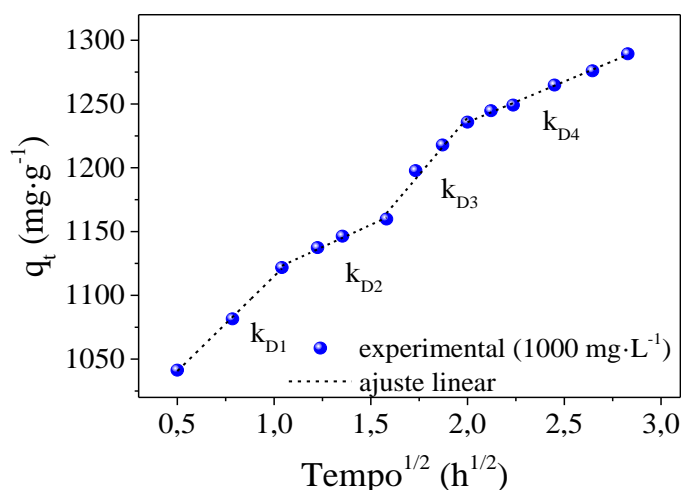


Figura 35: Modelo de difusão intrapartícula para o HDLc450. Fonte: o autor.

Os parâmetros cinéticos calculados para o corante adsorvido no HDL e HDLc450 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Fonte: o autor.

Material	Pseudo-segunda ordem				Pseudo-primeira ordem
	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R_2^2	R_1^2
HDL	100	$7,11\cdot 10^{-2}$	142,4	0,9998	0,9055
	1000	$1,37\cdot 10^{-2}$	278,5	0,9991	0,9739
HDLc450	100	$4,35\cdot 10^{-2}$	202,8	0,9995	0,9146
	1000	$1,05\cdot 10^{-3}$	1307,3	0,9991	0,9852

Modelo de difusão intrapartícula, k_D ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)					
Material	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k_{D1}	k_{D2}	k_{D3}	k_{D4}
HDL	1000	266,7	84,3	-	14,4
HDLc450	1000	148,6	69,9	178,7	63,9

Pode-se observar que os valores dos coeficientes de correlação para o modelo de pseudo-primeira ordem (R_1^2) foram mais baixos que para o modelo de pseudo-segunda ordem, não se ajustando bem aos dados experimentais.

3.3.2. Isotermas de adsorção

A Figura 36 mostra as isotermas de adsorção do azocorante AB no HDL e HDLc450. A capacidade de adsorção dos dois materiais aumentou com a concentração do corante na fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação em altas concentrações. Além disso, é evidente que a capacidade de adsorção do HDLc450 é muito maior do que a do HDL o que pode ser atribuído a propriedade de reconstrução estrutural do HDLc450 e também a sua maior área superficial. As mesmas observações foram reportadas na literatura com a adsorção dos azocorantes *Acid Green 68:1*^{85; 86} e *Acid Blue 9*⁸⁶ em HDL MgAl-CO₃ calcinados.

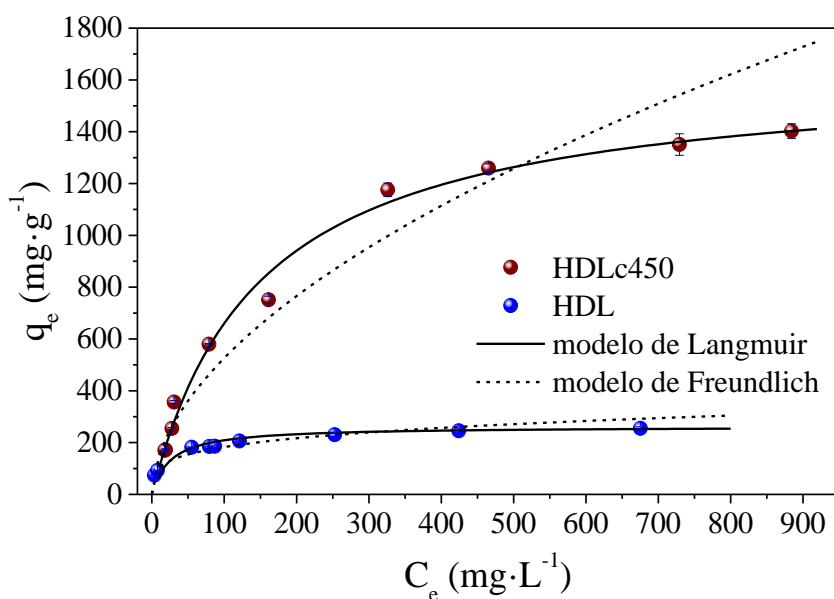


Figura 36: Isotermas de adsorção a 25° C do azocorante AB usando HDL e HDLc450. Fonte: o autor.

A Tabela 10 mostra as constantes de Langmuir e Freundlich obtidas após a linearização das isotermas de adsorção do corante no HDL e HDLc450. A equação da reta obtida para o modelo de Langmuir apresentou coeficiente de correlação (R_L^2) maior do que para o modelo de Freundlich (R_F^2), indicando que os sítios de ligação possuem calores de adsorção semelhantes e ocorre a formação de uma monocamada do azocorante AB recobrando a superfície do adsorvente. O HDLc450 apresentou capacidade adsorptiva cerca de 6 vezes maior que o material precursor HDL: 1587,1 mg·g⁻¹ (2,33 mmol·g⁻¹) e 261,8 mg·g⁻¹ (0,384 mmol·g⁻¹), respectivamente a 25 °C. O valor do parâmetro K_L que é função da energia de adsorção é maior para o HDL do que para o HDLc450. Isso significa que o processo de adsorção requer menos energia quando utilizado o material calcinado, possibilitando maiores taxas de adsorção em condições próximas a ambientais.

Tabela 10: Parâmetros adsorptivos calculados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para o azocorante AB em HDL e HDLc450. Fonte: o autor.

Adsorvente	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
	T (°C)	q_{max} (mg·g ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R_L^{2*}	K_F	N	R_F^{2*}
HDL	25	261,8	3,9E-02	0,998	59,2	4,08	0,951
HDLc450	25	1587,1	5,8E-03	0,997	118,9	2,74	0,966
	30	1615,3	7,3E-03	0,998	147,7	2,92	0,952
	35	1676,9	7,9E-03	0,999	151,3	2,87	0,920
	40	1693,5	9,8E-03	0,999	186,8	3,09	0,937

* R_L^2 e R_F^2 : coeficientes de correlação de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Para efeito de comparação são mostrados na tabela 11 alguns valores de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para diversos materiais da literatura na adsorção do azocorante *Acid Blue* 113. Pode-se observar que as amostras HDL e HDLc450 apresentaram alta capacidade de adsorção, destacando-se entre os maiores valores de q_{max} da literatura.

Tabela 11: Valores de q_{max} conhecidos da literatura para adsorção do azocorante AB em diferentes materiais. Fonte: o autor.

Amostra	q_{max} (mg·g ⁻¹)	Referência
Hidrotalcita calcinada	2544	[64]
HDLc450	1587	este trabalho
Carvão ativado GPAC	286	[103]
HDL	261,8	este trabalho
Carbono mesoporoso modificado	258,0	[104]
Xerogel de Carbono modificado	214,0	[104]
Xerogel de Carbono	147,0	[104]
Carbono mesoporoso	110,0	[104]
Lama vermelha ativada	83,3	[105]
Carvão ativado CAC	71,2	[106]
Hidrotalcita	46,9	[64]
Bentonita	46,5	[107]

3.3.3. Efeito da temperatura na adsorção

O efeito da temperatura na adsorção do azocorante AB pelo HDLc450 foi estudado nas condições descritas anteriormente. A Figura 37 mostra o gráfico da quantidade máxima adsorvia (q_m) em função da temperatura. Observa-se um aumento linear da quantidade de corante adsorvida com o aumento da temperatura.

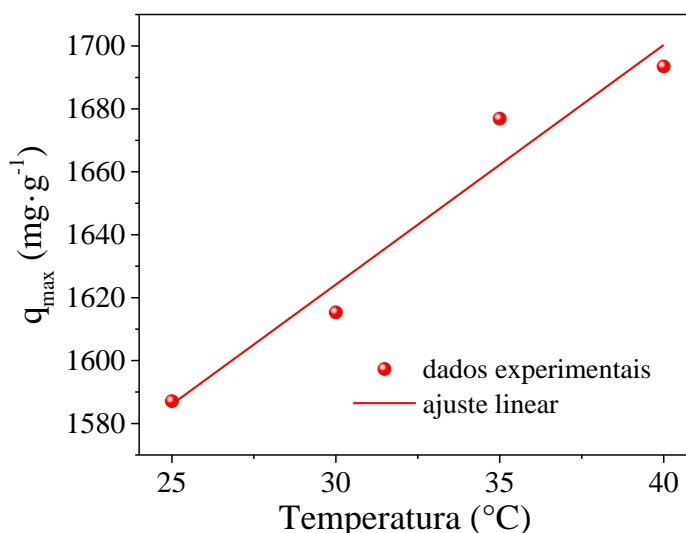


Figura 37: Efeito da temperatura na adsorção do corante AB no HDLc450.

Fonte: o autor.

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados pelos coeficientes angular e linear, fornecidos pelo ajuste linear dos dados experimentais do gráfico tipo Arrhenius, mostrando a dependência da constante de equilíbrio do processo de adsorção em função da temperatura (Figura 38), e os valores obtidos foram agrupados na Tabela 12. O valor positivo encontrado para a entalpia (ΔH) de adsorção mostra a natureza endotérmica do processo enquanto o valor positivo da entropia (ΔS) sugere um aumento na desordem na interface sólido-solução. Os valores negativos encontrados para as energias livres de Gibbs (ΔG) mostram que as formas adsorvidas são mais estáveis que as encontradas em solução, e dessa forma, o processo de adsorção ocorre de maneira espontânea.⁹³ No trabalho de Yu e colaboradores⁹³ com a adsorção fosfato em HDL Zn₂Al-PMA, foram encontrados resultados semelhantes com $\Delta H = 41,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 0,242 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta G = -31,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 30 °C.

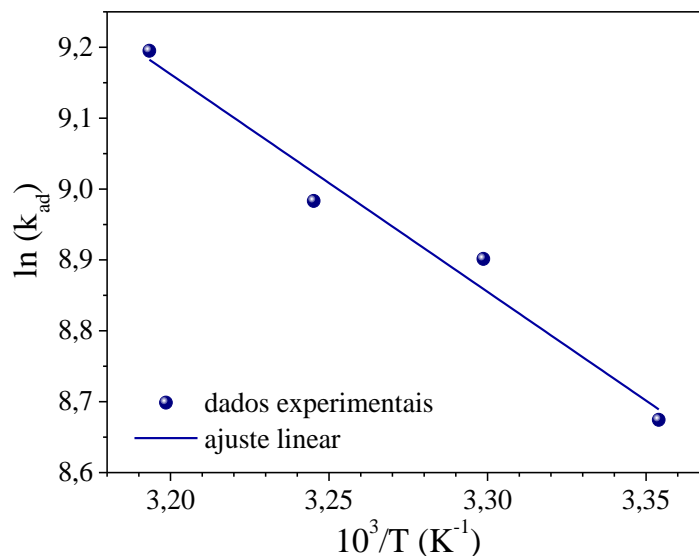


Figura 38: Gráfico tipo Arrhenius usado no cálculo dos parâmetros termodinâmicos pela equação de Van't Hoff. Fonte: o autor.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante em HDLc450.

Fonte: o autor.

Temperatura (°C)	$\Delta G \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
25	-21,5		
30	-22,4		
35	-23,0	25,5	0,158
40	-23,9		

3.3.4. Evolução estrutural com a adsorção de corante

O comportamento da regeneração da estrutura HDL foi acompanhada por WAXS, durante a primeira hora do experimento de adsorção, utilizando-se uma solução $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do azocorante AB (Figura 39). Pode-se verificar que o contato com a solução de corante causa uma rápida formação de HDL, atingindo um equilíbrio estacionário após 10 min.

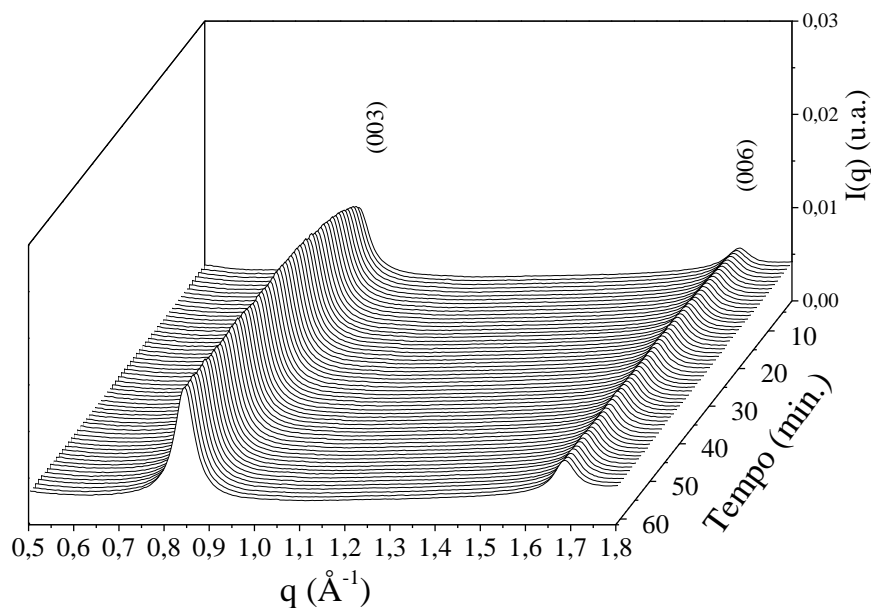


Figura 39: Acompanhamento *in situ* por WAXS do comportamento do HDLc450 pela adição de uma solução $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,47 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) do azocorante AB. Fonte: o autor.

Os picos basais do HDL formado possuem uma intensidade muito menor e um maior alargamento comparado ao HDL de partida. Usando o valor da largura à meia altura (β) e do ângulo de difração (θ), o tamanho médio dos cristalitos na direção “c”, foi calculado pela equação de Scherrer (equação 11). O valor calculado de $86,6 \text{ \AA}$ é quase 3 vezes menor comparado ao HDL de partida.

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (11)$$

Dessa forma, a hipótese do mecanismo de formação do HDL ocorrer pela solubilização do óxido precursor seguida da recristalização do material a partir da solução possui grande consistência, uma vez que, a presença de água é fundamental no processo e a presença de espécies aniônicas, muda completamente a morfologia e composição do material final. Esse comportamento é concordante com o trabalho de Mascolo e Mascolo, na hipótese da regeneração se tratar na verdade de uma síntese direta de HDL.⁷¹

Além disso, a formação de nanopartículas de HDL a partir da solução contendo a espécie aniônica ajuda a explicar a capacidade muito superior de adsorção do corante, encontrada no presente trabalho e em diversos outros da literatura,^{63; 85; 86} pelas seguintes proposições:

- Além da maior área do material calcinado, o tamanho de partículas do HDL recém-formado também fornece maior área de contato para interação com o adsorbato;

- O tamanho de cristalito influencia nas propriedades de troca aniônica dos HDL,⁴² portanto, a intercalação de espécies pelo mecanismo de troca aniônica é favorecida quando o material possui menor cristalinidade;

- Devido à decomposição parcial dos ânions carbonato, o HDL é formado intercalando hidroxilas que possuem maior labilidade que o carbonato, favorecendo também a troca aniônica;

- Pode ocorrer a intercalação das espécies aniônicas durante a ocorrência simultânea do mecanismo de crescimento do HDL e adsorção na superfície dos pequenos cristalitos iniciais. Isso depende também da capacidade dos ânions em estabilizar a estrutura lamelar através da sua densidade de cargas (razão carga/volume). Ânions orgânicos grandes, como o azocorante AB, tendem a estabilizar pouco a estrutura lamelar e serão formados cristalitos pequenos.

A Figura 40 apresenta os espectros WAXS na região de difração do HDLc450, antes e após a adsorção do corante, onde é possível notar a regeneração da estrutura lamelar evidenciada pelo reaparecimento dos picos basais (003) e (006). O material formado apresenta uma menor cristalinidade e a presença de picos relacionados ao óxido de zinco, uma vez que parte do óxido misto não é convertida em HDL.

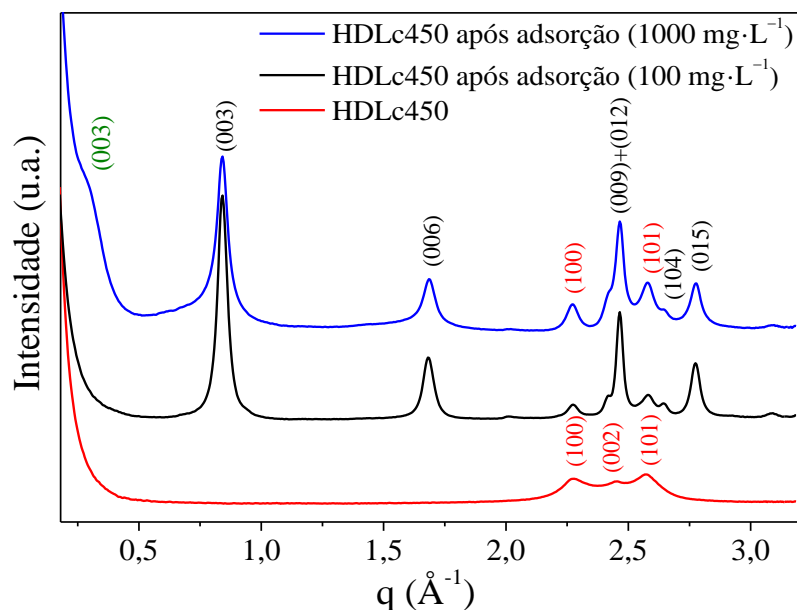


Figura 40: Espectros de WAXS do HDLc450 antes e após adsorção. Os índices em vermelho se referem aos planos do ZnO, os índices em preto se referem aos planos do HDL e o índice em verde se refere à possível intercalação de moléculas do azocorante AB no HDL formado. Fonte: o autor.

No experimento de adsorção a partir da solução de corante na concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, nota-se a presença de uma banda de difração, assinalada em verde, na Figura 40, como (003), que pode estar relacionada com a intercalação de moléculas do azocorante AB na estrutura do HDL. O espaçamento basal, calculado para esse pico é de $22,3 \text{ \AA}$. Subtraindo-se a espessura da lamela de HDL de $\sim 4,8 \text{ \AA}$, tem-se o valor de $17,5 \text{ \AA}$ que é condizente com as dimensões da molécula do corante.⁶⁴ Isso sugere a possibilidade das moléculas intercaladas se arranjam perpendicularmente às lamelas (Figura 41), interagindo com as mesmas através dos grupos sulfonato presentes nas extremidades da molécula.⁶⁴

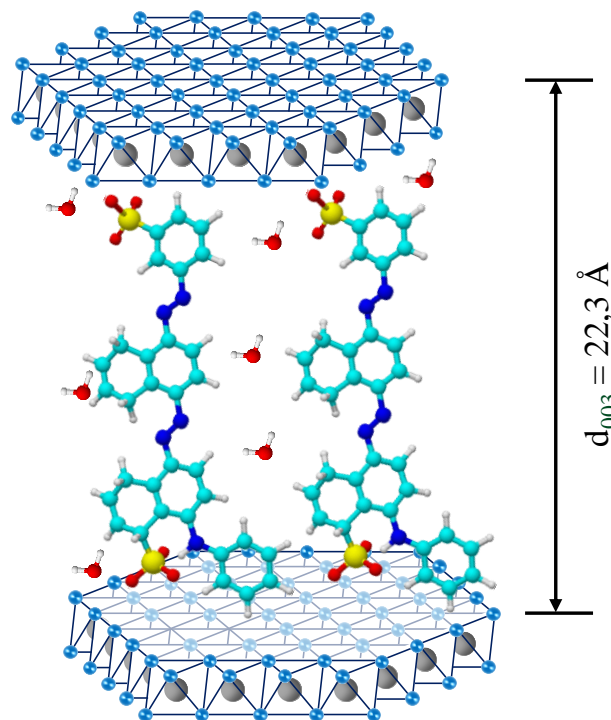


Figura 41: Ilustração esquemática da possível configuração do HDL intercalado com as moléculas do azocorante AB. Fonte: o autor.

Também foi realizada uma síntese semelhante à do HDL inicial, com os nitratos de zinco e alumínio por coprecipitação, substituindo-se a solução de carbonato pela solução $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante AB e controlando-se a atmosfera com um fluxo constante de N_2 , para evitar a entrada de CO_2 do ambiente. O difratograma de raios X (Figura 42) mostra a formação de um material pouco cristalino, mas com alguns picos relacionados à formação de HDL: (012), (110) e (113), principalmente. Os picos relacionados com o empilhamento na direção “c” mostram-se muito alargados e com baixa intensidade, sugerindo a presença de cristalitos muito pequenos. Provavelmente, os picos assinalados como (003) e (006) se devem à formação de nanopartículas de HDL intercalado com ânions nitrato dos sais utilizados ou hidroxilas. A presença do corante na solução durante a síntese confirma seu efeito discutido anteriormente, de ocupação da superfície dos cristalitos formados, não permitindo o seu crescimento. É observada também a presença de um pico em baixo ângulo, da possível intercalação do azocorante AB entre as lamelas do hidróxido com o espaçamento basal de $23,0 \text{ \AA}$.

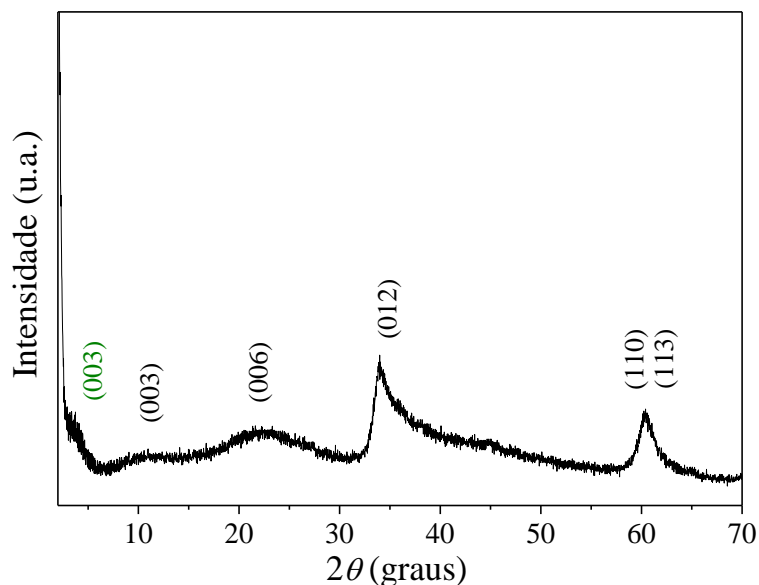


Figura 42: Difratoograma de raios X do HDL sintetizado por coprecipitação em presença de solução $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do azocorante AB. Fonte: o autor.

Os espectros de FTIR para HDL e HDLc450 são apresentados na Figura 43. O espectro do HDL, Figura 43a, mostra bandas características de HDL intercalados com carbonato.⁶³ A banda larga em 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de ligações O-H de grupos hidroxila e moléculas de água. A banda localizada em 1640 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação da H_2O . As bandas localizadas na região entre 1480 e 1350 cm^{-1} são atribuídas aos diferentes modos vibracionais dos ânions CO_3^{2-} . O espectro de FTIR para o HDLc450 é mostrado na Figura 43b, evidenciando a presença de bandas abaixo da região de 850 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração Al-O e Zn-O do óxido misto Zn(Al)O formado. Além disso é possível observar as bandas atribuídas ao CO_3^{2-} , em menor intensidade devido à decomposição parcial durante a calcinação.

O espectro de FTIR para o HDLc450 após a adsorção com solução de azocorante AB $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ é apresentado na Figura 43c, onde se nota a presença de diversas bandas relacionadas com a estrutura do mesmo (Figura 43d). A banda de absorção larga e intensa em torno de 3400 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H das camadas inorgânicas e/ou de moléculas de água adsorvidas e intercaladas. A banda em 1640 cm^{-1} ocorre devido à vibração de deformação O-H de moléculas de água, evidenciando a reidratação do material calcinado. Os modos vibracionais simétricos de grupo sulfonato aparecem em 1022 cm^{-1} e 1037 cm^{-1} semelhante ao observado no espectro do corante. O mesmo ocorre para as vibrações assimétricas dos grupos sulfonato, próximos a 1170 e 1210 cm^{-1} . Apesar de apresentar várias bandas da estrutura

do corante, devido à alta concentração deste na superfície do HDL, não foi possível detectar deslocamentos nas posições das bandas dos grupos sulfonato que poderia ser um indicativo do modo de ligação na estrutura.⁹³

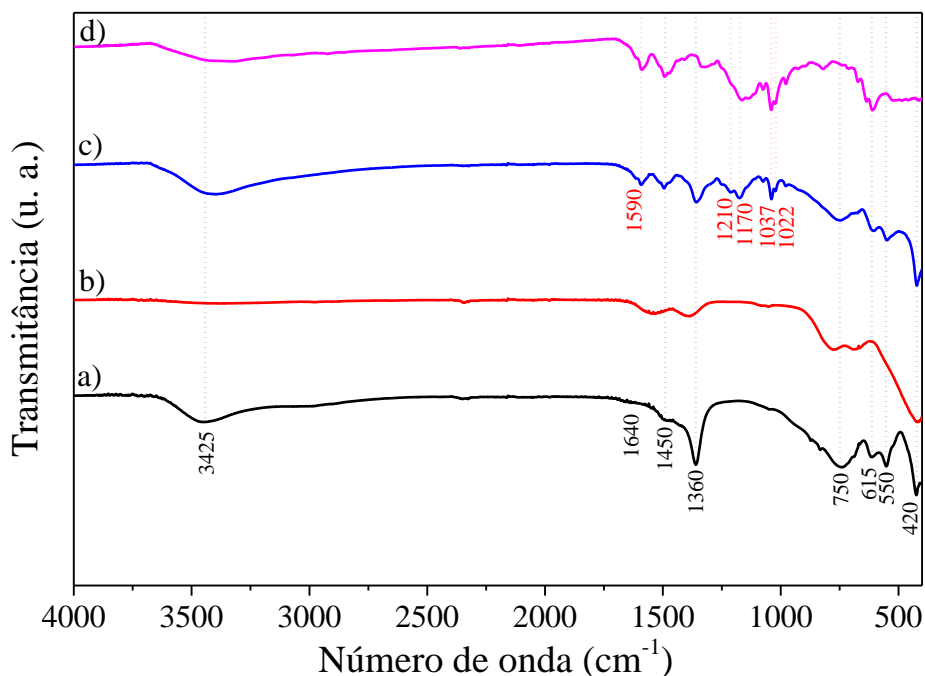


Figura 43: Espectro FTIR/ATR para (a) HDL, (b) HDLc450, (c) HDLc450 após o experimento de adsorção do azocorante AB, e (d) azocorante AB. Fonte: o autor.

A Figura 44 mostra a isoterma de adsorção de nitrogênio após experimento de adsorção do corante. A área superficial específica, calculada pelo método de BET foi de $13,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor 3,5 vezes menor comparado ao HDL de partida. O volume de poros calculado pelo método BJH, foi de $0,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, mostrando também menor valor em comparação com o HDL de partida. A diminuição da área superficial específica e volume de poros ocorre pelo preenchimento dos mesmos pela espécie adsorvida além da maior agregação das partículas iniciais.

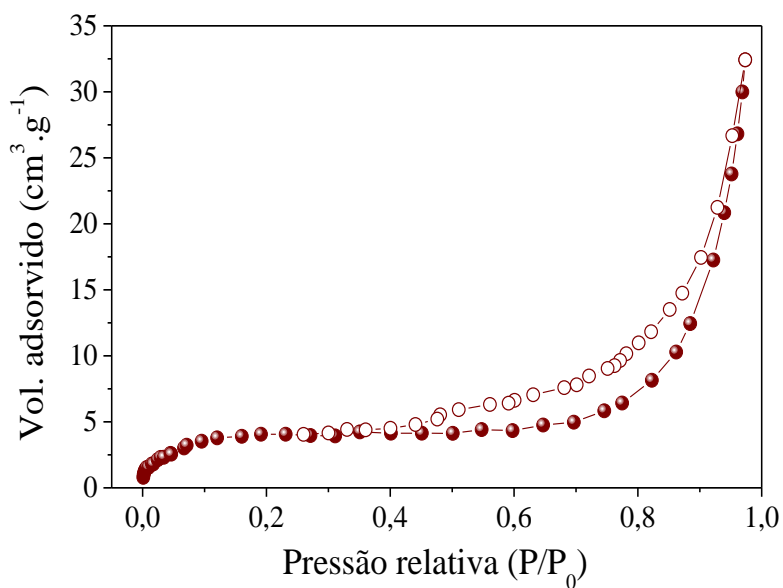


Figura 44: Isoterma de adsorção de N₂ para o HDLc450 após a adsorção do azocorante AB. Fonte: o autor.

A Figura 45 mostra a imagem representativa de MEV para o material após o experimento de adsorção do corante. É possível observar que a superfície das plaquetas do material é mais parecida com a do HDL inicial, porém mais irregular e mais aglomerada.

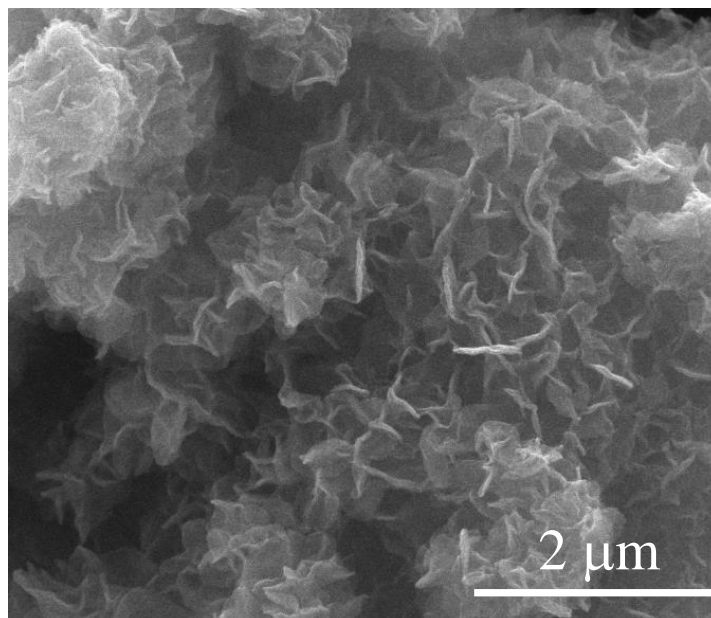


Figura 45: Imagem representativa obtida por MEV do HDLc450 após adsorção do azocorante AB. Fonte: o autor.

3.4. Fotodegradação de corante

Para os experimentos de fotodegradação do corante Rhodamina B (RhB), foram comparados as amostras HDL, HDLc450, HDLc850 e ESP. Antes dos experimentos propriamente ditos, algumas caracterizações importantes para o estudo foram feitas e estão agrupadas a seguir.

3.4.1. Caracterização das amostras

A Figura 46 mostra o DRX para as amostras calcinada a 850 °C (HDLc850) e do espinélio ZnAl_2O_4 , purificado do HDLc850 (ESP), obtido pela lavagem básica do HDLc850. O HDLc850 apresentou picos referentes a duas fases cristalinas, ZnO e ZnAl_2O_4 , formando um material compósito. O difratograma da amostra purificada ESP não apresentou outras fases cristalinas além do óxido espinélio.

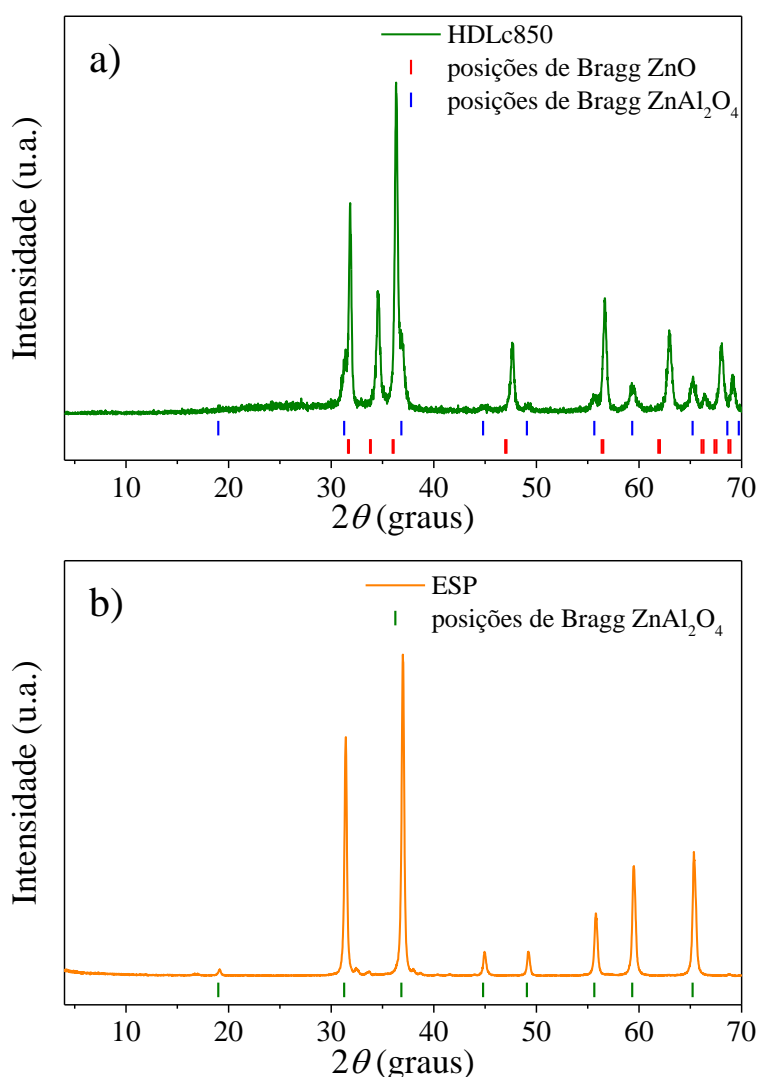


Figura 46: Difratomogramas de raios X das amostras a) HDLc850 e b) ESP.

Fonte: o autor.

Para todas as amostras foram coletados espectros UV-Vis com acessório de reflectância difusa (Figura 47). Os espectros foram obtidos em absorbância em função do comprimento de onda e posteriormente plotados com a função de Kubelka-Munk, pelo método de Tauc, para cálculo do *band gap* direto (Figura 48),¹⁰⁸ usando a equação 12:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_g é a energia de *band gap* e A é uma constante de proporcionalidade.

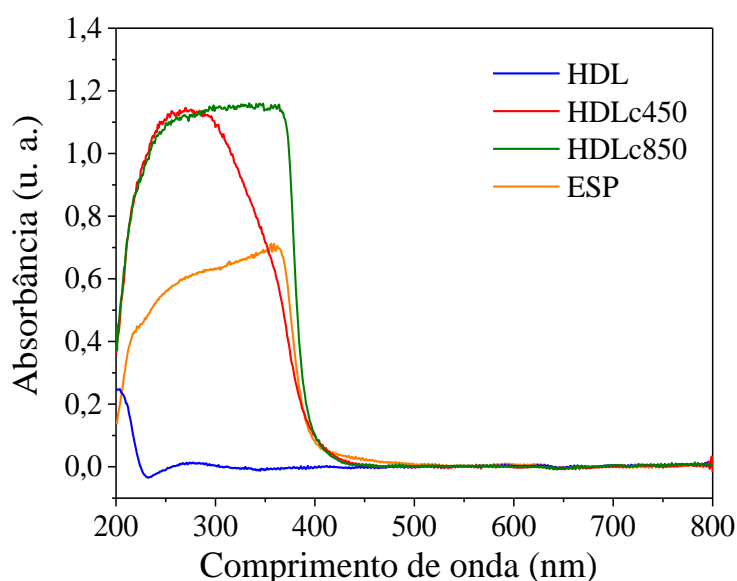


Figura 47: Espectros UV-Vis em reflectância difusa para as amostras HDL, HDLc450, HDLc850 e ESP. Fonte: o autor.

Para todas as amostras é possível observar uma região de absorção da radiação UV e nenhuma absorção na região do espectro visível. As energias de *band gap* calculadas para cada amostra estão apresentadas na Tabela 13. Pode-se observar que a amostra HDLc450 apresentou menor valor de *band gap* que o HDL de partida, atribuído principalmente à formação de ZnO.¹⁰⁹ Para o material HDLc850, além da formação de ZnO, forma-se também o óxido espinélio $ZnAl_2O_4$, também com característica de semicondutor de banda larga.⁶⁰ Estes materiais são semicondutores com potencial para serem utilizados como fotocatalisadores em processos avançados de oxidação. Para o HDL, essa banda de absorção aparece em comprimentos de onda muito baixos, apresentando, portanto, um alto valor de *band gap*.

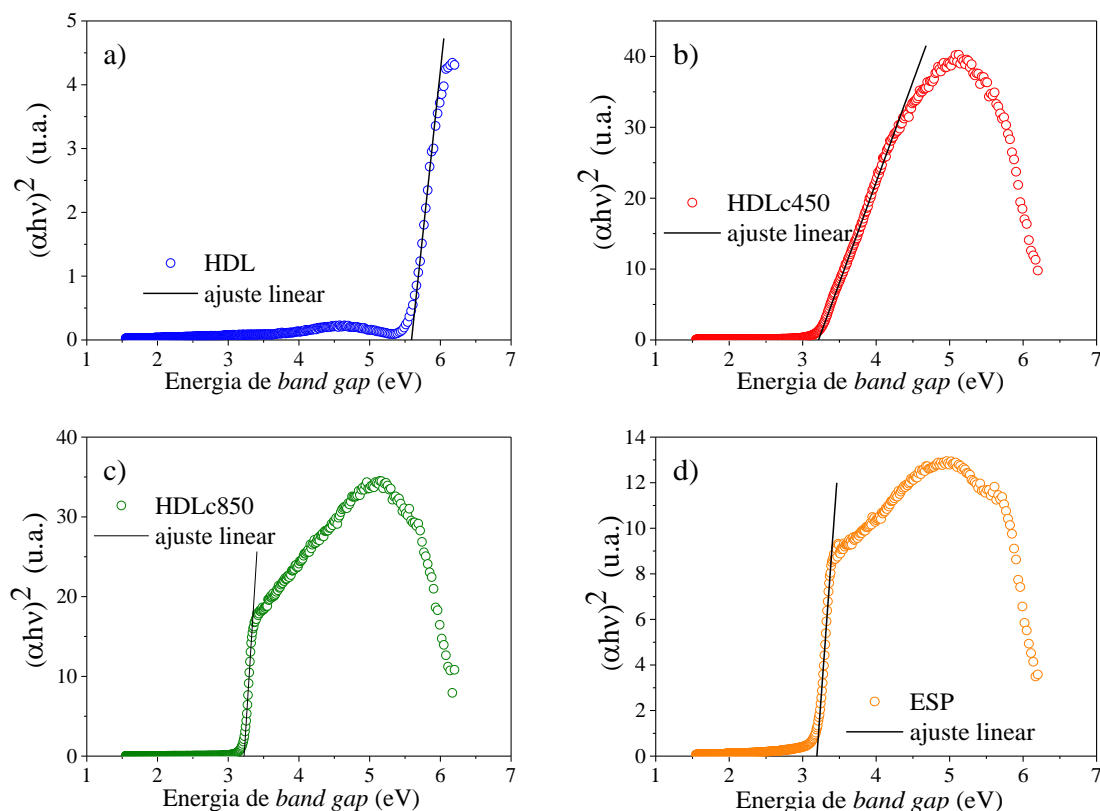


Figura 48: Método de Tauc para os espectros UV-Vis das amostras a) HDL, b) HDLc450, c) HDLc850 e d) ESP. Fonte: o autor.

Tabela 13: Energias de *band gap* calculadas para as amostras. Fonte: o autor.

Material	Energia de <i>band gap</i> (eV)
HDL	5,59
HDLc450	3,21
HDLc850	3,22
ESP	3,19

3.4.2. Ensaio de fotocatalise

Os ensaios de fotodegradação foram realizados com o corante Rhodamina B (RhB) nas concentrações de 5 e 10 mg·L⁻¹ (pH de 7,2 e 6,1; respectivamente). Durante os experimentos, alíquotas foram retiradas em tempos programados e feitas as varreduras de absorvância pelo comprimento de onda na região do visível (Figura 49). É verificada a diminuição da intensidade das bandas com o tempo de exposição à radiação UV, devido à conversão do corante durante as reações oxidativas.

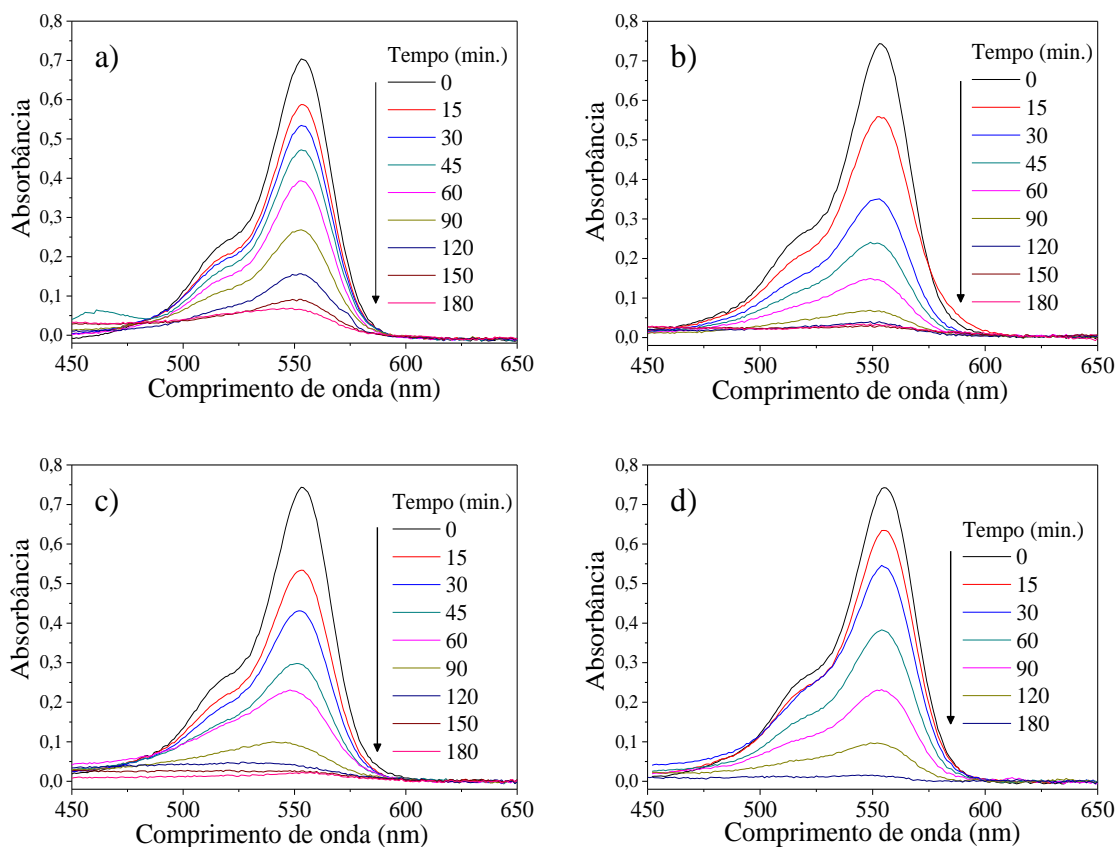


Figura 49: Espectros UV-Vis durante experimento de fotodegradação mostrando a progressiva decomposição do corante RhB utilizando a) HDL, b) HDLc450, c) HDLc850 e d) ESP. Fonte: o autor.

Os resultados de conversão fotocatalítica de todos os materiais estão agrupados na Figura 50 e Figura 51, permitindo comparar a eficiência dos fotocatalisadores estudados e o comportamento da degradação da RhB sem a utilização de catalisador (branco). Utilizando-se a concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, os materiais HDLc450 e HDLc850 apresentaram os melhores desempenhos atingindo $\sim 100\%$ de conversão em 3 h de irradiação. Isso é consistente com as maiores intensidades de absorbância das bandas obtidas por UV-Vis. Para o material HDL foi observada uma pior eficiência de conversão, pela baixa absorbância do material e alto valor de *band gap*.

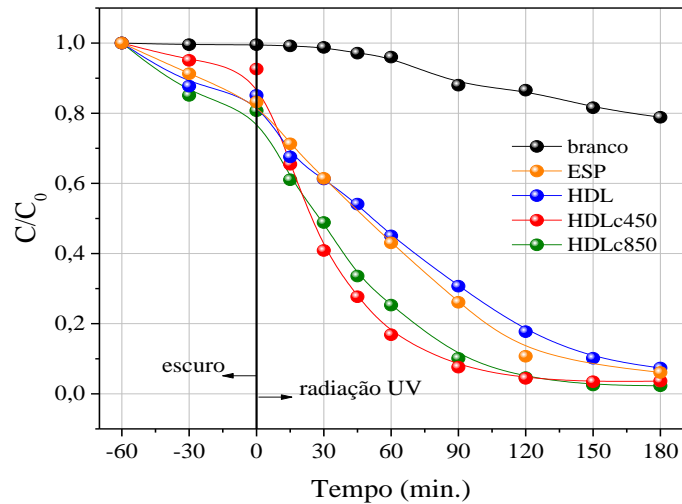


Figura 50: Conversão fotocatalítica do corante RhB na concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sob luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Fonte: o autor.

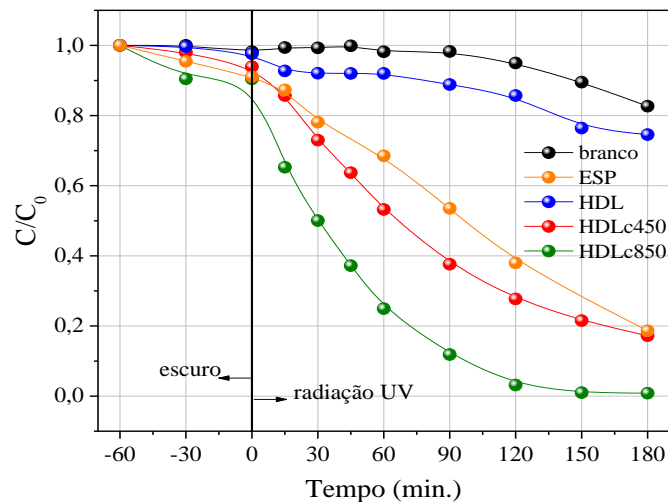


Figura 51: Conversão fotocatalítica do corante RhB na concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sob luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Fonte: o autor.

Era esperada uma melhor eficiência de fotodegradação pelo ESP, uma vez que o material apresentou uma alta cristalinidade, fator favorável à atividade fotocatalítica, mas em contrapartida a estrutura compacta do espinélio, leva a uma diminuição na área superficial específica, que desfavorece o processo.²¹

Quando utilizada a concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o material HDLc850 apresentou melhor eficiência (~98 %), despontando como melhor material entre os estudados. A explicação consiste no acoplamento de bandas, pela formação de um compósito com partículas do tipo espinélio (ZnAl_2O_4) dispersas em uma rede de ZnO, apresentando-se como estratégia para separação de cargas, que diminui os problemas relacionados com a recombinação.²⁹

Capítulo 4

Conclusões

Conclusões

No processo de adsorção, os materiais HDL ($\text{Zn}_{0,74}\text{Al}_{0,26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,13}\cdot 0,81\text{H}_2\text{O}$) e HDLc450 (HDL calcinado a 450°C) apresentaram características interessantes e alta capacidade de remoção do azocorante *Acid Blue* 113, mostrando-se promissores para adsorção/sorção de espécies aniônicas em solução aquosa. As isotermas de adsorção apresentaram boa correlação com o modelo de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamada com sítios de calores de adsorção semelhantes. Pelo cálculo dos parâmetros do modelo foi mostrado que a capacidade máxima de adsorção da amostra calcinada a 450°C foi cerca de 6 vezes superior ao precursor HDL ($1587,1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $261,8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente).

A maior capacidade de adsorção/sorção do material calcinado a 450°C foi atribuída ao melhoramento das propriedades texturais e ao comportamento da “regeneração” da estrutura HDL. Os resultados obtidos por análises *in situ* de WAXS e XAS indicam que a regeneração pode ser tratada como uma síntese direta de HDL via precursores óxidos nanoparticulados e metaestáveis. Dessa forma, a interação do corante com o óxido misto ocorre simultaneamente com a formação de HDL, fornecendo melhores propriedades texturais e também favorecendo mecanismos de troca aniônica e intercalação da espécie aniônica.

Os estudos cinéticos de adsorção mostraram melhor correlação com o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o controle cinético do processo se deve a uma etapa de adsorção química, envolvendo a partição dos dois reagentes (corante e superfície do HDL). Pelos cálculos dos parâmetros termodinâmicos, foi mostrado que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico, com aumento entrópico, sugerindo um aumento da desordem na interface sólido-solução.

Os experimentos de conversão fotocatalítica do corante Rhodamina B mostraram que os derivados da calcinação dos HDL são materiais promissores para serem utilizados nos AOP. A formação do nanocompósito $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ no material calcinado a 850°C , mostrou os melhores resultados de conversão, pela estratégia de acoplamento de bandas e separação de cargas, que diminui os problemas relacionados com a recombinação, além de apresentar mais alta absorvância no UV.

Dessa maneira, os resultados obtidos mostram a multifuncionalidade dos HDL e derivados além de fornecer novas evidências sobre o processo de regeneração de HDL

pelo “efeito memória”, que ainda permanece um tópico de intensa discussão na literatura. O uso de diferentes meios para a regeneração modifica a composição e a morfologia do material regenerado, podendo limitar o crescimento das partículas de HDL a partir dos óxidos, quando em ocorrência simultânea com a adsorção de espécies aniônicas, em acordo com a hipótese de síntese direta via precursores óxidos.

Referências

- 1 SPONZA, D. T.; IŞIK, M. Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, n. 2, p. 147-158, 2004.
- 2 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- 3 LAWRENCE, S. B. Systematic pigment use in the middle pleistocene of South-Central Africa. **Current Anthropology**, v. 43, n. 1, p. 181-190, 2002.
- 4 FAKHRY, E. M. *Padina pavonica* for the removal of dye from polluted water. **American Journal of Plant Sciences**, v. 4, n. 10, p. 1983-1989, 2013.
- 5 BRIGHTMAN, R. Perkin and the dyestuffs industry in Britain. **Nature**, v. 177, n. 4514, p. 815-821, 1956.
- 6 FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.
- 7 O'NEILL, C. et al. Anaerobic-aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2355-2361, 2000.
- 8 LEE, J.-W. et al. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 435-444, 2006.
- 9 DUTTA, K. et al. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 57-71, 2001.
- 10 SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 217-222, 2005.
- 11 BUONOMENNA, M. G. et al. Preparation, characterization and use of PEEKWC nanofiltration membranes for removal of Azur B dye from aqueous media. **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, n. 4, p. 259-263, 2009.
- 12 HAN, R. et al. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 496-504, 2009.
- 13 SEFTEL, E. M. et al. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 252, p. 120-127, 2015.

- 14 GUPTA, V. K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 193/194, p. 24-34, 2013.
- 15 MOURA, A. L. A. et al. Influence of the hydrophilic/hydrophobic nature of polyetheramines on the interaction between amine-alcohol-silicate hybrids and anionic dyes for effective water cleaning. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 31, p. 16020-16032, 2015.
- 16 EL GAINI, L. et al. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2/3, p. 627-632, 2009.
- 17 KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244/245, p. 444-456, 2013.
- 18 CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.
- 19 IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.
- 20 ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- 21 ZHANG, Q. et al. Self-assembly and photocatalysis of mesoporous TiO₂ nanocrystal clusters. **Nano Research**, v. 4, n. 1, p. 103-114, 2011.
- 22 LIN, G.; ZHENG, J.; XU, R. Template-free synthesis of uniform CdS hollow nanospheres and their photocatalytic activities. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 19, p. 7363-7370, 2008.
- 23 YU, J.; YU, X. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 4902-4907, 2008.
- 24 XIONG, S. et al. Tunable synthesis of various wurtzite ZnS architectural structures and their photocatalytic properties. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 15, p. 2728-2738, 2007.
- 25 LIU, X. et al. Experimental and theoretical investigation into the elimination of organic pollutants from solution by layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140/141, p. 241-248, 2013.
- 26 CHIARELLO, G. L.; AGUIRRE, M. H.; SELLI, E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 273, n. 2, p. 182-190, 2010.

- 27 ZHANG, H.; ZONG, R.; ZHU, Y. Photocorrosion inhibition and photoactivity enhancement for zinc oxide via hybridization with monolayer polyaniline. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4605-4611, 2009.
- 28 ASAHI, R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001.
- 29 ZHAO, X. et al. Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network. **Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena**, v. 58, n. 2, p. 573-582, 2012.
- 30 CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.
- 31 MANASSE, E. Idrotalcite e piroaurite. **Atti della Società Toscana de Scienze Naturali**, v. 24, p. 92-105, 1915.
- 32 FEITKNECHT, W. Über die löslichkeitsprodukte der oxyde und des hydroxyds von kupfer und über die löslichkeit von kupferhydroxyd in natronlauge. **Helvetica Chimica Acta**, v. 27, n. 1, p. 771-775, 1944.
- 33 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- 34 CARVALHO, H. W. P. et al. XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: emerging roles of isovalent metal substitution. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 14, p. 2855-2867, 2013.
- 35 DE ROY, A. et al. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: OCCELLI, M.; ROBSON, H. (Ed.). **Expanded clays and other microporous solids**. New York: Springer Science, c1992. Chap. 7, p. 108-169. (Synthesis of microporous materials, v. 2).
- 36 ZHANG, T. et al. Synthesis of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) for efficient fluoride removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 35, p. 11490-11498, 2012.
- 37 SHAO, M. et al. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 519-524, 2011.
- 38 SILVA, C. G. et al. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 38, p. 13833-13839, 2009.
- 39 SABER, O. Preparation and characterization of a new nano layered material, Co-Zr LDH. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 23, p. 9905-9912, 2007.

- 40 SEFTEL, E. M. et al. Fabrication of CeO₂/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: a case study on ZnSn-LDH matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 251-260, 2015.
- 41 MOSTAFA, M. S. et al. Water decontamination via the removal of Pb(II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: Co⁺²Mo⁺⁶ LDH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 261-272, 2016.
- 42 MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.
- 43 OESTREICHER, V.; JOBBÁGY, M.; REGAZZONI, A. E. Halide exchange on Mg(II)-Al(III) layered double hydroxides: exploring affinities and electrostatic predictive models. **Langmuir**, v. 30, n. 28, p. 8408-8415, 2014.
- 44 DUAN, X.; EVANS, D. G. **Layered double hydroxides**. Berlin: Springer, 2006.
- 45 LEROUX, F.; BESSE, J.-P. Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3507-3515, 2001.
- 46 TARUTANI, N. et al. Fabrication of hierarchically porous monolithic layered double hydroxide composites with tunable microcages for effective oxyanion adsorption. **RSC Advances**, v. 5, n. 70, p. 57187-57192, 2015.
- 47 WANG, Q. et al. Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al-CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent. **RSC Advances**, v. 3, n. 10, p. 3414-3420, 2013.
- 48 LEROUX, F.; GACHON, J.; BESSE, J.-P. Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 1, p. 245-250, 2004.
- 49 TOKUDOME, Y. et al. Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced sorption affinity for anionic species. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 26, p. 7702-7708, 2013.
- 50 HALMA, M. et al. Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n. 1/2, p. 42-50, 2009.
- 51 ABOLGHASEMI, M. M.; YOUSEFI, V. Three dimensionally honeycomb layered double hydroxides framework as a novel fiber coating for headspace solid-phase microextraction of phenolic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1345, p. 9-16, 2014.
- 52 TOKUDOME, Y. et al. In situ SAXS observation on metal-salt-derived alumina sol-gel system accompanied by phase separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 2, p. 303-308, 2010.

- 53 GAWEL, B.; GAWEL, K.; ØYE, G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2815-2833, 2010.
- 54 MA, J. et al. Facile assembly for fast construction of intercalation hybrids of layered double hydroxides with anionic metalloporphyrin. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 26, p. 9909-9915, 2014.
- 55 SARAKHA, L.; FORANO, C.; BOUTINAUD, P. Intercalation of luminescent europium(III) complexes in layered double hydroxides. **Optical Materials**, v. 31, n. 3, p. 562-566, 2009.
- 56 LI, C. et al. Thermal evolution and luminescence properties of Zn-Al-layered double hydroxides containing europium(III) complexes of ethylenediaminetetraacetate and nitrilotriacetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 2162-2171, 2009.
- 57 GAO, X. et al. Enhanced luminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by sensitiser anions. **Chemical Communications**, v. 47, n. 7, p. 2104-2106, 2011.
- 58 CHEN, Y. et al. Fluorescence of Mg-Al-Eu ternary layered double hydroxide sensitivity to phenylalanine. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 4, p. 1677-1682, 2011.
- 59 LI, X. et al. A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 102-108, 2011.
- 60 KUSHWAHA, A. K. Vibrational, elastic properties and sound velocities of zinc aluminate spinel. **Computational Materials Science**, v. 69, p. 505-509, 2013.
- 61 ZERARGA, F. et al. Structural, electronic and optical properties of spinel oxides $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 8, p. 1638-1648, 2011.
- 62 PAVEL, O. D. et al. Exploring an alternative route for meixnerite synthesis. The impact of the gaseous environment on the reconstruction of the lamellar structure and the catalytic performances. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 59-65, 2015.
- 63 GUO, Y. et al. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 69-77, 2013.
- 64 BASCIALLA, G.; REGAZZONI, A. E. Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, n. 1/3, p. 34-39, 2008.
- 65 CHIBWE, K.; JONES, W. Synthesis of polyoxometalate pillared layered double hydroxides via calcined precursors. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 5, p. 489-490, 1989.

- 66 THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V. The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: synthesis and reversible thermal behaviour. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 10, p. 1181-1186, 2006.
- 67 CLIMENT, M. J. et al. Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 474-482, 2004.
- 68 MILLANGE, F.; WALTON, R. I.; O'HARE, D. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 1713-1720, 2000.
- 69 SATO, T. et al. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. **Reactivity of Solids**, v. 5, n. 2, p. 219-228, 1988.
- 70 KOWALIK, P. et al. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor-in situ XRD studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 464/465, p. 339-347, 2013.
- 71 MASCOLO, G.; MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect". **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 246-248, 2015.
- 72 MASCOLO, G.; MARINO, O. A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 43, n. 329, p. 619-621, 1980.
- 73 FAN, G. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040-7066, 2014.
- 74 MENG, Z. et al. Structure, molecular simulation, and release of a spirin from intercalated Zn-Al-layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 135, p. 339-345, 2015.
- 75 KANKALA, R. K. et al. Multi-laminated metal hydroxide nanocontainers for oral-specific delivery for bioavailability improvement and treatment of inflammatory paw edema in mice. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 458, p. 217-228, 2015.
- 76 SILVERIO, F. et al. Sorption of aspartic and glutamic aminoacids on calcined hydrotalcite. **SpringerPlus**, v. 2, n. 1, 2013. doi:10.1186/2193-1801-2-211.
- 77 GASSER, M. S. Inorganic layered double hydroxides as ascorbic acid (vitamin C) delivery system-Intercalation and their controlled release properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, n. 1, p. 103-109, 2009.
- 78 THYVEETIL, M.-A. et al. Computer simulation study of the structural stability and materials properties of DNA-intercalated layered double hydroxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 14, p. 4742-4756, 2008.

- 79 ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; TALLEB, Z. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe₃O₄/Mg-Al layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection. **Talanta**, v. 128, p. 147-155, 2014.
- 80 YAN, L.-G. et al. Calcined ZnAl- and Fe₃O₄/ZnAl-layered double hydroxides for efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 117, p. 96495-96503, 2015.
- 81 TAN, L. et al. Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 752-760, 2015.
- 82 SHAN, R.-R. et al. Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO₃ and magnetic Fe₃O₄/Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides: kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 42-49, 2015.
- 83 CARDOSO, L. P. et al. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5968-5975, 2006.
- 84 LI, J.; ZHANG, N.; NG, D. H. L. Synthesis of a 3D hierarchical structure of γ -AlO(OH)/Mg-Al-LDH/C and its performance in organic dyes and antibiotics adsorption. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 42, p. 21106-21115, 2015.
- 85 SANTOS, R. M. M. dos et al. Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 80/81, p. 189-195, 2013.
- 86 AUXILIO, A. R. et al. The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 2, p. 103-112, 2009.
- 87 BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1-13, 2015.
- 88 STIMPFLING, T.; LEROUX, F. Carbon composites and replicas from intercalated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 3, p. 367-375, 2010.
- 89 SANTOS, R. M. M. dos et al. Removal of sodium dodecylbenzenesulphonate and cetyltrimethylammonium bromide using a carbon composite derived from modified Zn-Al-layered double hydroxide. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 8, p. 711-728, 2013.
- 90 LAIPAN, M. et al. From spent Mg/Al layered double hydroxide to porous carbon materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 572-580, 2015.
- 91 KALALI, E. N.; WANG, X.; WANG, D.-Y. Functionalized layered double hydroxide-based epoxy nanocomposites with improved flame retardancy and mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 13, p. 6819-6826, 2015.

- 92 WANG, X. et al. Comparative study of the synergistic effect of binary and ternary LDH with intumescent flame retardant on the properties of polypropylene composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 78979-78985, 2015.
- 93 YU, Q. et al. Highly selective adsorption of phosphate by pyromellitic acid intercalated ZnAl-LDHs: Assembling hydrogen bond acceptor sites. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 809-817, 2015.
- 94 FONDA, E. et al. The SAMBA quick-EXAFS monochromator: XAS with edge jumping. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 19, n. 3, p. 417-424, 2012.
- 95 LA FONTAINE, C. et al. X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: performances at the SOLEIL's SAMBA beamline. **Catalysis Today**, v. 205, p. 148-158, 2013.
- 96 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- 97 RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 98 TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
- 99 WASSERMAN, S. R. et al. EXAFS and principal component analysis: a new shell game. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, n. 3, p. 284-286, 1999.
- 100 JAUMOT, J. et al. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 101-110, 2005.
- 101 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.
- 102 CHAPARADZA, A.; HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 92-97, 2011.
- 103 HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 218, n. 1, p. 197-212, 2010.
- 104 FIGUEIREDO, J. L. et al. Adsorption of dyes on carbon xerogels and templated carbons: influence of surface chemistry. **Adsorption**, v. 17, n. 3, p. 431-441, 2010.
- 105 SHIRZAD-SIBONI, M. et al. Removal of Acid Blue 113 and Reactive Black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1432-1437, 2014.

- 106 GUPTA, V. K. et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 891-901, 2011.
- 107 SADEGHI, S.; MOGHADDAM, A. Z.; MASSINAEI, M. Novel tunable composites based on bentonite and modified tragacanth gum for removal of acid dyes from aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 5, n. 69, p. 55731-55745, 2015.
- 108 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
- 109 AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. B. Thermal, optical and dielectric properties of Zn-Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 68-76, 2012.
- 110 FARO JUNIOR, A. da C. et al. Análise por componentes principais de espectros nexafs na especiação do molibdênio em catalisadores de hidrotreatamento. **Química Nova**, v. 33, p. 1342-1347, 2010.

Apêndice A - Análise das componentes principais (PCA)

Na determinação do número de componentes pela análise das componentes principais (PCA), os padrões utilizados para reproduzir os espectros originais são derivados dos próprios resultados inseridos, tratando cada componente como vetores. Essas resultantes são submetidas a alguns conceitos básicos de álgebra linear, como espaço vetorial, ortogonalidade, autovalores e autovetores relacionados a algumas condições: (i) dois padrões não podem reproduzir as mesmas características no espectro; (ii) existe uma ponderação associada a cada padrão, que corresponde à sua importância na reprodução da série de espectros; e (iii) o conjunto de derivadas dos padrões são únicos.⁹⁹

Dessa forma, todos os espectros XANES obtidos na decomposição térmica foram utilizados no método PCA, assumindo que os espectros podem ser expressos como uma combinação linear entre algumas componentes ponderadas. Inicialmente, define-se o número de fontes de variâncias independentes que podem gerar a matriz dos vetores (Figura 52).

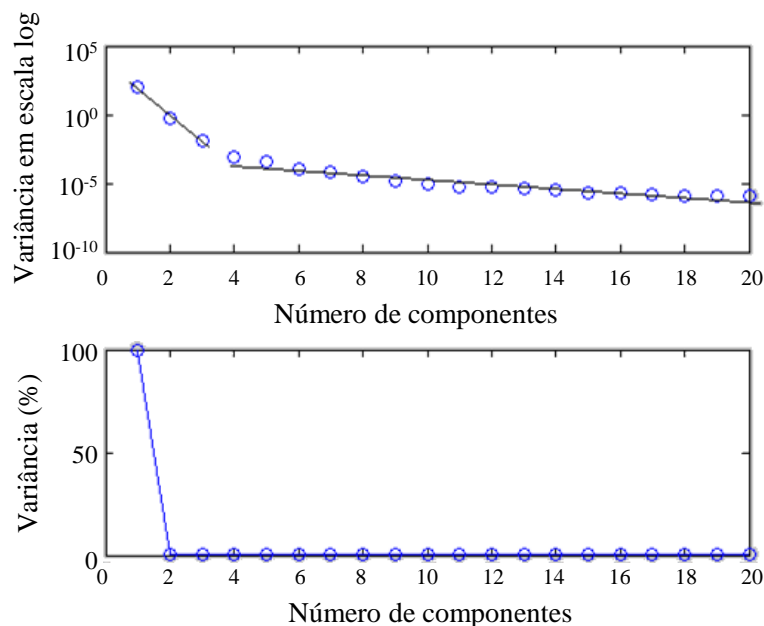


Figura 52: Variância obtida na análise por componentes principais. Fonte: o autor.

Assim foram identificadas possíveis 3 fontes de variância independentes, que são extraídas como autovetores na forma de componentes abstratas independentes. Após isso é extraído o primeiro autovetor, associado com o mais alto autovalor, e o segundo é

definido ortogonalmente para preencher a maior variância remanescente e assim por diante, descrevendo a matriz vetorial com o mínimo de componentes e reduzindo a variância a um valor mínimo (Figura 53).

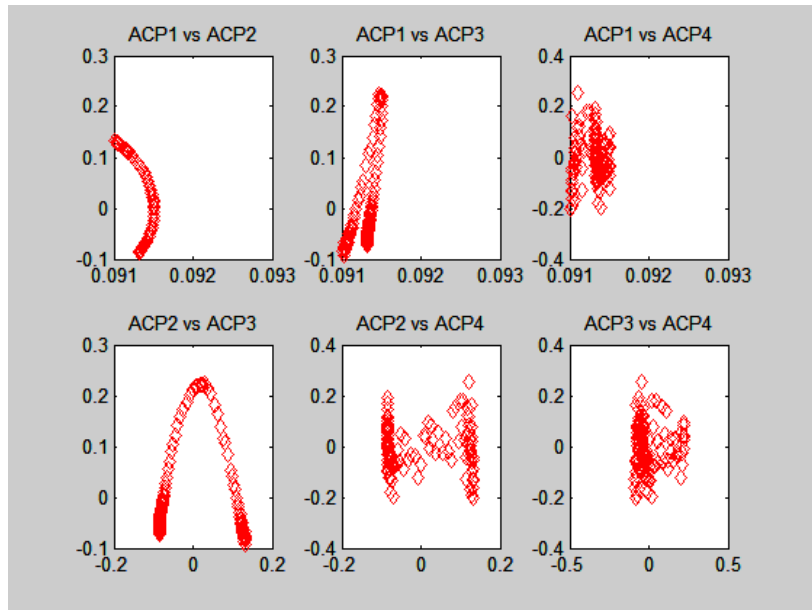


Figura 53: Análise das componentes principais ortogonalmente. Fonte: o autor.

Neste ponto é observado que realmente 3 componentes principais descrevem o características marcantes do conjunto de dados e a quarta componente é composta essencialmente por ruído (Figura 54).¹¹⁰

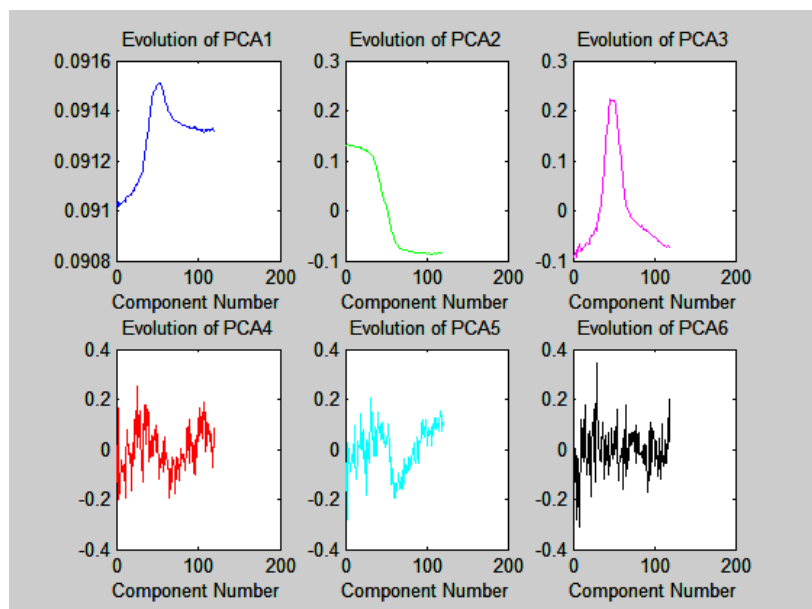


Figura 54: Evolução das componentes principais na descrição do conjunto. Fonte: o autor.