

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS DO TIPO M-MgAl (M=Ti⁺⁴,
Zn⁺² E Fe⁺³): AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO
DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Maria Francisca da Roza Cirne

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, junho de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS DO TIPO M-MgAl (M=Ti⁺⁴, Zn⁺² E Fe⁺³): AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Maria Francisca da Roza Cirne

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, junho de 2015.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Priebe Gil, pelos ensinamentos e orientação.

À professora Silvana Wolke que sempre está disponível e é sempre um grande exemplo de profissional à seguir. Obrigada pelo imenso carinho e amizade que me dedica.

Ao professor Ricardo Gomes da Rosa pelos conselhos sempre muito valiosos e por todos os momentos de descontração que tornaram os dias mais agradáveis.

À minha querida amiga Nathália Galdino que é uma companheira e incentivadora incansável.

Aos queridos amigos do laboratório 306 Douglas, Karine e Fernanda pela companhia e paciência.

Ao técnico do setor de raios X do Instituto de Física, Otelo Machado.

Ao CNANO, em especial ao Rafael Millán que me auxiliou nas análises de MEV.

Ao LAMAT, pelas análises termogravimétricas.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química, em especial aos do PGCIMAT.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade.

À minha família que sempre me apoiou e entendeu quando não pude estar presente. Em especial aos meus padrinhos Darli e Sérgio, à Gisele, Jorge e tia Valci que são os meus amores e fazem a vida ter um sentido especial. Aos meus sogros Jorge e Valci pelo carinho e incentivo em todos os momentos.

Ao meu namorado Guilherme Belmonte por toda a parceria e força. Fica mais fácil quando se tem ao lado alguém que não só entende as dificuldades, mas também tem conhecimento para ajudar. Obrigada por todo o amor e companheirismo.

À minha mãe Leda que sofre junto nas dificuldades e sorri junto nas alegrias. Obrigada por todo amor e companheirismo. É a razão de toda a luta e de toda vitória.

Agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram e incentivaram nessa jornada.

TRABALHOS GERADOS

Evento: 37º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Local: Natal – RN

Ano: 2014

Título do Trabalho: Preparação de Fotocatalisadores de TiO_2 Imobilizados em SiO_2 para Aplicação em Química Ambiental.

Autores: Cirne, M. F. R. e Wolke, S. I.

Evento: 38º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Local: Águas de Lindóia - SP

Ano: 2015

Título do Trabalho: Síntese de hidrotalcitas contendo Zn^{+2} em sua estrutura: avaliação da atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno.

Autores: Cirne, M. F. R., Gil. M. P. e Wolke, S. I.

Evento: 18º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat)

Local: Arraial D'Ajuda - Ba

Ano: 2015

Trabalho Completo Oral: Síntese de hidrotalcitas contendo Ti^{+4} em sua estrutura: avaliação da atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno.

Autores: Cirne, M. F. R., Gil. M. P. e Wolke, S. I.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	6
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	3
2.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	7
2.2.1 Estrutura.....	7
2.2.2 Propriedades.....	12
2.2.3 Métodos de Síntese.....	14
2.2.4 Parâmetros para a Síntese.....	18
2.2.5 Aplicação das Argilas Aniônicas.....	19
3. OBJETIVO.....	23
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
4.1 SÍNTESE.....	24
4.1.1 Reagentes.....	24
4.1.2 Equipamentos de Apoio.....	24
4.1.3 Síntese dos HDLs.....	25
4.1.4 Reconstrução dos HDLs.....	27
4.1.5 Avaliação da Atividade Fotocatalítica.....	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	32
5.1.1 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO HIDROTALCITA (<i>MgAl</i> - Ânion).....	32
5.1.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX).....	32
5.1.1.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo <i>MgAl</i>	37
5.1.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	40
5.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
5.1.2 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO <i>TiMgAl</i> - Ânion.....	44
5.1.2.1 Análise por Difração de Raios X.....	44
5.1.2.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo <i>TiMgAl</i>	49
5.1.2.3 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido - RMN.....	51
5.1.2.4 Análise Termogravimétrica.....	54
5.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
5.1.2.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis (ERD).....	59

5.1.3 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO <i>ZnMgAl</i> – Ânion	61
5.1.3.1 Análise de Difração de Raios X.....	61
5.1.3.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo <i>ZnMgAl</i>	65
5.1.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	68
5.1.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
5.1.3.5 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis (ERD)	71
5.1.4 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO <i>FeMgAl</i> - Ânion	73
5.1.4.1 Análise de Difração de Raios X.....	73
5.1.4.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo <i>FeMgAl</i>	76
5.1.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	79
5.1.4.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis (ERD)	80
5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	82
6. CONCLUSÕES	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
8. ANEXOS.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de Materiais Condutores, Semicondutores e Isolantes.....	4
Figura 2: Principais etapas envolvidas na oxi-redução na superfície de TiO_2	4
Figura 3: Esquema tridimensional da estrutura da hidrotalcita.....	8
Figura 4: Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares.....	9
Figura 5: Parâmetros de célula unitária da hidrotalcita.....	10
Figura 6: Esquema representando a propriedade do efeito de memória.....	14
Figura 7: Estrutura dos ânions: (a) carbonato, (b) acetato e (c) benzoato.....	25
Figura 8: Estrutura azul de metileno.....	28
Figura 9: Difractogramas de Raios X dos HDLs (a) <i>MgAl</i> carbonato, (b) <i>MgAl</i> acetato e (c) <i>MgAl</i> benzoato.....	32
Figura 10: Difractogramas de Raios X das amostras (a) <i>MgAl</i> cal carbonato, (b) <i>MgAl</i> cal acetato e (c) <i>MgAl</i> cal benzoato calcinadas à 500 °C.....	35
Figura 11: Difractogramas de Raios X das amostras (a) <i>MgAl</i> R carbonato, (b) <i>MgAl</i> R acetato, (c) <i>MgAl</i> R benzoato e (d) <i>MgAl</i> R água.....	36
Figura 12: Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) <i>MgAl</i> carbonato, (b) <i>MgAl</i> acetato, (c) <i>MgAl</i> benzoato.....	38
Figura 13: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500 °C, sendo: (a) <i>MgAl</i> cal carbonato, (b) <i>MgAl</i> cal acetato e (c) <i>MgAl</i> cal benzoato.....	39
Figura 14: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) <i>MgAl</i> R carbonato, (b) <i>MgAl</i> R acetato, (c) <i>MgAl</i> R benzoato e (d) <i>MgAl</i> R água.....	39
Figura 15: Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) <i>MgAl</i> carbonato, (b) <i>MgAl</i> acetato e (c) <i>MgAl</i> benzoato.....	40
Figura 16: Micrografias dos HDLs e dos análogos calcinados, sendo: (a) <i>MgAl</i> carbonato, (b) <i>MgAl</i> acetato, (c) <i>MgAl</i> benzoato, (d) <i>MgAl</i> cal carbonato, (e) <i>MgAl</i> cal acetato e (f) <i>MgAl</i> cal benzoato.....	43

Figura 17: Micrografias dos HDLs reconstruídos, sendo: (a) <i>MgAl</i> R carbonato, (b) <i>MgAl</i> R acetato, (c) <i>MgAl</i> R benzoato, (d) <i>MgAl</i> R água.....	44
Figura 18: Difratoformas de Raios X das amostras (a) <i>TiMgAl</i> carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> acetato e (c) <i>TiMgAl</i> benzoato.....	45
Figura 19: Difratoformas de Raios X das amostras (a) <i>TiMgAl</i> cal carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> cal acetato e (c) <i>TiMgAl</i> cal benzoato.....	47
Figura 20: Difratoformas de Raios X das amostras (a) <i>TiMgAl</i> R carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> R acetato, (c) <i>TiMgAl</i> R benzoato e (d) <i>TiMgAl</i> R água.....	48
Figura 21: Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) <i>TiMgAl</i> carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> acetato, (c) <i>TiMgAl</i> benzoato.....	50
Figura 22: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500 °C, sendo: (a) <i>TiMgAl</i> cal carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> cal acetato e (c) <i>TiMgAl</i> cal benzoato.....	50
Figura 23: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) <i>TiMgAl</i> R carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> R acetato, (c) <i>TiMgAl</i> R benzoato e (d) <i>TiMgAl</i> R água.....	51
Figura 24: Espectro de RMN-MAS de ²⁷ Al dos HDLs do tipo <i>TiMgAl</i> , sendo: (a) <i>TiMgAl</i> carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> acetato, (c) <i>TiMgAl</i> benzoato, (d) <i>TiMgAl</i> cal carbonato e (e) <i>TiMgAl</i> cal acetato.....	52
Figura 25: Espectro de RMN-MAS de ²⁷ Al dos HDLs do tipo <i>TiMgAl</i> após a reconstrução, sendo: (a) <i>TiMgAl</i> R acetato e (b) <i>TiMgAl</i> R água.....	53
Figura 26: Espectro de RMN-CPMAS de ¹³ C dos HDLs do tipo <i>TiMgAl</i> , sendo: (a) <i>TiMgAl</i> carbonato e (b) <i>TiMgAl</i> acetato.....	54
Figura 27: Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) <i>TiMgAl</i> carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> acetato e (c) <i>TiMgAl</i> benzoato.....	55
Figura 28: Curvas TG/DTG para os HDLs obtidos após a reconstrução (a) <i>TiMgAl</i> R carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> R acetato, (c) <i>TiMgAl</i> R benzoato e (d) <i>TiMgAl</i> R água.....	56

Figura 29: Micrografias dos HDLs e dos análogos calcinados, sendo: (a) <i>TiMgAl</i> carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> acetato, (c) <i>TiMgAl</i> benzoato, (d) <i>TiMgAl</i> cal carbonato, (e) <i>TiMgAl</i> cal acetato e (f) <i>TiMgAl</i> cal benzoato.....	58
Figura 30: Micrografias dos HDLs reconstruídos, sendo: (a) <i>TiMgAl</i> R carbonato, (b) <i>TiMgAl</i> R acetato, (c) <i>TiMgAl</i> R benzoato, (d) <i>TiMgAl</i> R água.....	59
Figura 31: Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) <i>TiMgAl</i> HDL, (b) <i>TiMgAl</i> cal e (c) <i>TiMgAl</i> R.....	60
Figura 32: Difratogramas de Raios X das amostras (a) <i>ZnMgAl</i> carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> acetato e (c) <i>ZnMgAl</i> benzoato.....	62
Figura 33: Difratogramas de Raios X das amostras (a) <i>ZnMgAl</i> cal carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> cal acetato e (c) <i>ZnMgAl</i> cal benzoato.....	63
Figura 34: Difratogramas de Raios X das amostras (a) <i>ZnMgAl</i> R carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> R acetato, (c) <i>ZnMgAl</i> R benzoato e (d) <i>ZnMgAl</i> R água.....	64
Figura 35: Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) <i>ZnMgAl</i> carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> acetato, (c) <i>ZnMgAl</i> benzoato.....	66
Figura 36: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500 °C, sendo: (a) <i>ZnMgAl</i> cal carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> cal acetato e (c) <i>ZnMgAl</i> cal benzoato.....	67
Figura 37: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) <i>ZnMgAl</i> R carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> R acetato, (c) <i>ZnMgAl</i> R benzoato e (d) <i>ZnMgAl</i> R água.....	67
Figura 38: Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) <i>ZnMgAl</i> carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> acetato e (c) <i>ZnMgAl</i> benzoato.....	68
Figura 39: Micrografias dos HDLs e dos análogos calcinados, sendo: (a) <i>ZnMgAl</i> carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> acetato, (c) <i>ZnMgAl</i> benzoato, (d) <i>ZnMgAl</i> cal carbonato, (e) <i>ZnMgAl</i> cal acetato e (f) <i>ZnMgAl</i> cal benzoato.....	70
Figura 40: Micrografias dos HDLs reconstruídos, sendo: (a) <i>ZnMgAl</i> R carbonato, (b) <i>ZnMgAl</i> R acetato, (c) <i>ZnMgAl</i> R benzoato, (d) <i>ZnMgAl</i> R água.....	71

Figura 41: Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) <i>ZnMgAl</i> HDL e (b) <i>ZnMgAl</i> cal.....	72
Figura 42: Difratoogramas de Raios X das amostras (a) <i>FeMgAl</i> carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> acetato e (c) <i>FeMgAl</i> benzoato.....	73
Figura 43: Difratoogramas de Raios X das amostras (a) <i>FeMgAl</i> cal carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> cal acetato e (c) <i>FeMgAl</i> cal benzoato.....	75
Figura 44: Difratoogramas de Raios X das amostras (a) <i>FeMgAl</i> R carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> R acetato, (c) <i>FeMgAl</i> R benzoato e (d) <i>FeMgAl</i> R água.....	76
Figura 45: Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) <i>FeMgAl</i> carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> acetato, (c) <i>FeMgAl</i> benzoato.....	77
Figura 46: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500 °C, sendo: (a) <i>FeMgAl</i> cal carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> cal acetato e (c) <i>FeMgAl</i> cal benzoato.....	78
Figura 47: Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) <i>FeMgAl</i> R carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> R acetato, (c) <i>FeMgAl</i> R benzoato e (d) <i>FeMgAl</i> R água.....	78
Figura 48: Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) <i>FeMgAl</i> carbonato, (b) <i>FeMgAl</i> acetato e (c) <i>FeMgAl</i> benzoato.....	79
Figura 49: Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) <i>FeMgAl</i> HDL e (b) <i>FeMgAl</i> cal.....	80
Figura 50: Monitoramento da fotodegradação do AM com o tempo utilizando o HDL <i>TiMgAl</i> carbonato.....	82
Figura 51: Cinética de <i>pseudo</i> primeira ordem para a fotodegradação do AM utilizando: (a) <i>ZnMgAl</i> HDL, (b) <i>ZnMgAl</i> calcinado e (c) <i>ZnMgAl</i> reconstruído.....	83
Figura 52: Cinética de <i>pseudo</i> primeira ordem para a fotodegradação do AM utilizando: (a) <i>FeMgAl</i> HDL, (b) <i>FeMgAl</i> calcinado, (c) <i>FeMgAl</i> reconstruído, (d) <i>FeMgAl</i> HDL fenton, (e) <i>FeMgAl</i> calcinado fenton, (f) <i>FeMgAl</i> reconstruído fenton..	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas mais comuns de Processos Oxidativos Avançados.....	5
Tabela 2: Materiais preparados com seus devidos sais e proporções.....	27
Tabela 3: Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos para os difratogramas da Figura 9 e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.....	33
Tabela 4: Valores dos parâmetros a e c obtidos para os HDLs $MgAl$ reconstruídos valores de referência de um HDL padrão.....	36
Tabela 5: Análise termogravimétrica dos HDLs do tipo hidrotalcita sintetizados.....	41
Tabela 6: Valores dos parâmetros a e c obtidos para os HDLs do tipo $TiMgAl$ e os valores de referência de um HDL padrão.....	45
Tabela 7: Valores dos parâmetros a e c obtidos para os HDLs do tipo $TiMgAl$ R e os valores de referência de um HDL padrão.....	48
Tabela 8: Análise termogravimétrica dos HDLs sintetizados contendo titânio.....	55
Tabela 9: Análise termogravimétrica dos HDLs contendo titânio obtidos após a reconstrução.....	56
Tabela 10: Energia de <i>band gap</i> calculada para os materiais $TiMgAl$ sintetizados..	61
Tabela 11: Valores dos parâmetros a e c obtidos para os HDLs do tipo $ZnMgAl$ e os valores de referência de um HDL padrão.....	62
Tabela 12: Valores dos parâmetros a e c obtidos para os HDLs do tipo $ZnMgAl$ R e os valores de referência de um HDL padrão.....	65
Tabela 13: Análise termogravimétrica dos HDLs sintetizados contendo zinco.....	69
Tabela 14: Energia de <i>band gap</i> calculada para os materiais $ZnMgAl$ sintetizados.	72
Tabela 15: Valores dos parâmetros a e c obtidos para os HDLs do tipo $FeMgAl$ e os valores de referência de um HDL padrão.....	74

Tabela 16: Valores dos parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> obtidos para os HDLs do tipo <i>FeMgAl</i> R e os valores de referência de um HDL padrão.....	76
Tabela 17: Análise termogravimétrica dos HDLs sintetizados contendo ferro.....	80
Tabela 18: Energia de <i>band gap</i> calculada para os materiais <i>FeMgAl</i> sintetizados.	81
Tabela 19: Tempo de meia vida (min) calculado para os materiais HDLs sintetizados.....	83
Tabela 20: Tempo de meia vida (min) calculado para os materiais calcinados sintetizados.....	84
Tabela 21: Tempo de meia vida (min) calculado para os materiais após a reconstrução.....	85
Tabela 22: Tempo de meia vida(min) para reações Foto-Fenton para os materiais <i>FeAlMg</i> sintetizados e pra os reconstruídos.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

Å - Angström

θ – ângulo theta

AM – Azul de metileno

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

Cal - Calcinado

d – Espaçamento basal

DRX – Difração de Raios X

Eg – Energia de *band gap*

ERD-UV-Vis – Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR -ATR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier pela técnica de refletância total atenuada (Attenuated Total Reflectance)

HDL – Hidróxido duplo lamelar

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

POAs – Processos Oxidativos Avançados

R - Reconstruído

RMN-MAS – Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (Magic Angle Spinning)

RMN-CP-MAS – Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (Cross Polarization-Magic Angle Spinning)

TGA – Análise Termogravimétrica

UV – Ultra violeta

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas, por coprecipitação a pH constante, hidróxidos duplos lamelares, HDLs, com diferentes cátions na camada brucita (Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3}) e diferentes ânions presentes entre as lamelas (carbonato, acetato e benzoato). Após calcinação a 500°C , os materiais retornaram à estrutura original por contato com água ou soluções salina de carbonato, acetato ou benzoato. Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, ERD, MEV e TGA. Também foi avaliada a atividade catalítica na fotodegradação do azul de metileno, AM.

A obtenção dos HDLs sintetizados foi confirmada pelos difratogramas de raios X e, de acordo com as imagens de MEV, apresentaram as camadas características, inclusive após a calcinação. As distâncias interplanares aumentaram com o aumento do ânion intercalado. O efeito de memória foi confirmado após a exposição dos óxidos mistos com soluções de sais dos ânions.

Em relação à atividade fotocatalítica, foi observado que os materiais são muito adsorventes, o que poderia indisponibilizar os sítios ativos onde há geração de radicais $\cdot\text{OH}$. Os HDLs que apresentaram maiores atividades foram aqueles preparados com o ânion carbonato. Os HDLs com Ti^{+4} apresentaram resultados comparáveis ao catalisador comercial P25 (100% de TiO_2 , sendo 70% anatase e 30% rutilo), tendo em vista o menor teor de TiO_2 no HDL. Os HDLs com Zn^{+2} apresentaram resultados semelhantes aos do Ti^{+4} . Os HDLs com Fe^{+3} somente foram ativos quando em reações de Fenton.

ABSTRACT

In this study layered double hydroxides, LDHs with different cations in the brucite layer (Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3}) and different anions between the layers (carbonate, acetate and benzoate) were synthesized by co-precipitation at constant pH. After calcination at 500°C , the structures were recovered by contact with water or saline solutions of carbonate, acetato or benzoate. The materials were characterized by XRD, FTIR, DRS, SEM e TGA and were evaluated for the methylene blue photodegradation.

According to X ray diffraction, the patterns of synthetized LDHs were typical of the layered double hydroxide structure. It was observed that increasing of the intercalated anion increased interplanar distance. The SEM images showed lamellar characteristics before and after calcination. The memory effect was confirmed after exposition of the mixed oxides with anionic solutions by DRX.

The photocatalytic experiments showed that the materials are good adsorbents and for this reason, the generation of $\bullet\text{OH}$ radicals in the active sites was inhibited. The carbonate materials were more active than the others. The Ti^{+4} LDHs showed similar results to the P25. The LDHs containing Zn^{+2} exhibited similar results to the Ti^{+4} . The Fe^{+3} LDHs were active only in Fenton reaction.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento inadequado de efluentes industriais gera efeitos graves ao meio ambiente e dentre os grandes agressores ambientais encontram-se as indústrias de tingimento. Nelas são gerados grandes volumes de efluentes com alta carga orgânica e com forte coloração oriunda da presença de corantes. Essa coloração na água interfere na fotossíntese natural causando alterações no meio aquático e, também, dificulta o tratamento para torná-la potável.¹⁻³ Aliado a uma legislação mais vigorosa têm-se buscado novas tecnologias para um tratamento mais adequado já que as técnicas tradicionais de tratamento de águas residuais têm-se mostrado pouco eficientes quando da presença de corantes sintéticos, devido, em parte, à estabilidade química desses poluentes.⁴

Entre as tecnologias que tem despertado interesse em muitos pesquisadores estão os Processos Oxidativos Avançados, os POAs, que na presença de semicondutores (geralmente TiO_2 , ZnO e CdS) e luz geram radicais $\bullet\text{OH}$ em meio aquoso que são capazes de mineralizar compostos orgânicos rapidamente.⁵⁻⁸

Entre essas novas tecnologias encontra-se o uso de hidrotalcitas na degradação de corantes. Hidrotalcitas ou Hidróxidos Duplos Lamelares, HDLs, ou, ainda, argilas aniônicas são materiais lamelares compostos por camadas do tipo *brucita* (hidróxido de magnésio). Nesta camada um cátion Mg^{+2} pode ser substituído por cátions M^{+3} gerando um excesso de cargas positivas que são compensadas por ânions interlamelares. Dessa maneira, a fórmula genérica para esses materiais é dada por $[\text{M}^{+2}_{1-x} \text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{-n}]_{x/n-z} \text{H}_2\text{O}$.⁹ Esses materiais apresentam efeito de memória que é observado quando, após submetidas à calcinação, as hidrotalcitas retomam sua estrutura inicial quando os óxidos mistos são colocados em contato com soluções contendo o ânion inicial ou um outro diferente.

Devido a grande versatilidade em combinar íons metálicos, as hidrotalcitas podem ser aplicadas em diferentes áreas da química de materiais como: síntese de polímeros, síntese de filmes finos, catálise, eletrodos e síntese de materiais híbridos inorgânicos.¹⁰

Muitos estudos estão sendo desenvolvidos no uso de argilas aniônicas em reações oxidativas avançadas, inclusive na área de degradação de corantes. Entre eles encontramos Carja¹¹ e Dvininov¹² que fotodegradaram utilizando HDLs, respectivamente, os corantes *drimaren red* e *navy* e o corante azul de metileno.

Neste trabalho, argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, foram sintetizadas inserindo-se cátions na camada brucita (Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3}) e variando-se o ânion presente entre as lamelas (carbonato, acetato e benzoato). Suas características lamelares e propriedades estruturais foram investigadas tanto para os HDLs originais como para os calcinados. Também foi estudado o efeito de memória para óxidos mistos. As potencialidades de uso desses materiais como fotocatalisadores na reação de degradação do azul de metileno, AM, foram estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Corantes orgânicos são amplamente utilizados pelas indústrias têxteis, de artefatos de couro, de tintas, de cosméticos e de alimentos. Durante o processamento parte desses corantes é perdida (5-15%) e acaba sendo descartada nos efluentes dessas indústrias. O tratamento inadequado desses efluentes gera, além da poluição visual, efeitos graves ao meio ambiente e o não tratamento faz com que a coloração na água interfira na fotossíntese natural causando alterações no meio aquático e, também, dificulta o tratamento para torná-la potável.¹⁻³ Grande parte desses corantes não são biodegradáveis e podem se reduzir a intermediários ainda mais perigosos em condições anaeróbicas.⁴ Aliado a uma legislação mais rigorosa, tem-se buscado tecnologias eficientes para um tratamento mais adequado tendo em vista que as técnicas tradicionais de tratamento de águas residuais têm-se mostrado pouco eficientes quando da presença de corantes sintéticos, devido, em parte, a estabilidade química desses poluentes. Entre essas tecnologias, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs) que utilizam semicondutores que, ao serem irradiados por luz ultravioleta, geram radicais hidroxila em meio aquoso capazes de degradar uma variedade de contaminantes orgânicos de maneira rápida e não seletiva levando a mineralização parcial ou completa do contaminante.⁵

Em geral, são utilizados semicondutores inorgânicos (basicamente TiO_2 , ZnO e CdS) como representado na **Figura 1**. Esses semicondutores fotossensíveis, quando irradiados com luz solar ou mesmo artificial, promovem os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) produzindo sítios redutores e oxidantes na partícula do catalisador.⁶ A degradação do contaminante pode ser dada por duas rotas: diretamente no sítio ativo gerado ou através de reações com radicais livres, formados também nesses sítios ativos, como é o caso do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$).⁷⁻⁸

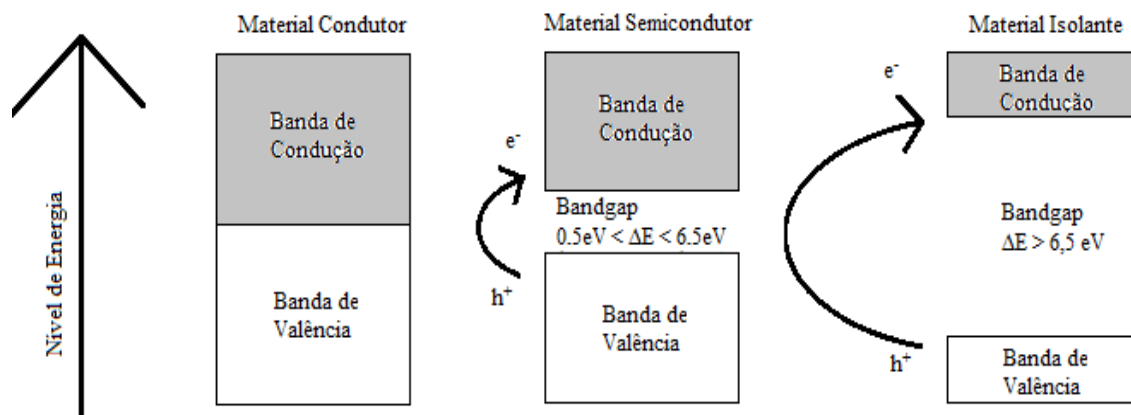


Figura 1. Representação de Materiais Condutores, Semicondutores e Isolantes.⁶

Hoffmann⁷ enumera os principais passos de um mecanismo fotoquímico na superfície de TiO₂ (**Figura 2**). Formação de uma carga gerada por um fóton (1), recombinação da carga gerada liberando calor (2), início da oxidação na banda de valência (3), início da redução na banda de condução (4), hidrólise ou reações com espécies ativas de oxigênio e reações fotocatalíticas para a mineralização de produtos (5), sequestro do elétron da banda de condução no balanço superficial da cadeia de produção do Ti(III) (6), sequestro da vacância da banda de valência para o grupo funcional titanol (7).

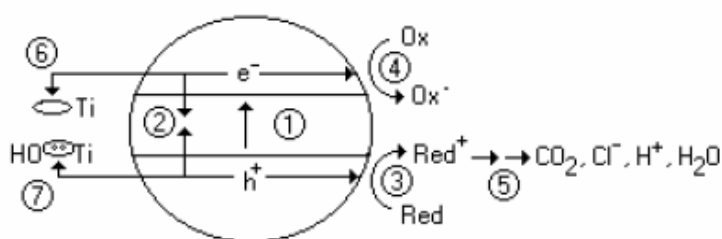


Figura 2. Principais etapas envolvidas na oxi-redução na superfície de TiO₂.⁷

Os POAs dividem-se em processos homogêneos e heterogêneos. Nos processos homogêneos, o catalisador está dissolvido na fase aquosa e, dependendo do caso, pode ser um problema por si só para o meio ambiente. Além disso, a dificuldade de separação torna necessária a adaptação para a possível remoção no final do processo, tornando-o economicamente inviável. Os processos em que o

catalisador está em uma fase diferente do contaminante, chamado de processos heterogêneos, são vantajosos tendo em vista a fácil separação do catalisador.¹³

Entre as muitas técnicas em que são empregadas nos POAs podemos encontrar: fotólise, fotocatalise, processos Fenton e foto-Fenton, ozonização, entre outros.¹⁴ Os principais tipos de POAs estão citados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Sistemas mais comuns de Processos Oxidativos Avançados (adaptado de Huang *et al.*¹⁵ (1993))

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	UV (fotólise)
	UV/Vácuo (vácuo ultravioleta)
	O ₃ /UV (ozonização fotolítica)
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fe ⁺³)/UV (foto-Fenton)
	Sem Irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (reagente de Fenton)	
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³ (tipo Fenton)	
Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação
	Semicondutor/O ₂ /UV (fotocatalise)
	Semicondutor/H ₂ O ₂ /UV
	Sem Irradiação
Eletro-Fenton	

Entre os sistemas que são relatados para a fotodegradação de contaminantes orgânicos podemos citar exemplos como o de Becker e colaboradores¹⁶ que sintetizaram catalisadores nanocristalinos de ZnO e avaliaram a sua atividade fotocatalítica na degradação do corante rodamina B sob radiação visível. Após a realização dos testes catalíticos foi confirmado que os materiais com menor tamanho

de cristalitos e os mais cristalinos foram os que apresentaram um maior rendimento nas reações de fotodegradação. Outro exemplo de sistema utilizado foi o desenvolvido por Mezyk e colaboradores¹⁷, para aplicação em fotodegradação de medicamentos sulfurados. Nesse trabalho, foi comprovado que o uso de feixe de elétrons como fonte de irradiação conduziu a uma maior eficiência de degradação que em sistemas onde somente são gerados radicais hidroxila.

Jyothi e colaboradores¹⁸ mostram o desenvolvimento de um sistema sonofotocatalítico visando degradar fenol de efluentes utilizando ultrassom, UV e um semicondutor. Nesse sistema, ultrassom em uma faixa de frequência entre 20 e 1000 kHz é transmitido a uma solução aquosa criando uma cavitação acústica; micro bolhas são formadas e, subsequentemente, colapsadas liberando a alta energia que estava confinada nas bolhas. Quando o semicondutor é irradiado na presença desse ultrassom gera-se um efeito sinérgico muito eficiente para geração de radicais livres.¹⁹

Cirne²⁰ desenvolveu fotocatalisadores de TiO₂ suportados em SiO₂ gel e SiO₂ aerossil utilizando o método *grafting* e avaliou a atividade dos mesmos em reação de fotodegradação do corante azul de metileno. Foi observado que os materiais preparados apresentaram elevada atividade, degradando o contaminante em aproximadamente 13 min. Pinho e colaboradores²¹ reportaram o uso de TiO₂ na degradação fotocatalítica de uma cianobactéria, extremamente tóxica, que possui efeitos carcinogênicos graves e que causa incalculáveis transtornos no tratamento de águas.

Como pode-se observar muitos são os estudos tendo em vista a degradação de contaminantes e os materiais utilizados para tanto. Tecnologias tem sido desenvolvidas e novos materiais surgem a todo momento como alternativa a metodologias que estão tornando-se ultrapassadas. Entre essas novas alternativas, aparecem os materiais do tipo hidróxidos duplos lamelares (HDL), também chamados de hidrotalcitas ou argilas aniônicas, como uma opção promissora em reações oxidativas avançadas.

2.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também chamados de argilas aniônicas, são materiais que apresentam, geralmente, dois cátions metálicos na sua lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar. O HDL mais comum é o do tipo hidrotalcita, que possui Mg^{+2} e Al^{+3} como cátions di e tri valentes, respectivamente, e carbonato como ânion interlamelar. A natureza desses cátions e ânions pode mudar, entretanto os padrões de difração são muito semelhantes ou idênticos ao da hidrotalcita original, o que dá origem aos denominados “compostos do tipo hidrotalcita”.²²

As argilas aniônicas são relativamente raras e estão associadas a formações metamórficas, são geralmente encontradas em depósitos salinos, sendo formadas em baixas condições de pressão e temperatura.²³ As hidrotalcitas foram reportadas pela primeira vez em 1842, por Norway, com a seguinte fórmula: $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$. Já a síntese desses materiais teve seu início em 1933 com Feitknecht que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base.²⁴

Em princípio, para a síntese de HDLs, vários cátions podem ser utilizados e, devido a essa grande versatilidade de combinação de íons, os materiais do tipo hidrotalcita podem ser aplicados em diferentes áreas da química de materiais como: carga em polímeros e filmes finos, catálise, eletrodos e síntese de materiais híbridos inorgânicos.¹⁰ Mais recentemente tem sido aplicado em reações fotocatalíticas para a degradação de poluentes orgânicos.²⁵⁻²⁶

2.2.1 Estrutura

A caracterização dos HDL foi iniciada com Allman (1968)²⁷ e Taylor (1969)²⁸ e continua até hoje. Esses materiais contam com uma estrutura semelhante a da brucita ($Mg(OH)_2$), possuindo os íons Mg^{+2} coordenados octaedricamente por grupamentos hidroxila com os octaedros compartilhando suas arestas, formando camadas uniformemente neutras, que se organizam através de ligações de hidrogênio. Quando um íon Mg^{+2} é substituído por um do tipo M^{+3} , uma carga

positiva é gerada na estrutura. Essa carga positiva pode ser compensada por ânions intercalados entre as camadas, levando à estrutura da hidrotalcita, como é mostrado na **Figura 3**.^{9,29} Essas camadas são empilhadas uma sobre as outras e mantidas unidas através de Forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

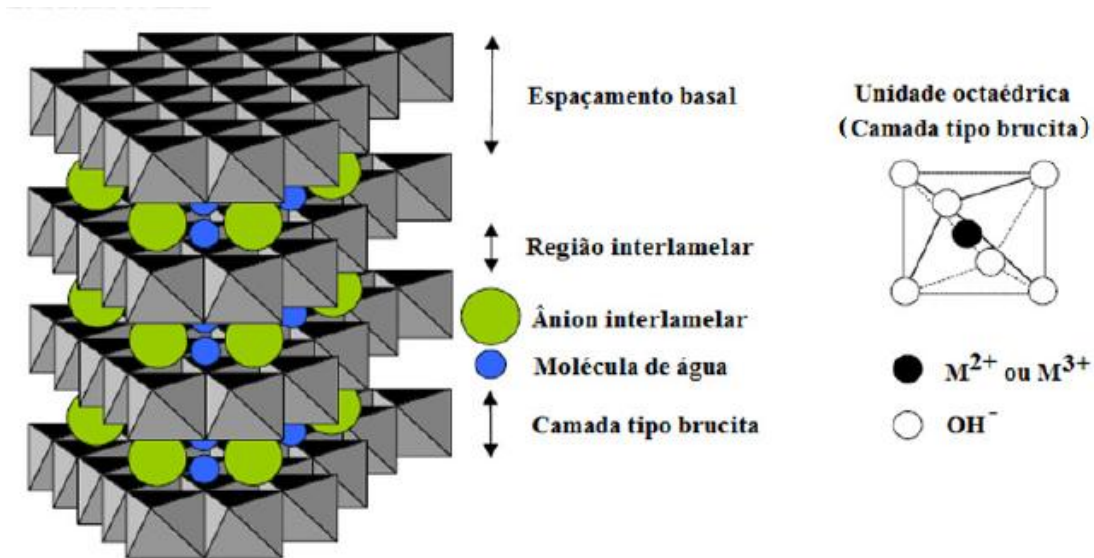
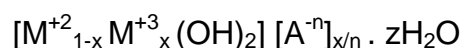


Figura 3. Esquema tridimensional da estrutura da hidrotalcita. (Adaptado de Goh *et al.*, 2008)²⁹

Quando há substituição isomórfica dos cátions Mg^{+2} , por cátions trivalentes de raio similar, obtém-se lamelas positivamente carregadas. Para que haja a estabilização dessas lamelas são necessárias moléculas de água e ânions interlamelares. Estudos de difração de raios-X em monocristal e no pó, de RMN 1H e EXAFS mostram que existe uma grande desordem dos ânions e da água interlamelar, em comparação com as camadas positivas, dessa forma são livres para se mover pela quebra de ligações de hidrogênio para formar novas ligações.³⁰⁻

31

Hidrotalcitas possuem fórmula geral:



Onde:

- M^{+2} - cátion metálico divalente;
- M^{+3} - cátion trivalente;
- A^{-n} - ânion intercalado com carga -n;
- x - razão entre os cátions di e trivalentes;
- z - número de mols de água.

Os cátions devem se enquadrar em uma faixa coerente de raios iônicos (0,50 a 0,74Å), tendo um raio suficientemente grande para se coordenar com os ânions hidroxila, mas não tão grande a ponto de não acomodar essa coordenação. Os cátions M^{+2} mais comuns são Mg^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} , os M^{+3} mais comumente usados são Al^{+3} , Ga^{+3} , Fe^{+3} e Mn^{+3} e os ânions de compensação podem ser CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ou RCO_2^{2-} . As hidrotalcitas podem conter também cátions M^+ e M^{+4} , mas limitam-se a exemplos específicos, tais como Li^+ e Ti^{4+} .⁹

Encontram-se na literatura HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo 3R, como a hidrotalcita, e um sistema hexagonal com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo espacial 2H. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura pertencente ao sistema hexagonal, designada 1H, que está relacionada com uma série de HDLs altamente hidratados. A **Figura 4** ilustra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H.²²

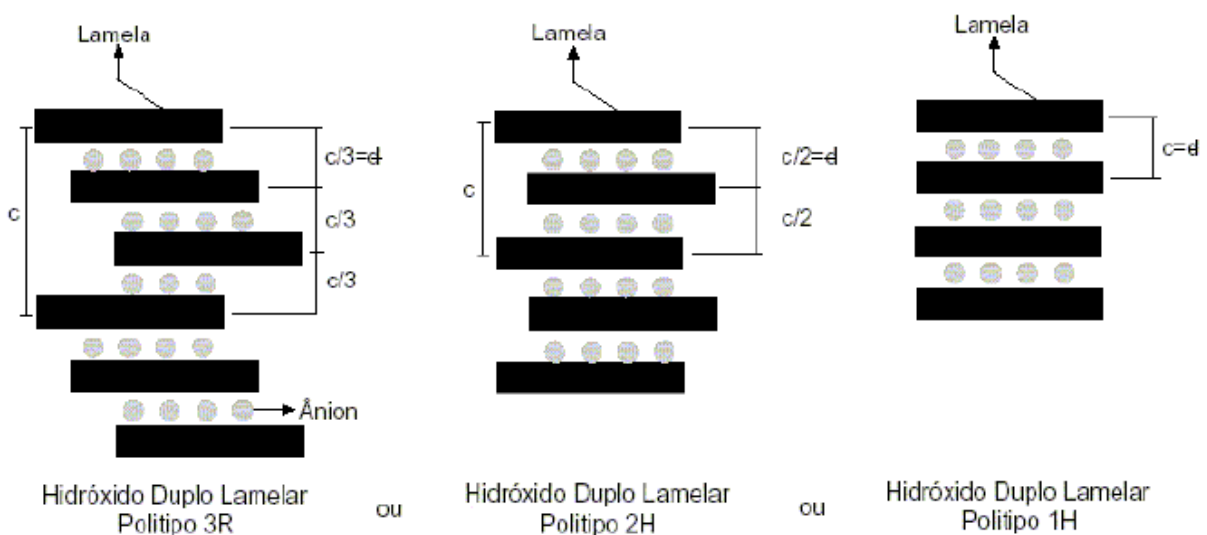


Figura 4. Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares.²²

As hidrotalcitas sintetizadas possuem geralmente uma simetria romboédrica, pertencendo ao grupo espacial 3R e os parâmetros da célula unitária, mostrados na **Figura 5**, são: **a** que corresponde à distância entre dois cátions metálicos e o parâmetro **c** que varia de acordo com o tamanho do ânion interlamelar e do grau de hidratação, corresponde a três vezes a distância simples de uma camada metálica à outra, $c = 3d$ (distância interlamelar, **d**).³²

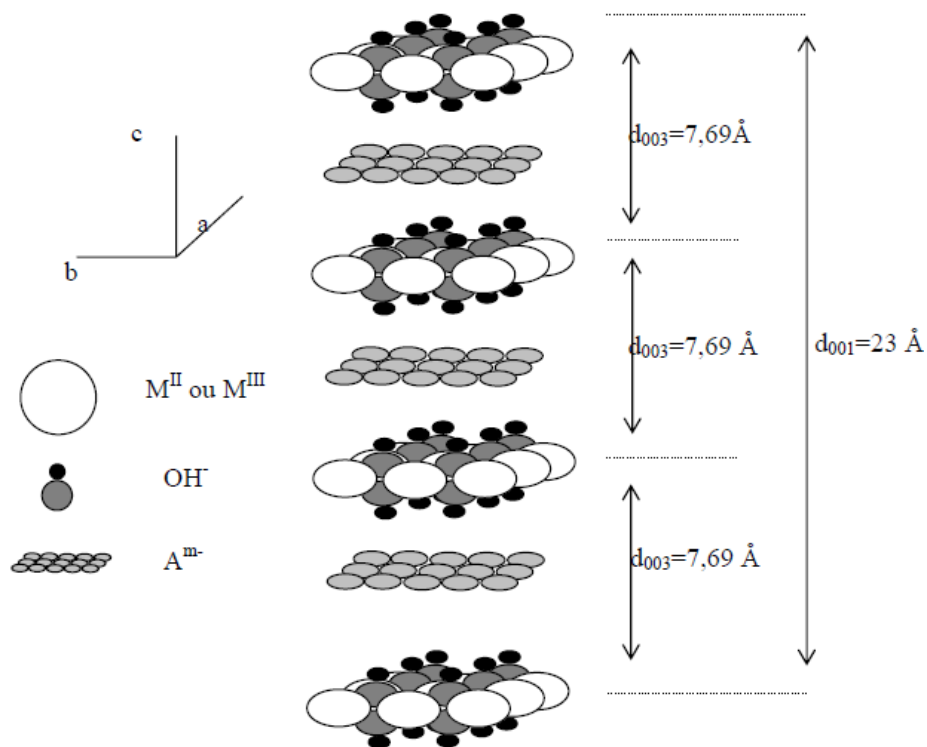


Figura 5. Parâmetros de célula unitária da hidrotalcita.³³

2.2.1.1 Natureza dos cátions metálicos

Muitos HDLs contendo uma variedade de cátions metálicos, tem sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes podem ser: Mg^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} e Mn^{+2} ; e os trivalentes podem ser: Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+3} , Co^{+3} , Sc^{+3} e Ga^{+3} . Há estudos em que é utilizado cátions M^{+} e M^{+4} , como por exemplo Li^{+} , Si^{+4} e Ti^{+4} .^{22,30-31, 34}

Dependendo da combinação utilizada, obtém-se resultados muito variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado.

Para um material ser considerado um HDL, não necessariamente precisa ser constituído por dois cátions metálicos. Como exemplos, Prince e colaboradores³⁴ sintetizaram HDLs contendo várias combinações contendo Ni, Co, Al, Mg, Cu e Fe. Marcu e colaboradores sintetizaram HDLs com Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb.³⁵ Muitas argilas aniônicas possuem misturas de cátions, tanto di como trivalentes em sua estrutura, geralmente com um deles em quantidade predominante e outros em pequenas proporções.

A fórmula geral permite prever infinitas combinações de cátions que formariam HDLs, no entanto, algumas restrições são observadas, que serão discutidas posteriormente.

A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDLs (M^{II}/M^{III}) pode variar em uma faixa de 1 a 8. Essa razão determina a densidade de carga na lamela, tendo uma grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e troca iônica. De maneira geral, o aumento dessa razão diminui a cristalinidade do material. Quanto à capacidade de troca iônica esse efeito é um pouco mais complexo; a redução nessa razão, ou o aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca.³⁶

2.2.1.2 *Natureza dos ânions*

Na literatura encontram-se inúmeras espécies aniônicas de intercalação, onde podemos mencionar:

- haletos: F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- oxo-ânions: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...
- ânions complexos: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$...
- polioxo-metalatos: $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$...
- ânions orgânicos: alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...

São raríssimos os casos em que há mais de um ânion no domínio interlamelar.

Durante a preparação um fator muito importante deve ser considerado: é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar, conferida pelo ânion intercalador. Quanto maior for essa capacidade, mais facilmente será formado o HDL.²²

2.2.2 Propriedades

2.2.2.1 Estabilidade térmica e capacidade de troca iônica

Na literatura são apresentados estudos relacionados à estabilidade térmica de hidrotalcitas e de seus similares sintéticos (estrutura $MgAl-CO_3$). Tanto a hidrotalcita quanto os materiais sintéticos apresentam faixas de temperatura (que variam pouco de um material para o outro) onde há decomposição de algumas espécies. Em atmosfera inerte, tem-se uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200°C, onde há a perda da água de hidratação. De 200°C até aproximadamente 450°C observa-se a decomposição do carbonato intercalado e das hidroxilas. De 450 °C até 600 °C observa-se a decomposição das hidroxilas restantes levando a formação de óxidos duplos de alumínio e magnésio, com o colapso da estrutura lamelar. Estudos mostram que a sequência pode apresentar algumas variações conforme a razão entre os cátions presentes.³⁷ Mostram também, que a estabilidade térmica dos ânions intercaladores não é muito influenciada pelos tipos de cátions presentes nas lamelas, no entanto, é observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar essa decomposição.³⁸⁻³⁹

As argilas aniônicas são uma das principais classes de trocadores de ânions, no entanto são raros os trabalhos específicos sobre troca iônica em HDLs. Essa capacidade é utilizada praticamente na troca de ânions interlamelares com o intuito de preparar novos materiais.⁴⁰

2.2.2.2 Porosidade e área específica

A porosidade e área dos HDLs são de grande importância para a aplicabilidade desses materiais como adsorventes e catalisadores. Na literatura encontram-se valores médios de área específica entre 50 e 80 m²/g, sendo raros valores maiores que 80 m²/g, entretanto Reichle⁴¹ registrou um valor de área específica de 200 m²/g para uma amostra tratada hidrotérmicamente a 65°C.

A área específica de HDLs é afetada pelo tratamento hidrotérmico (temperatura e tempo), pela velocidade de adição dos reagentes (nos métodos de coprecipitação e sal-óxido) e pela concentração das soluções utilizadas. Todos esses fatores afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas, influenciando, dessa forma, a área específica do material formado.²²

Em outro estudo realizado por Reichle⁴² foi verificada a porosidade de um HDL do sistema [MgAl-CO₃], preparado e calcinado a 450 °C. Para o material que não foi calcinado, os poros observados apresentaram diâmetro entre 75 e 300 Å, após o aquecimento observou-se o aparecimento de um grande número de poros entre 20 e 40 Å. No caso do calcinado, 60% da área específica corresponde aos poros desse material, portanto tem-se um expressivo aumento da área específica em relação ao não calcinado.

2.2.2.3 Efeito de memória

Outra característica muito interessante é o efeito de memória dos materiais após a calcinação. Esse efeito de memória refere-se à capacidade de regeneração da estrutura dos HDLs após a decomposição térmica pela simples adição de soluções do íon inicial ou outro íon ou simplesmente pela adição de água ao produto final. Assim, reidrata-se e intercala-se uma quantidade de ânion de maneira a manter a eletroneutralidade da estrutura. Há estudos que reportam esse comportamento até mesmo quando o material é exposto à umidade do ar.⁴³ Entretanto, esse comportamento somente é observado quando a hidrotalcita é

tratada até determinadas temperaturas, após as quais a decomposição térmica pode ser irreversível devido a formação de fases mais estáveis.³²

As argilas aniônicas constituem uma das principais classes de trocadores iônicos devido a esse efeito de memória, permitindo remover a camada intermediária e substituí-la por outro ânion, gerando novos materiais (**Figura 6**).⁴⁴ Muitos estudos tem sido realizados em relação a adsorção de corantes,⁴⁵⁻⁴⁷ tiosulfato⁴⁸, fenol⁴⁹, fármacos⁵⁰, entre outros.

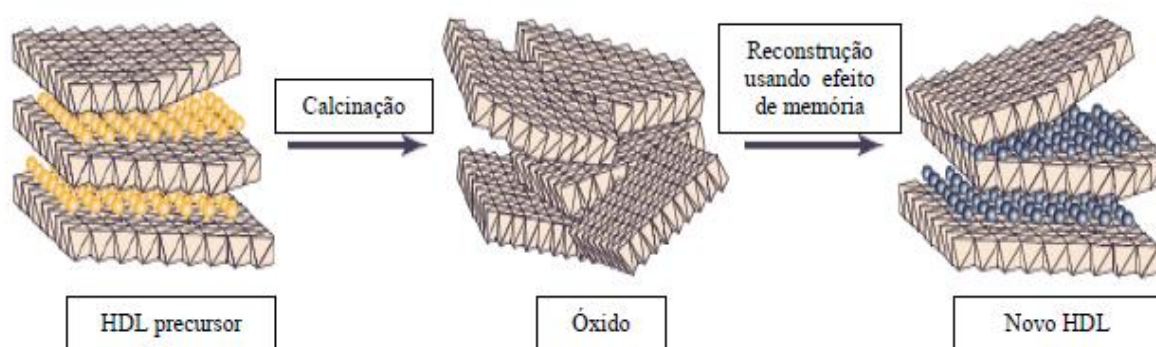


Figura 6. Esquema representando a propriedade do efeito de memória.⁴⁴

2.2.3 Métodos de Síntese

A preparação de HDLs pode ser realizada pelo método da síntese direta ou de síntese indireta. As principais metodologias de síntese direta são o método de coprecipitação, também chamado de sal-base, o método de sal-óxido e a síntese hidrotérmica (esta menos utilizada que as demais). Os métodos de síntese indireta envolvem a substituição do ânion intercalador de um precursor HDL a saber: (a) troca iônica direta em solução, (b) troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido, (c) regeneração do precursor calcinado, em meio contendo o ânion a ser substituído e (d) substituição em fase dupla, partindo de um precursor contendo um tensoativo aniônico sulfatado ou sulfonado.

2.2.3.1 Coprecipitação ou método sal-base

É o método mais utilizado na preparação de hidróxidos duplos lamelares e pode ser realizado em pH variável ou em pH constante. Neste método, outras condições devem ser controladas, como a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, a agitação (de preferência mais vigorosa) e a temperatura da mistura.²²

Este método consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado.⁴¹ Nesse método é necessário que a precipitação seja realizada em temperaturas mais baixas (inferiores a 35 °C) para evitar a precipitação de hidróxidos simples. Posteriormente realiza-se um tratamento hidrotérmico para que haja a cristalização do material.

Na síntese por coprecipitação a pH constante adiciona-se concomitantemente as soluções com os sais dos cátions e a solução alcalina. Quando comparado ao método a pH variável tem-se como desvantagem o aparato mais oneroso na preparação e como vantagem a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle das condições.

Esse maior controle das condições tornou possível determinar em que faixas de valores de pH (pH 9) há formação dos HDLs e onde estes se apresentam melhor ordenados, servindo hoje como referências para várias preparações.²²

2.2.3.2 Método do sal-óxido

Este método consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso, quantidades constantes da solução do metal trivalente são adicionadas sobre a suspensão do óxido do metal divalente. Essa adição é lenta de forma a manter o pH constante.²²

O método sal-óxido apresenta algumas limitações como: o óxido do cátion deve sofrer hidrólise lenta, o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente e o ânion a ser intercalado deve ser estável em meio ácido.

2.2.3.3 Síntese hidrotérmica

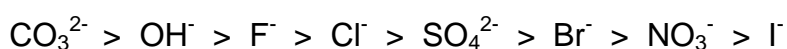
A síntese hidrotérmica utiliza os dois cátions na forma de óxido e é realizada a altas pressões e temperaturas. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar.⁴¹ Em alguns casos, no lugar da solução ácida se utiliza o anidrido do mesmo.

Embora eficiente, esse método é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados semelhantes.

2.2.3.4 Substituição do ânion interlamelar

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento das camadas positivas, aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática, torna favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é muito utilizada na preparação de novos HDLs, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado.²²

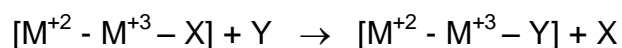
Independentemente do método de substituição utilizado, é extremamente importante conhecer a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar, devendo-se considerar a ordem de classificação de ânions quanto a capacidade de estabilização realizada por Miyata:³⁶



Esta série é efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Em termos da cinética da substituição é necessário observar cada caso individualmente,

pois depende do tamanho, da carga e da geometria do ânion a ser substituído bem como do ânion a ser intercalado.^{30,51}

Os métodos empregados para substituição do ânion interlamelar podem ser resumidos da seguinte reação:



A troca iônica direta em solução utiliza uma solução concentrada do ânion de interesse e, normalmente, um HDL contendo cloreto é utilizado como precursor. O ânion a ser intercalado deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela do que o precursor e estar em quantidade suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido da troca.

Este método tem como maior limitação a eficiência de troca, que na maioria das vezes é baixa e a quantidade resultante do ânion precursor é classificada como impureza.

Entre os métodos de substituição do ânion encontra-se o método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado. Este método depende da preparação do precursor contendo carbonato e da calcinação do mesmo em uma temperatura adequada (normalmente 500°C por 4 h). O uso de carbonato se justifica por este se decompor em temperaturas inferiores a de outros ânions, como cloreto e nitrato. Além disso, o gás da decomposição deste ânion não é oxidante como o Cl₂ e o NO₂.

O óxido misto obtido é colocado em contato com a solução do ânion a ser trocado ocorrendo a regeneração da estrutura em lamelas do HDL. Esse processo ocorre devido à propriedade de efeito de memória que os HDLs apresentam.

Uma das limitações desse método é que há um aumento do pH durante a regeneração da estrutura lamelar. Essa elevação pode levar a intercalação de hidroxilas que competirão com a intercalação do ânion de interesse. Cabe salientar que, para que a troca seja efetiva, é necessário evitar o contato do material calcinado com o dióxido de carbono do ar, que levaria a regeneração da estrutura com carbonato intercalado.²²

2.2.4 Parâmetros para a Síntese

Alguns aspectos que influenciam a formação de um HDL devem ser considerados durante a síntese para que os materiais apresentem alta cristalinidade e pureza de fases.

2.2.4.1 Fatores relacionados aos cátions

A preparação de um HDL tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em um certo estado de oxidação, por um outro (ou o mesmo) em um estado de oxidação diferente. Alguns aspectos são importantes para prever se um dado par de cátions pode formar um hidróxido duplo lamelar, entre eles: diferença entre os raios iônicos dos cátions, número de coordenação, tamanho da esfera de coordenação e energia de retículo.

Cátions com raios iônicos muito distintos irão formar os hidróxidos simples e não um HDL. Para formar um HDL o número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo, necessita-se também que os tamanhos dos cátions mais os ligantes sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disso, as energias reticulares para os hidróxidos devem ser próximas.

A maioria dos HDLs, possuem cátions com raios iônicos entre 0,5 e 0,74 Å. Quando coloca-se cátions maiores o arranjo octaédrico não fica estável, levando a uma distorção no domínio interlamelar.

Deve-se considerar, ainda, as possíveis reações entre os cátions. Existe a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução de cátions) como em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base).²²

2.2.4.2 Estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial

A capacidade de estabilização do ânion que será colocado na estrutura é muito importante, principalmente nos preparados por coprecipitação. Quando

observa-se a série (presente na seção 2.2.3.4) pode-se prever que, se um HDL é preparado com um ânion com menor capacidade de estabilização que o OH⁻, em valores elevados de pH serão produzidos materiais contendo também o ânion hidroxila como ânion interlamelar.

2.2.4.3 Velocidade de adição

A velocidade de adição é um fator que deve ser controlado, tanto no método de síntese por sal-óxido como por coprecipitação, para que se obtenha HDLs com alta cristalinidade. Embora não haja estudos específicos sobre esse fator, foram observados melhores resultados quando a adição foi lenta e acompanhada de agitação vigorosa.

2.2.4.4 Aspectos relacionados à cristalização

Na maioria das vezes, a otimização do valor de pH e da velocidade de adição não são suficientes para produzir HDLs com alta cristalinidade. Para tanto, um tratamento hidrotérmico, após a adição, muitas vezes acompanhado por um aumento de pressão, leva a materiais mais cristalinos.

Reichle⁴¹ mostrou, em um estudo sobre o efeito do tratamento hidrotérmico na cristalinidade de um HDL, que há um aumento da cristalinidade do material à medida que a temperatura aumenta, até 200 °C, sendo que acima dessa temperatura obtêm-se subprodutos em grande proporção. O tratamento hidrotérmico também confere, em alguns casos, uma maior eficiência na substituição do ânion intercalador pela regeneração de um precursor calcinado.

2.2.5 Aplicação das Argilas Aniônicas

2.2.5.1 Utilização como adsorventes

Muitos estudos vem surgindo no sentido da utilização dos HDLs como adsorventes. Entre eles, encontram-se trabalhos como o de Rodrigues⁵². Nesse trabalho foram avaliados HDLs com diferentes cátions e ânions e a evolução estrutural pós tratamento em elevadas pressões. Estudos de adsorção de íons cromato e permanganato e de corantes como o azul de metileno e o vermelho congo foram realizados.

Tan e colaboradores⁵³ prepararam compósitos contendo óxidos de grafeno em HDL de *NiAl* e obtiveram uma alta adsorção ($277,80 \text{ mg g}^{-1}$) de urânio (IV) a partir de uma solução aquosa. Jiao e colaboradores⁵⁴ obtiveram 99,9% de remoção de ácido glutâmico em solução aquosa quando do contato com os óxidos do HDL *FeMg-CO₃*.

Goh e colaboradores⁵⁵ fizeram um estudo agrupando uma série de trabalhos que mostram o uso de materiais do tipo hidrotalcita na remoção de oxo-ânions prejudiciais a natureza e tão comumente presentes nos efluentes industriais, como por exemplo: cromato, arsenato, fosfato, entre outros.

2.2.5.2 Modificação de polímeros

Muitos estudos utilizando HDLs como modificadores de polímeros tem sido realizados. Elbasuney⁵⁶ sintetizou nanocompósitos poliméricos de polietileno com ácido acrílico contendo HDL. Foi observado que esse material apresenta características retardantes de chama e que em um intervalo de temperatura entre 400 e 500°C há formação de óxidos que protegem o polímero de uma degradação adicional. Nessa mesma linha, Li e colaboradores⁵⁷ utilizam HDLs na modificação de poliuretanas com o intuito de aumentar a resistência do polímero ao fogo.

Basu e colaboradores⁵⁸ mostraram inúmeros trabalhos utilizando compósitos elastoméricos com HDLs. O uso desses HDLs melhorou significativamente as propriedades mecânicas, óticas e térmicas de alguns polímeros. Além disso, a possibilidade de biocompatibilidade e os benefícios de serem ambientalmente mais amigáveis tornam esses materiais muito atraentes.

2.2.5.3 Aplicações farmacêuticas

A principal aplicação farmacêutica dos HDLs é como agente no tratamento de úlceras gástricas utilizando o HDL $MgAl-CO_3$, registrado como Talcid[®]. É um método efetivo para o tratamento de úlceras, pois inibe a ação do HCl do suco gástrico intestinal.

Outra aplicação dos HDLs no campo medicinal é como veículo na administração de drogas. Constantino e colaboradores⁵⁹ prepararam uma revisão no qual compilaram uma série de patentes recentemente registradas sobre a intercalação de medicamentos anti-inflamatórios e antibacterianos utilizando hidrotalcitas do sistema $MgAl$ e $ZnAl$. Nesses sistemas espera-se que o material intercalado tenha uma liberação gradual decorrente da destruição do material lamelar em função do ataque ácido intestinal.⁶⁰

2.2.5.4 Aplicações catalíticas

As argilas aniônicas são muito aplicadas como catalisadores heterogêneos, devido à grande superfície básica que possuem. Esses materiais podem ser utilizados também como suporte para os catalisadores e isso pode ocorrer de duas maneiras: (a) o catalisador, na forma aniônica, pode ser adsorvido na superfície do material ou (b) pode ser intercalado entre as lamelas. Os HDLs também podem servir como precursores para catalisadores, sendo que a forma mais comum de preparação é a calcinação. Neste método obtêm-se um oxi-hidróxido ou um óxido duplo, que geralmente apresenta uma superfície com área elevada e um grande número de sítios ativos.²²

Muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos no sentido de usar argilas aniônicas em reações oxidativas avançadas. Já foram reportados estudos em que esses materiais foram ativos na decomposição de poluentes orgânicos como, por exemplo, benzeno⁶¹, compostos fenólicos⁶²⁻⁶⁴ e pesticidas^{26, 65}.

Na área de degradação de corante existem vários estudos utilizando os HDLs. Carja e colaboradores¹¹ prepararam fotocatalisadores pela reconstrução de

argilas aniônicas em solução de NiSO_4 . Esses materiais efetivamente fotodegradaram os corantes em estudo (drimaren red e drimaren navy) e foi possível obter ótimos catalisadores as variáveis de preparação foram otimizadas. Dvininov e colaboradores¹² prepararam por impregnação compósitos $\text{SnO}_2/\text{MgAl-CO}_3$ e avaliaram a fotodegradação do corante azul de metileno. Foi observado que, embora haja adsorção, os materiais removeram em boa quantidade o azul de metileno de águas residuais. Outro exemplo é o de Xia e colaboradores⁶⁶, que sintetizaram três diferentes materiais fazendo modificações em um HDL ZnTi com Fe_3O_4 , CeO_2 e SnO_2 e avaliaram a atividade em reações de fotodegradação do vermelho ácido 14. Foi observado que, após 120 min, todos os materiais haviam degradado mais de 92% do corante e que mesmo após 4 regenerações térmicas os materiais apresentavam atividade superior a 80%, confirmando a viabilidade desses materiais.

Além da utilização como fotocatalisadores, as argilas aniônicas tem sido aplicadas como catalisadores em reações de alquilação, reações de oxidação, síntese de metanol, síntese de alcoóis de cadeia longa, entre outros.⁶⁷

O uso de argilas aniônicas como precursores catalíticos é uma alternativa na preparação de catalisadores com metais de transição. Como se sabe, os metais dos grupos 8 a 10 e os seus óxidos apresentam alta atividade catalítica e, conseqüentemente são muito utilizados em catálise. Muitas rotas podem ser utilizadas para a preparação desses catalisadores, contudo a preparação de catalisadores com mais de um metal se torna muitas vezes difícil devido à baixa homogeneidade estrutural e/ou a segregação química que normalmente reduzem a atividade catalítica e conduzem a uma alteração de seletividade. Alternativamente, pode-se utilizar as argilas aniônicas como precursores na preparação desses materiais.⁶⁸ Além disso, segundo Tronto⁶⁷ os HDL possuem maior estabilidade e tempo de vida útil e, em muitos casos, maior atividade catalítica que outros catalisadores convencionais.

3. OBJETIVO

OBJETIVO GERAL

Sintetizar HDLs contendo em sua estrutura íons metálicos como Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3} , variando-se, também, o ânion do espaço interlamelar. Deseja-se obter os óxidos derivados desses HDLs e, além disso, observar o efeito de memória desses materiais após o tratamento térmico. Deseja-se, também, estudar as potencialidades desses materiais em reações de fotodegradação do corante azul de metileno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares contendo em sua estrutura íons metálicos como Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3} ;
- Sintetizar os óxidos a partir das argilas aniônicas obtidas anteriormente;
- Reconstruir a estrutura lamelar dos materiais calcinados (verificando o efeito de memória dos mesmos) a partir da inclusão dos ânions carbonato, acetato e benzoato e pelo simples contato com água;
- Caracterização dos materiais tendo em vista suas características morfológicas, estruturais e estabilidade térmica;
- Avaliar a atividade catalítica de todos os materiais na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos como é o caso do azul de metileno comparando-se os resultados obtidos com os observados para o catalisador comercial P25 (TiO_2 , 70% anatase e 30% rutilo) da Evonik.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Esse capítulo está dividido em duas partes: a primeira referentes aos procedimentos experimentais utilizados na síntese dos catalisadores e a segunda parte referente as técnicas empregadas na caracterização dos materiais obtidos.

4.1 SÍNTESE

4.1.1 Reagentes

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados as seguintes matérias primas para as preparações de materiais e para os testes catalíticos:

- Oxissulfato de titânio (IV) – $\text{TiOSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ P. A. Vetec, 98%
- Nitrato de magnésio hexahidratado – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P. A. Vetec, 98%
- Nitrato de alumínio nonahidratado – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P. A. Vetec, 98%
- Nitrato de zinco hexahidratado - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P. A. Synth, 96%
- Nitrato de ferro nonahidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P. A. Vetec, 98%
- Carbonato de sódio – Na_2CO_3 P. A. Nuclear , 99%
- Acetato de sódio – CH_3COONa P. A. Synth, 98%
- Benzoato de sódio – $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ P. A. Synth, 99,5%
- Hidróxido de sódio – NaOH P. A. Quimex, 97%
- Ácido Sulfúrico – H_2SO_4 P. A. Nuclear, 95%
- Peróxido de hidrogênio – H_2O_2 P. A. Química moderna, 30%
- Azul de metileno – $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ (PA Synth)
- Etanol – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – Vetec

4.1.2 Equipamentos de Apoio

- Balança analítica BioPrecisa, modelo FA2104N
- Agitador magnético IKA, modelo C-MAGHS7

- Centrífuga Ciencor
- Mufla Bravac
- Lâmpada UV sylvania, 125W
- pHmetro AZ, modelo 8601A0-Meter

4.1.3 Síntese dos HDLs

Os HDLs foram preparados pelo método de coprecipitação a pH constante, pois, por essa técnica, tem-se um maior controle das condições de trabalho e uma maior homogeneidade dos materiais obtidos. Para tanto foram escolhidos os cátions Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3} devido as suas boas características na formação de semicondutores ativos. Em relação aos ânions resolveu-se pela utilização do carbonato, do acetato e do benzoato (**Figura 7**) para avaliar o efeito que esses diferentes ânion podem conferir em relação a distâncias interplanares e atividade catalítica.

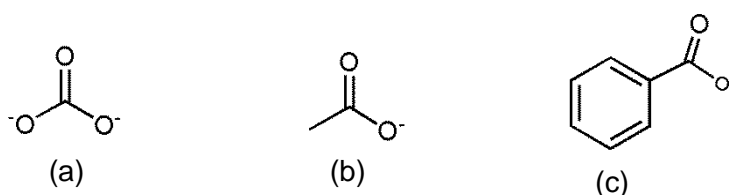
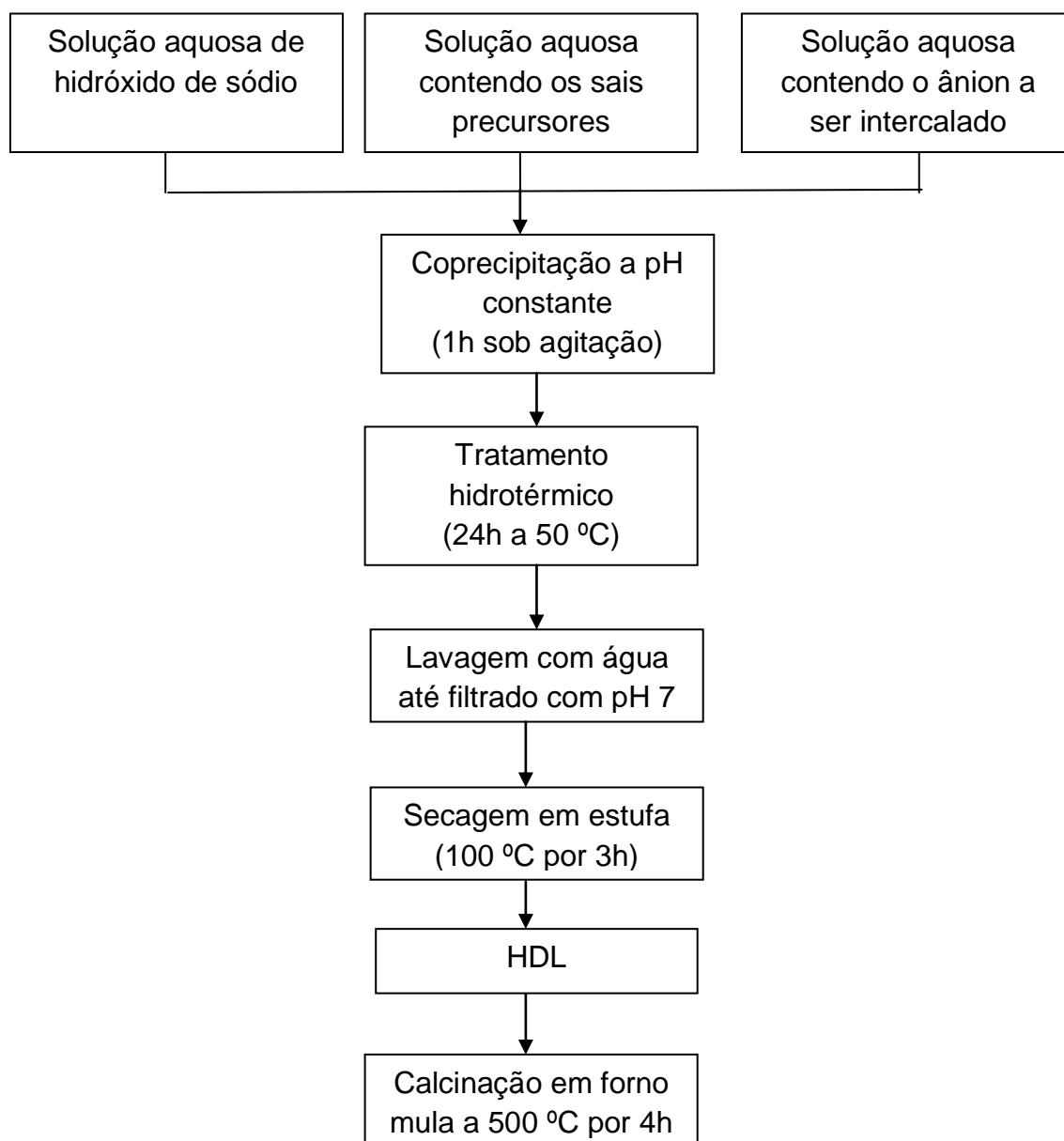


Figura 7. Estrutura dos ânions: (a) carbonato, (b) acetato e (c) benzoato.

As proporções entre os cátions metálicos foi utilizada de acordo com as relações adequadas para a obtenção dos HDLs.⁹ Em um experimento típico, uma solução (50 mL) contendo os sais dos cátions (**Tabela 2**) foi adicionada gota a gota em uma solução (60 mL) que continha o ânion a ser intercalado, sob agitação vigorosa, a temperatura ambiente por aproximadamente 1h. Para que houvesse um controle mais fino do pH foi utilizado um pHmetro com eletrodo de vidro e uma solução aquosa de NaOH, que também foi gotejada à solução do ânion, de maneira a manter o pH em 9,0. Ao final da adição, o meio reacional foi mantido sem agitação

por 24h a 50°C. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada até que o pH do filtrado fosse 7,0. O precipitado foi seco em estufa a 100°C por 3h e, após ser triturado em gral, parte foi submetida a calcinação em forno mufla a 500°C por 4h.

O **Esquema 1** mostra as etapas utilizadas na preparação dos HDLs.



Esquema 1. Etapas utilizadas na síntese dos HDLs pelo método de coprecipitação.

Tabela 2. Materiais preparados com seus devidos sais e proporções.

Material	Proporção	Sais dos cátions	n (mmol)	Ânions	Sal dos ânions	n (mmol)
Ti : Al : Mg <i>TiMgAl</i>	0,5 : 1,0 : 3,0	TiOSO ₄ .6H ₂ O	1,8	Carbonato,	Na ₂ CO ₃	20
		Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	3,6	Acetato e	CH ₃ COONa	20
		Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	11	benzoato	C ₇ H ₅ NaO ₂	20
Al : Mg <i>MgAl</i>	1,0 : 3,0	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	7,2	Carbonato	Na ₂ CO ₃	40
		Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	21,3	e Acetato	CH ₃ COONa	40
Zn : Al : Mg <i>ZnMgAl</i>	0,5 : 1,0 : 3,0	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,73	Carbonato,	Na ₂ CO ₃	20
		Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	3,4	Acetato e	CH ₃ COONa	20
		Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10,2	benzoato	C ₇ H ₅ NaO ₂	20
Fe ^{III} : Al : Mg <i>Fe^{III}MgAl</i>	0,5 : 1,0 : 3,0	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2,5	Carbonato,	Na ₂ CO ₃	30
		Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	Acetato e	CH ₃ COONa	30
		Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	15	benzoato	C ₇ H ₅ NaO ₂	30

4.1.4 Reconstrução dos HDLs

A regeneração da estrutura lamelar das argilas aniônicas produzidas foi baseada na literatura sendo realizada de duas maneiras: colocando-se parte do material calcinado em contato com a solução (0,31 mol.L⁻¹) do ânion que havia sido intercalado anteriormente e simplesmente pelo contato com água. Ambas foram mantidas em contato por sete dias à temperatura ambiente.

4.1.5 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Os testes catalíticos foram realizados utilizando o azul de metileno (AM) que é um composto orgânico, heterocíclico aromático, sólido vermelho escuro, solúvel em água, produzindo solução azul. É usado frequentemente nas indústrias de papel e celulose, têxtil, em processos de tratamento de couro, impressão, entre outras. A

maioria das soluções usadas contendo este corante são descartadas como efluentes, por isso a sua escolha. Uma vez que este corante é tóxico na natureza, a sua remoção é um grande problema ambiental.⁶⁹ A **Figura 8** demonstra a estrutura do azul de metileno.

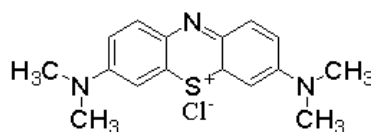


Figura 8. Estrutura azul de metileno.

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada na degradação do AM com radiação UV, e comparada com a atividade do catalisador comercial P25 para os materiais que continham titânio. Foi utilizado um reator de vidro com circulação de água contendo 200 mL de solução aquosa (com pH 5) a 4 ppm de azul de metileno e 20 mg do catalisador.

A fim de proporcionar radiação UV suficiente, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo, de 125 W como fonte de luz. Após 30 minutos de agitação no escuro, a solução foi então irradiada com luz ultravioleta, com agitação magnética contínua. Uma quantidade fixa (1 mL) da solução de azul de metileno foi retirada a intervalos regulares (7 min) durante o tempo de irradiação, centrifugada para remoção do catalisador não precipitado e, posteriormente, avaliada a concentração de corante que permaneceu na solução. Os testes foram realizados em duplicata. Os espectros de absorção no UV-Vis das soluções foram obtidos usando um espectrofotômetro de UV e realizando-se a varredura na faixa 200-800 nm ($\lambda_{\text{max.}} = 664$ nm para o azul de metileno). Os materiais, ao final das reações, foram colocados em contato com 1mL de etanol de forma a extrair e avaliar o AM adsorvido na superfície.

Também foram testadas reações de foto-Fenton com os catalisadores contendo ferro. Assim, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ (0,3%) logo após o período de agitação no escuro. Essa quantidade foi escolhida pois foi a que apresentou melhores resultados em testes realizados anteriormente.

Testes somente com luz, somente com H₂O₂ e com H₂O₂ + luz foram realizados (Anexo 6.II).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As medições de Infravermelho no modo ATR foram realizadas no Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS utilizando um equipamento Bruker, modelo Alpha – P com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

4.2.2 Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens modelo D500, do Instituto de Física da UFRGS, sob tensão e corrente elétricas de 40 kV e 17,5 mA, respectivamente e realizando-se uma varredura na faixa de $2\theta = 5$ a 80° utilizando como fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). O equipamento possui valor de largura instrumental de 0,0171.^o As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio da biblioteca da Base ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise foi realizada no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS, utilizando um microscópio EVO CARL ZEISS em uma tensão de 20 kV, as amostras foram preparadas colocando-as sobre um porta amostras com fita de carbono para metalização (a metalização é o processo de recobrimento das

amostras com uma fina camada de ouro e objetiva conferir boa condutividade elétrica e térmica à amostra).⁷⁰

4.2.4 Análise Termogravimétrica

Os HDLs foram analisados quanto à estabilidade térmica utilizando-se um analisador termogravimétrico da TA instrumentos, modelo SDT Q600, no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS, com uma razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo entre 25 e 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando N_2 como gás de arraste e em cadinho de alumina.

4.2.5 Espectroscopia molecular de UV/Visível

A fotodegradação do azul de metileno foi avaliada pelos espectros de absorção no UV-Vis das soluções utilizando um espectrofotômetro UV-2450 da Shimadzu localizado no Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS, realizando-se a varredura na faixa entre 200 e 800 nm ($\lambda_{\text{max.}} = 664\text{ nm}$ para o AM).

4.2.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV – Vis

Os espectros de refletância difusa na região do UV - Vis foram realizados no Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS em um espectrofotômetro UV-2450 da Shimadzu, acoplado a um acessório de refletância difusa, utilizando BaSO_4 como referência. Os dados foram coletados em uma faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. O cálculo de *band gap* (E_g) das amostras foi realizado utilizando o método de extrapolação da reta tangente.

4.2.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN no estado sólido foram obtidos em um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear 500 MHz marca Agilent, modelo DD2. Os espectros de ^{27}Al –MAS foram efetuados em frequência de 130,24 Hz enquanto que os espectros de ^{13}C -CP-MAS foram efetuados em frequências de 125,69 Hz. Todos os espectros foram obtidos com frequência de rotação de 10kHz em rotores de zircônia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão apresentados os resultados das caracterizações de cada grupo de HDLs sintetizados, seguidos dos HDLs calcinados e dos HDLs reconstruídos na seguinte ordem: HDL MgAl, TiMgAl, ZnMgAl e FeMgAl. Todos os materiais foram analisados por FTIR-ATR, DRX, TGA, ERD e MEV. Posteriormente serão discutidos os testes em reações de fotodegradação do corante azul de metileno.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO HIDROTALCITA (*MgAl* - Ânion)

5.1.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A **Figura 9** apresenta os difratogramas de raios X para as hidrotalcitas preparadas, em que é possível observar a presença dos picos de difração característicos dos materiais do tipo hidrotalcita (Anexo 1).

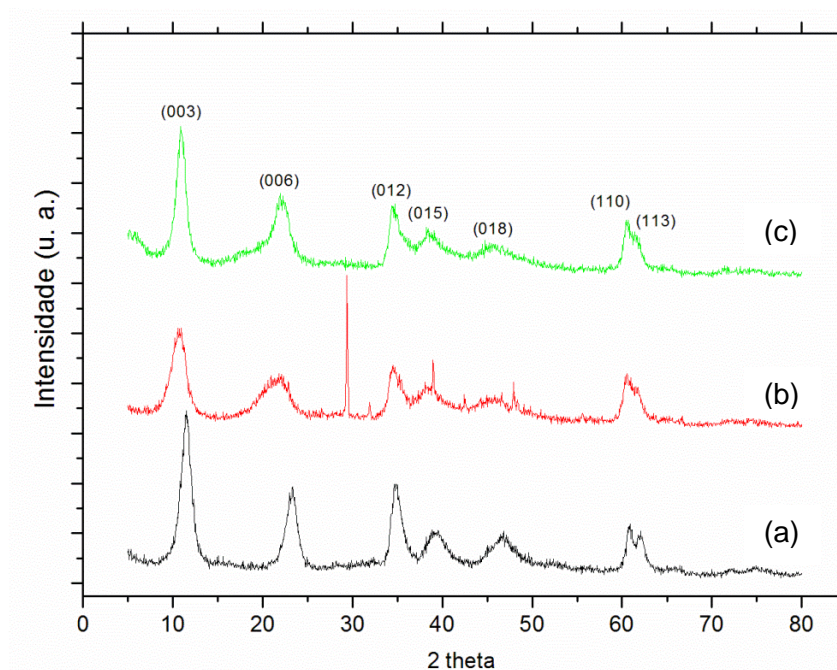


Figura 9. Difratogramas de Raios X dos HDLs (a) *MgAl* carbonato, (b) *MgAl* acetato e (c) *MgAl* benzoato.

Para o HDL *MgAl* acetato, observa-se um pico intenso em 29,40° que foi atribuído, através de estudos nas bases cristalográficas, à contaminação com sais de sódio.

A partir destes difratogramas foi construída a **Tabela 3** relacionando os valores do ângulo 2θ dos principais picos com os respectivos valores da distância interplanar **d**, a estimativa dos parâmetros de rede **a** e **c** e os tamanhos de cristalitos para os materiais do tipo hidrotalcita. Para fins de comparação, adicionaram-se os dados de um HDL de referência.

Tabela 3. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares **d** e tamanhos de cristalitos para os difratogramas da Figura 9 e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

	Referência		<i>MgAl</i>		<i>MgAl</i>		<i>MgAl</i>	
	<i>MgAl</i>		carbonato		acetato		benzoato	
Plano	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d
		(Å)		(Å)		(Å)		(Å)
(003)	11,64	7,60	11,5	7,68	10,7	8,25	10,90	8,10
(006)	23,40	3,80	23,2	3,83	21,85	4,06	21,95	4,04
(012)	34,82	2,57	34,8	2,57	34,55	2,59	34,45	2,60
(015)	39,38	2,29	39,2	2,29	38,85	2,32	38,50	2,33
(018)	46,86	1,94	46,6	1,94	45,80	1,98	45,50	1,99
(110)	60,64	1,53	60,75	1,52	60,35	1,53	60,55	1,53
(113)	61,99	1,50	62,15	1,49	61,75	1,50	61,65	1,50
Parâmetros	a	3,06	3,04	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06
(Å)	c	22,8	23,04	24,75	24,75	24,3	24,3	24,3
Tamanho (nm)		100	13,52	9,58	9,58	14,51	14,51	14,51

Os valores mostrados acima elucidam as distâncias interplanares obtidas para os diferentes HDLs sintetizados. É possível observar que o material *MgAl* carbonato apresenta distâncias semelhantes às observadas no material de referência, como era o esperado. O pico de maior intensidade correspondente ao

plano (003) representa o valor de d referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar.³² Os parâmetros de rede a e c foram calculados conforme a literatura, assumindo uma estrutura romboédrico.⁷¹ O parâmetro c , correspondente a altura da célula unitária, é dado por $c = 3 \times d(003)$, enquanto que o parâmetro a , correspondente a distância entre os cátions na camada do tipo brucita, é dado por $a = 2 \times d(110)$. Assim, temos para o material *MgAl* carbonato, por exemplo, $c = 3 \times 7,68 = 23,04 \text{ \AA}$, e $a = 2 \times 1,52 = 3,04 \text{ \AA}$, valores bem próximos aos reportados na literatura.

Para os HDLs sintetizados com os ânions acetato e benzoato observamos que os picos mantiveram-se bem definidos e que houve um aumento no valor do parâmetro c , correspondente à distância interplanar em relação ao HDL do tipo hidrotalcita (23,04 \AA para o HDL do tipo hidrotalcita, 24,75 \AA para o HDL com acetato e 24,30 \AA para o HDL com benzoato), como pode ser observado pelo deslocamento na reflexão (003) para um ângulo menor. Isso pode ser justificado pela necessidade de uma maior quantidade de ânions monovalentes para compensar a carga positiva, ocupando assim um maior espaço interlamelar, em comparação ao CO_3^{2-} , por exemplo.

O tamanho de cristalito, foi calculado a partir do plano (003) obtido utilizando-se a Equação de Scherrer, apresentada abaixo.

$$t = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Os valores calculados de tamanho de cristalito foram inferiores (13,52, 9,58 e 14,51 nm para os materiais preparados, respectivamente, com carbonato, acetato e benzoato) ao do HDL de referência (100 nm).

A calcinação dos HDLs a 500 °C provoca a ruptura da estrutura lamelar desses materiais, levando à formação de óxidos mistos. A **Figura 10** mostra os difratogramas após a calcinação, onde observam-se picos característicos em, aproximadamente, $2\theta = 42,7$ e 62° , que são atribuídos, respectivamente, aos planos cristalográficos (200) e (220) do periclásio (MgO). Não foram observados picos referentes a óxidos de alumínio, que pode ser justificado pela baixa cristalinidade que esses materiais normalmente apresentam.⁷² Nos difratogramas

dos HDLs *MgAl* carbonato e *MgAl* acetato ainda são observados picos em aproximadamente $2\theta = 11, 23$ e 34° , atribuídos à estrutura de HDL, o que indica que não houve decomposição total da estrutura hidrotalcita.

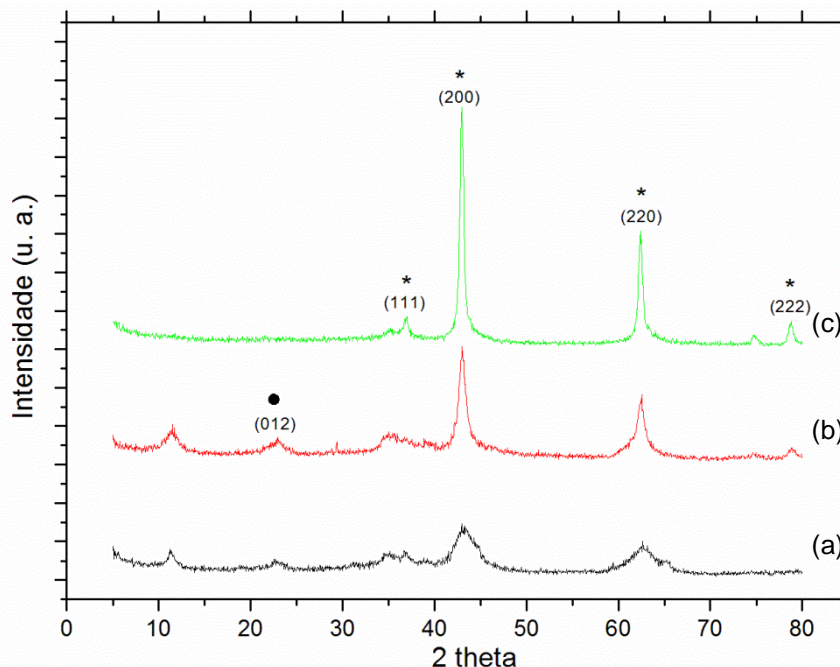


Figura 10. Difratoogramas de Raios X das amostras (a) *MgAl* cal carbonato, (b) *MgAl* cal acetato e (c) *MgAl* cal benzoato (* e ● representam, respectivamente, MgO e NaNO_3) calcinadas à 500°C .

Os materiais calcinados foram reconstruídos utilizando soluções de carbonato, acetato, benzoato e somente com água. A **Figura 11** mostra os difratogramas desses materiais reconstruídos. Nela é possível observar que todos os materiais retomaram a estrutura lamelar e que, inclusive, apresentaram maior cristalinidade que os precursores HDLs.

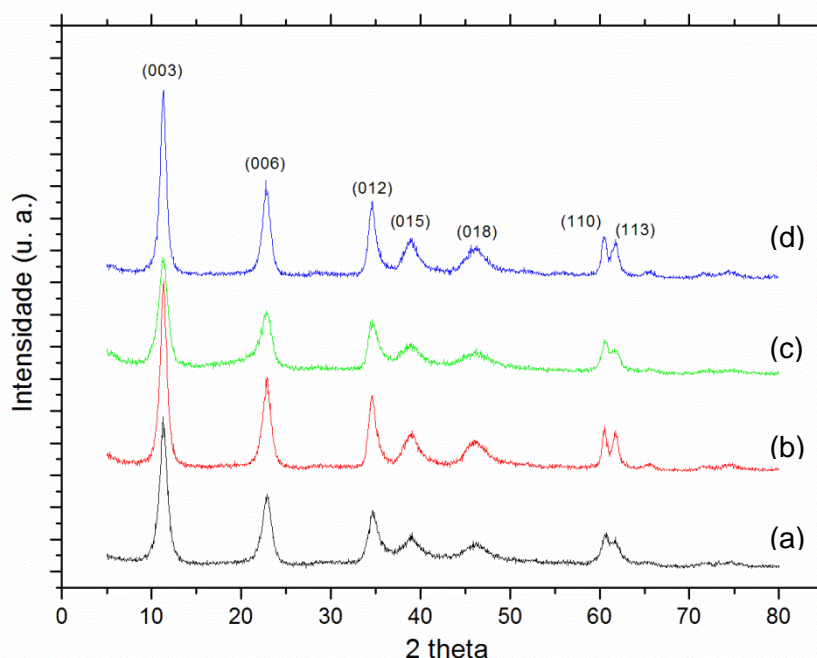


Figura 11. Difrátogramas de Raios X das amostras (a) *MgAl* R carbonato, (b) *MgAl* R acetato, (c) *MgAl* R benzoato e (d) *MgAl* R água.

A tabela completa com as distâncias interplanares, parâmetros **a** e **c** e tamanhos de cristalitos são apresentados no Anexo 2. Nela é possível observar resultados bem semelhantes aos HDLs originais. Os materiais apresentaram tamanhos de cristalito maiores que os HDLs originais, como, por exemplo, 20,80 nm do HDL *MgAl* reconstruído com acetato frente a 9,58 nm do HDL original com acetato. Em relação aos parâmetros de rede (**Tabela 4**), verificou-se que o parâmetro **c**, relativo à distância interlamelar, diminuiu em relação ao dos HDLs originais *MgAl* acetato e *MgAl* benzoato. Isso poderia sugerir uma menor intercalação dos ânions acetato e benzoato.

Tabela 4. Valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs *MgAl* reconstruídos valores de referência de um HDL padrão.

		Referên cia	<i>MgAl</i> carbonato	<i>MgAl</i> acetato	<i>MgAl</i> benzoato	<i>MgAl</i> água
Parâmetros	a	3,06	3,04	3,04	3,04	3,06
	c	22,8	23,76	23,16	23,49	23,49

5.1.1.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo MgAl

Os espectros mostrados nas **Figuras 12, 13 e 14** mostram as bandas de absorção dos materiais do tipo HDL, dos seus análogos calcinados a 500°C e dos materiais obtidos após a reconstrução, respectivamente realizadas por FTIR-ATR.

Os espectros dos materiais apresentaram uma banda larga centrada em aproximadamente 3400 cm^{-1} atribuída a estiramento de grupos OH (ν_{OH}) das lamelas e água fisissorvida. No espectro do HDL *MgAl* acetato, em aproximadamente 1650 cm^{-1} , aparece a banda de deformação de OH (δ_{OH}) referente à água fisissorvida.

O Anexo 3 apresenta os espectros de FTIR-ATR do carbonato, acetato e benzoato de sódio e do oxissulfato de titânio, permitindo a identificação das bandas características de cada ânion em estudo. Em relação aos HDLs sintetizados (**Figura 12**) em, aproximadamente, 1360 cm^{-1} é observada uma banda intensa que é característica de vibração assimétrica de carbonato, ($\nu_{\text{as}} \text{CO}_3^{-2}$), que aparece em todos os HDLs sintetizados e pode ser devida à presença de carbonato na água utilizada na preparação. O espectro do HDL preparado com acetato apresentou bandas características em 1562 e em 1046 cm^{-1} relativas aos estiramento assimétrico, ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$), e estiramento simétrico, ($\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$), do grupo carboxilato confirmando a inserção desse ânion. Da mesma forma, o HDL com benzoato, apresentou bandas características de benzoato que são observadas em 1594, 1544, 1069 e 1029 cm^{-1} confirmando a intercalação. Bandas observadas em 1740 cm^{-1} podem ser atribuídas a contaminação com íon nitrato dos sais de partida. Bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , como as bandas em 620 e 556 cm^{-1} , são atribuídas a vibrações da estrutura de ligações M-O das lamelas. As bandas presentes estão de acordo com as bandas características encontradas na literatura.^{32, 73-75}

Após a realização do tratamento térmico a 500°C observa-se uma diminuição na intensidade das bandas referentes às hidroxilas e ao carbonato indicando a perda de água e CO_2 . As bandas em aproximadamente 3400 e 1640 cm^{-1} que permaneceram mesmo após a calcinação (500°C) e podem ser justificadas considerando uma adsorção de água nas amostras após a calcinação, pois estas permaneceram armazenadas por um longo período até a realização da análise. Por

outro lado, a banda em 1360 cm^{-1} , referente ao ânion CO_3^{2-} permanece nos HDLs *MgAl* acetato e *MgAl* benzoato (**Figura 13**). Isso sugere a presença da estrutura lamelar, de acordo com o observado por DRX e por dados de TGA que serão apresentados a seguir .

Em relação aos materiais reconstruídos, **Figura 14**, são observadas as bandas relativas aos ânions interlamelares, carbonato, acetato e benzoato. O material preparado somente com água apresentou intercalação com carbonato, que é uma contaminação da água utilizada.

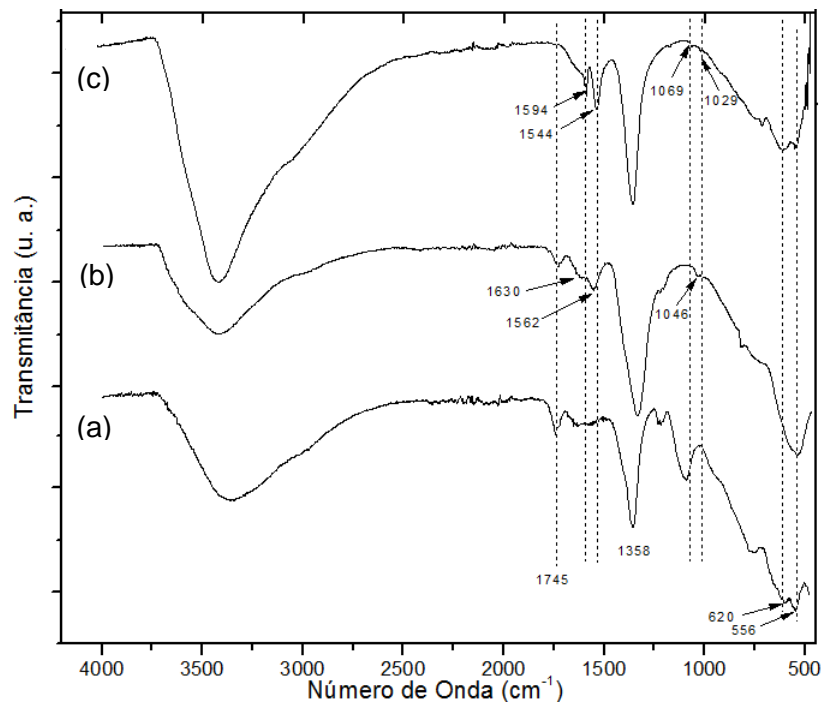


Figura 12. Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) *MgAl* carbonato, (b) *MgAl* acetato, (c) *MgAl* benzoato.

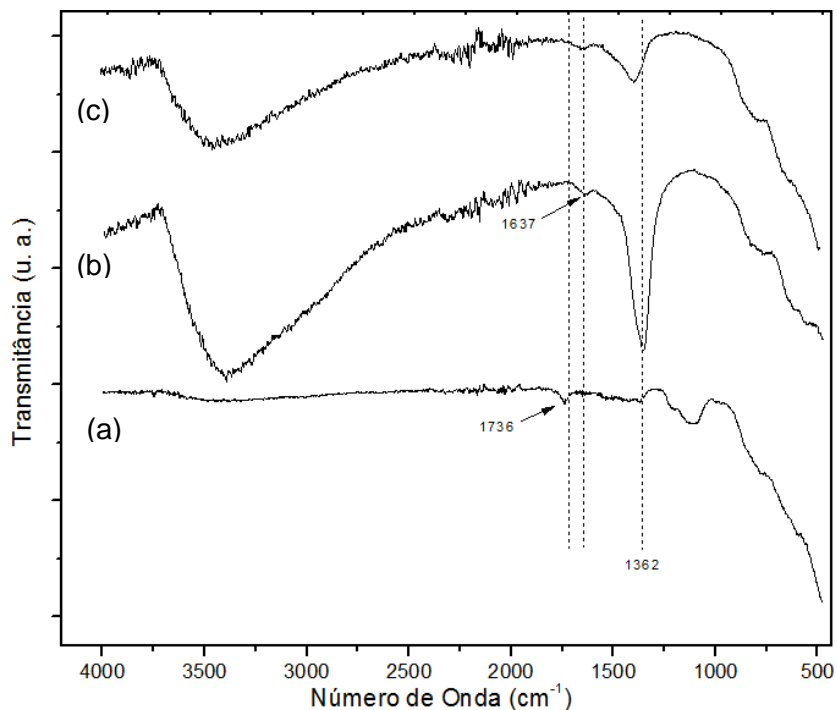


Figura 13. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500°C, sendo: (a) *MgAl* cal carbonato, (b) *MgAl* cal acetato e (c) *MgAl* cal benzoato.

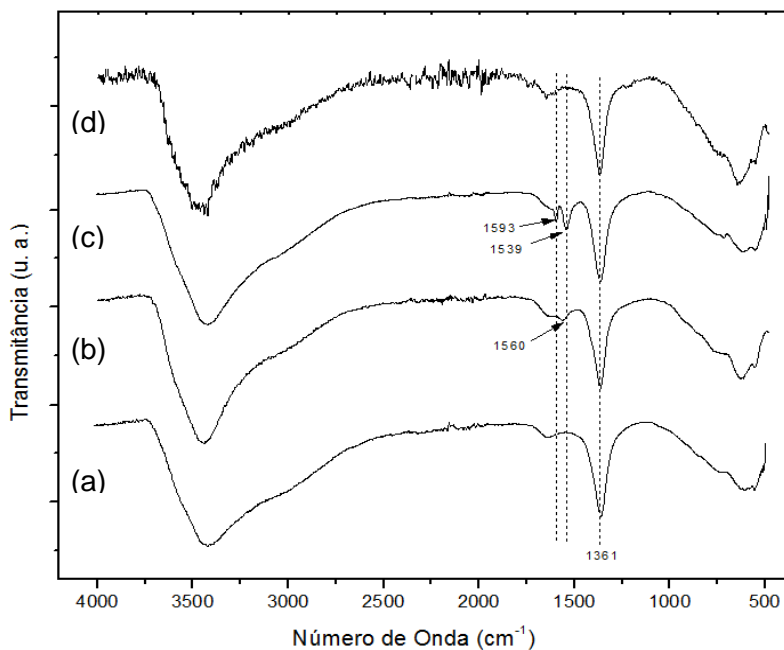


Figura 14. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) *MgAl* R carbonato, (b) *MgAl* R acetato, (c) *MgAl* R benzoato e (d) *MgAl* R água.

5.1.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram efetuadas para avaliar a estabilidade dos HDLs em função da temperatura de aquecimento.

O comportamento térmico das hidrotalcitas se caracteriza normalmente por duas ou três transições térmicas e é dependente de muitos fatores como: natureza dos cátions, razão M^{+2}/M^{+3} , tipo de ânion e atmosfera onde o tratamento térmico foi realizado. A primeira transição (em temperaturas mais baixas) corresponde à perda de água adsorvida e água interlamelar sem que haja um colapso da estrutura, a segunda e a terceira transições (a temperaturas mais altas) estão relacionadas à perda de grupos hidroxila e aos ânions interlamelares.⁷⁶

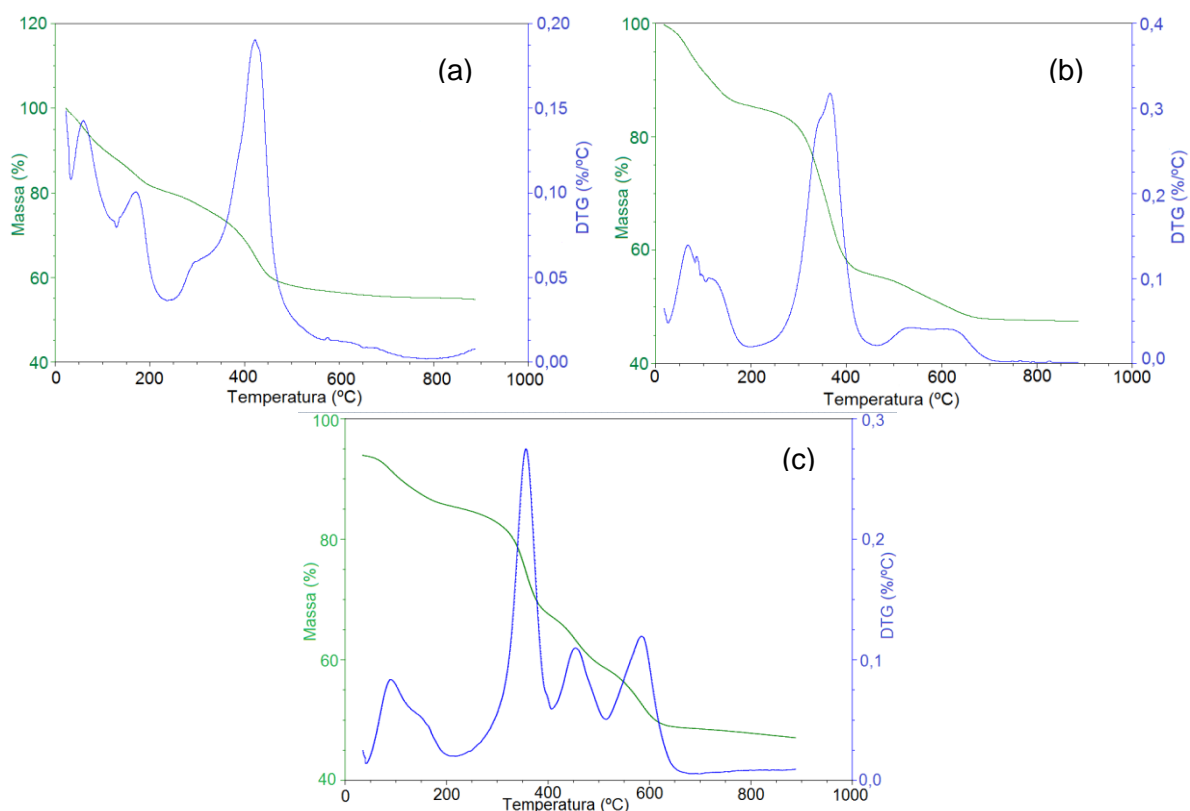


Figura 15. Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) *MgAl* carbonato, (b) *MgAl* acetato e (c) *MgAl* benzoato.

A **Figura 15** apresenta as curvas TG e DTG, onde pode-se observar e distinguir as seguintes etapas:

1. No intervalo entre a temperatura ambiente até 120°C há uma transição que pode ser devida à eliminação de água adsorvida no sólido.
2. A água interlamelar é eliminada em aproximadamente 150°C. A partir dessa temperatura, mais especificamente entre 200 e 400°C, inicia-se a decomposição dos ânions compensadores interlamelares levando a uma diminuição da distância basal.
3. A partir de 400°C ocorre o colapso da estrutura lamelar, formando-se um emaranhado tridimensional intermediário entre um sal e um espinélio.
4. Acima de 650°C o material sofre transformações estruturais definitivas, mas, normalmente, sem perda de massa.

Na **Tabela 5** é possível observar as perdas de massa nos seus respectivos intervalos de temperatura.

Para o HDL *MgAl* acetato, observa-se que a total decomposição ocorre acima dos 600°C, o que é consistente com os dados de DRX e FTIR-ATR dessa amostra após calcinação.

Tabela 5. Análise termogravimétrica dos HDLs do tipo hidrotalcita sintetizados.

Intervalo de temperatura (°C)	Perda de Massa (%)		
	<i>MgAl</i> carbonato	<i>MgAl</i> acetato	<i>MgAl</i> benzoato
TA - 200	18	14	14
200 - 450	21	30	22
450 - 650	5	5	15
TA - 800	44	49	51

Analisando o comportamento térmico dos materiais, observa-se que a maior perda de massa ocorre entre 200 e 450°C, justamente a faixa de temperatura em

que ocorre a decomposição dos ânions interlamelares. Além disso, as perdas totais de massa foram de 44% para o HDL *MgAl* carbonato, de 49% para o HDL *MgAl* acetato e de 51% para o HDL *MgAl* benzoato. Essas perdas estão relacionadas com a decomposição dos HDLs, resultando em óxidos metálicos.⁷³⁻⁷⁴

5.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de MEV, características morfológicas dos HDLs sintetizados, dos análogos calcinados e dos HDLs reconstruídos puderam ser avaliadas. As **Figuras 16 e 17** apresentam as imagens obtidas.

As imagens das amostras mostraram a morfologia em camadas que é característica de materiais do tipo HDL, apresentando empilhamento homogêneo e em folhas ordenadas, característica de HDLs preparados pelo método de coprecipitação⁷⁷⁻⁷⁸. Observa-se, também, que após a calcinação os materiais mantiveram características em camadas.

Após a reconstrução, os materiais apresentaram estrutura em camadas com folhas orientadas em diferentes direções.

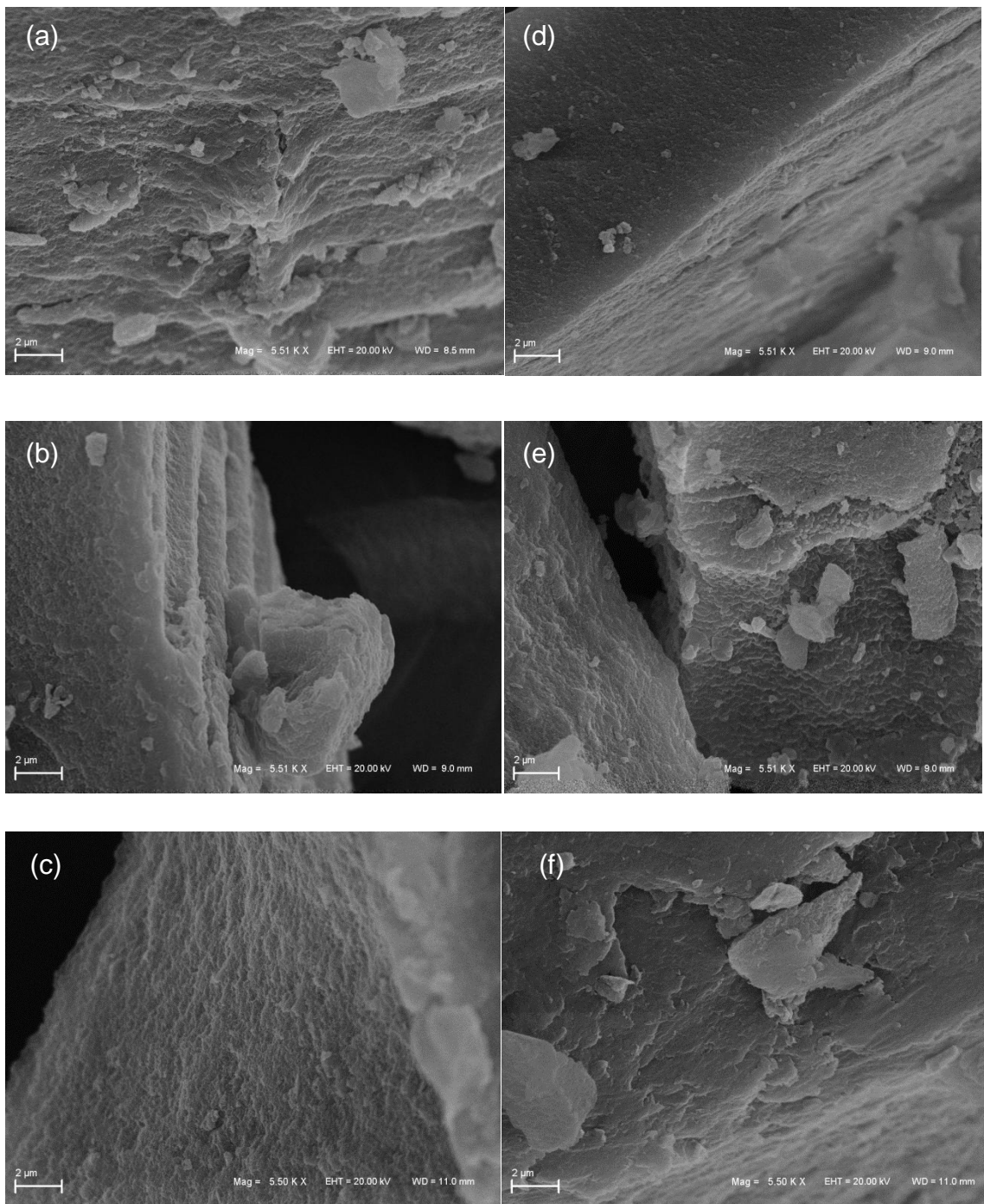


Figura 16. Micrografias dos HDLs e dos análogos calcinados, sendo: (a) *MgAl* carbonato, (b) *MgAl* acetato, (c) *MgAl* benzoato, (d) *MgAl* cal carbonato, (e) *MgAl* cal acetato e (f) *MgAl* cal benzoato. Ampliação de 5500 vezes.

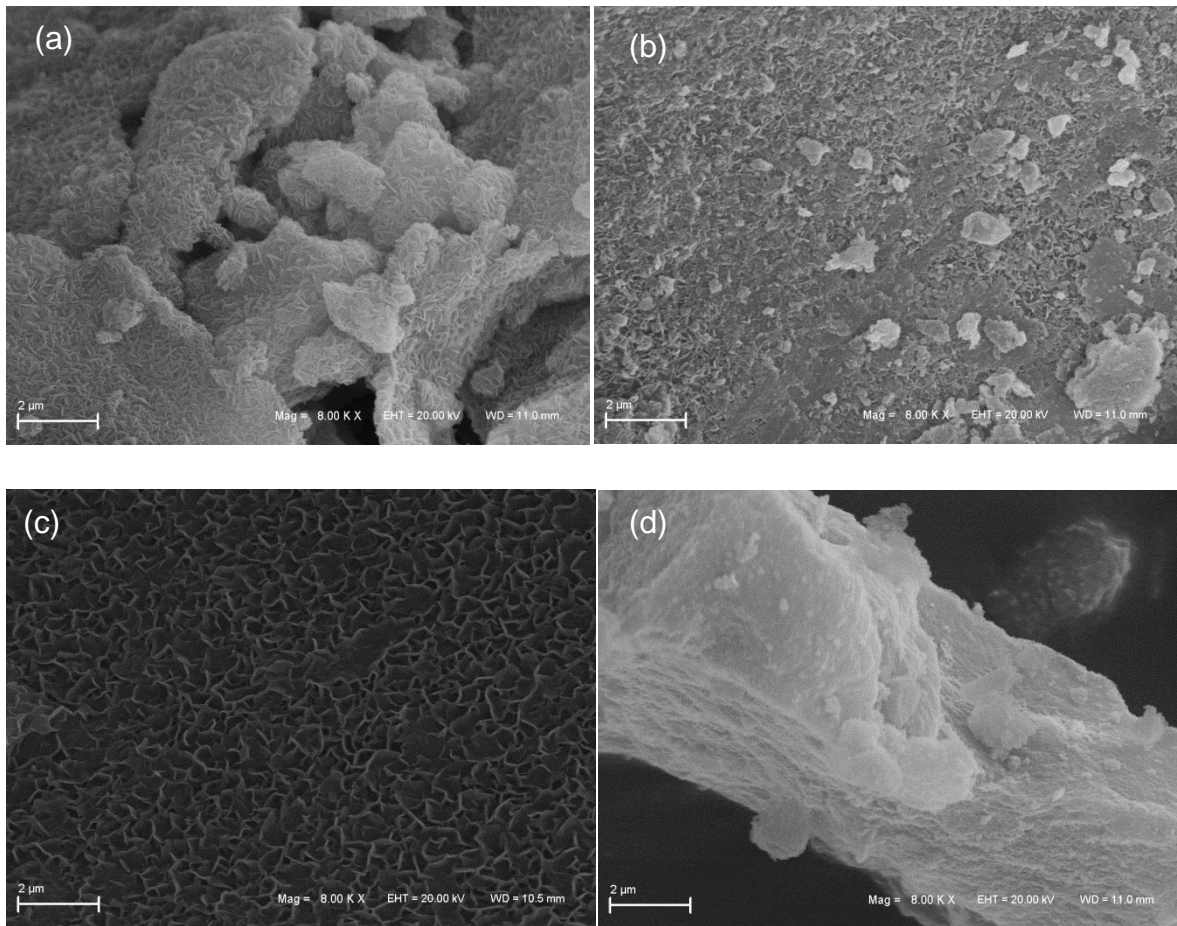


Figura 17. Micrografias dos HDLs reconstruídos, sendo: (a) *MgAl R* carbonato, (b) *MgAl R* acetato, (c) *MgAl R* benzoato, (d) *MgAl R* água. Ampliação de 8000 vezes.

5.1.2 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO *TiMgAl* - Ânion

5.1.2.1 Análise por Difração de Raios X

A **Figura 18** apresenta os difratogramas de raios X para os HDLs sintetizados que possuem titânio em sua estrutura. Nela é possível observar a presença dos picos característicos dos materiais do tipo hidrotalcita (Anexo 1).

Pode-se observar, também, uma ampliação de 5x realizada para o difratograma do HDL *TiMgAl* benzoato que confirma a presença do padrão observado para materiais do tipo hidrotalcita. Além disso, tem-se em $29,35^\circ$ (no

difratograma do HDL preparado com acetato) um pico intenso que foi atribuído à contaminações com sais de sódio.

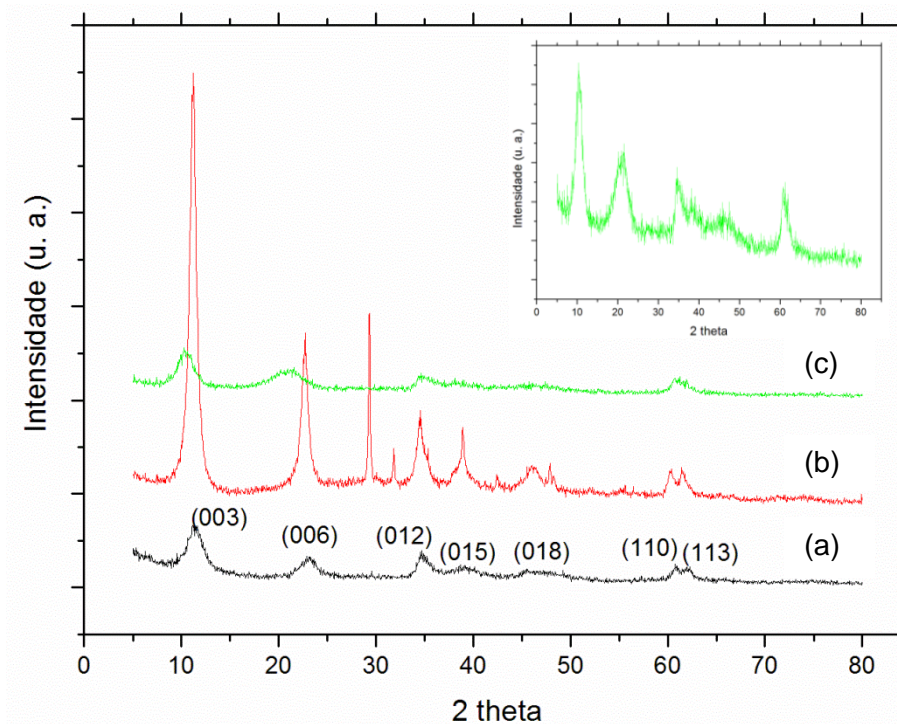


Figura 18. Difratogramas de Raios X das amostras (a) *TiMgAl* carbonato, (b) *TiMgAl* acetato e (c) *TiMgAl* benzoato.

A **Tabela 6** apresenta os valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *TiMgAl* e os valores de referência de um HDL padrão. A tabela completa, com valores de **d**, parâmetros **a** e **c** e tamanhos de cristalitos para os materiais do tipo *TiMgAl* HDL são apresentados no Anexo 5.

Tabela 6. Valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *TiMgAl* e os valores de referência de um HDL padrão.

		Referência <i>MgAl</i>	<i>TiMgAl</i> carbonato	<i>TiMgAl</i> acetato	<i>TiMgAl</i> benzoato
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,04	3,06	3,04
	c	22,8	23,37	23,52	25,41

Os valores mostrados elucidam as distâncias interplanares obtidas para os diferentes HDLs sintetizados. É possível observar que todos os materiais apresentaram distâncias interplanares superiores as observadas nos valores de referência e mesmo dos HDLs sintetizados neste trabalho (Tabela 3). O aumento observado no parâmetro *c* para o HDL *TiMgAl* carbonato em relação ao HDL *MgAl* de referência pode ser devido à uma maior desorganização na estrutura com a inserção do Ti^{+4} . Como o Ti^{+4} apresenta uma raio iônico de 0,68 Å e o raio do Al^{+3} é de 0,53 Å, dever-se-ia esperar que o parâmetro *a*, que é a distância entre os cátions na lamela, aumentasse. No entanto isso não foi observado.⁷⁹ A incorporação do Ti^{+4} foi inferida a partir dos dados de EDS (Anexo 6). O aumento na distância interlamelar deve-se à incorporação dos ânions acetato e benzoato e à necessidade de uma maior quantidade desses ânions monovalentes para se alcançar eletroneutralidade da estrutura, tendo em vista a divalência do carbonato.

Outra característica observada foi decréscimo da cristalinidade desses materiais, que pode ser atribuído à incorporação de cátions Ti^{+4} na camada da brucita.⁸⁰ Entre esses, o que apresentou maior cristalinidade foi o preparado com acetato (20,81 nm) confirmado pelos sinais mais estreitos no difratograma.

A calcinação dos HDLs a 500°C provocou a ruptura da estrutura lamelar desses materiais, levando à formação de óxidos mistos como o TiO_2 anatase, $MgTi_2O_4$, MgO , $Mg(OH)_2$ e $MgAl_2O_4$. A **Figura 19** mostra os difratogramas após a calcinação.

Todos os materiais apresentaram como picos mais intensos os picos característicos do periclásio em $2\theta = 42,7$ e 62° que são atribuídos aos planos cristalográficos (200) e (220), respectivamente. Foram observados, também, picos menos intensos referentes aos espinélios $MgTi_2O_4$ e $MgAl_2O_4$, e picos referentes a TiO_2 anatase em $2\theta = 25,2$ e $47,9^\circ$.

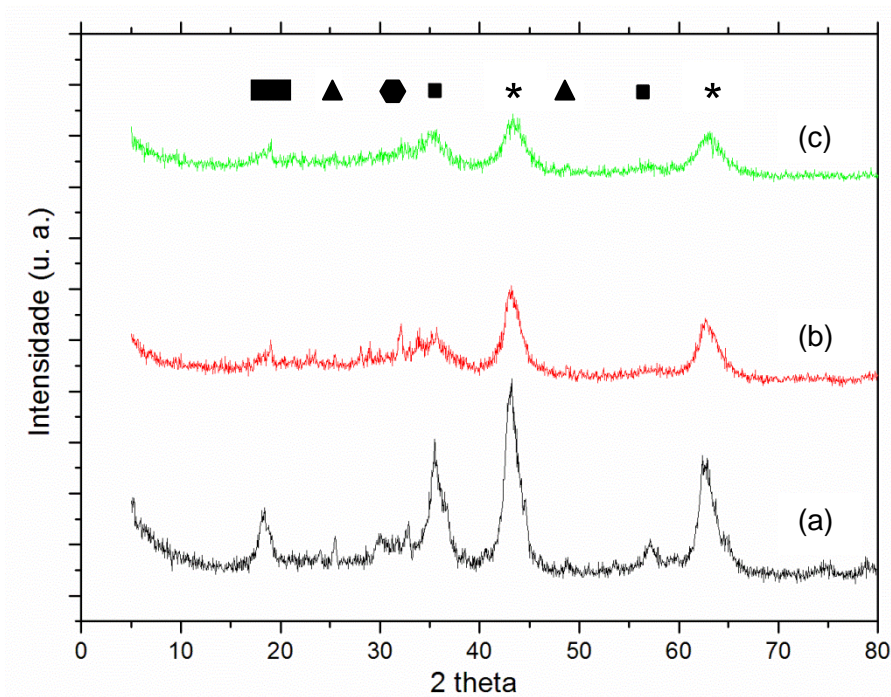


Figura 19. Difratoogramas de Raios X das amostras (a) *TiMgAl* cal carbonato, (b) *TiMgAl* cal acetato e (c) *TiMgAl* cal benzoato (* , ■, ▲, ■ e ● representam, respectivamente, MgO, MgAl₂O₄, TiO₂ anatase, Mg(OH)₂ e MgTi₂O₄).

Os materiais foram reconstruídos utilizando soluções de carbonato, acetato, benzoato e somente com água. A **Figura 20** mostra os difratogramas desses materiais reconstruídos, em que é possível observar que todos os materiais retomaram a estrutura lamelar, no entanto com cristalinidade inferior que os precursores HDLs. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, porque as condições utilizadas na reconstrução não foram adequadas para a obtenção desses HDLs com uma alta cristalinidade.

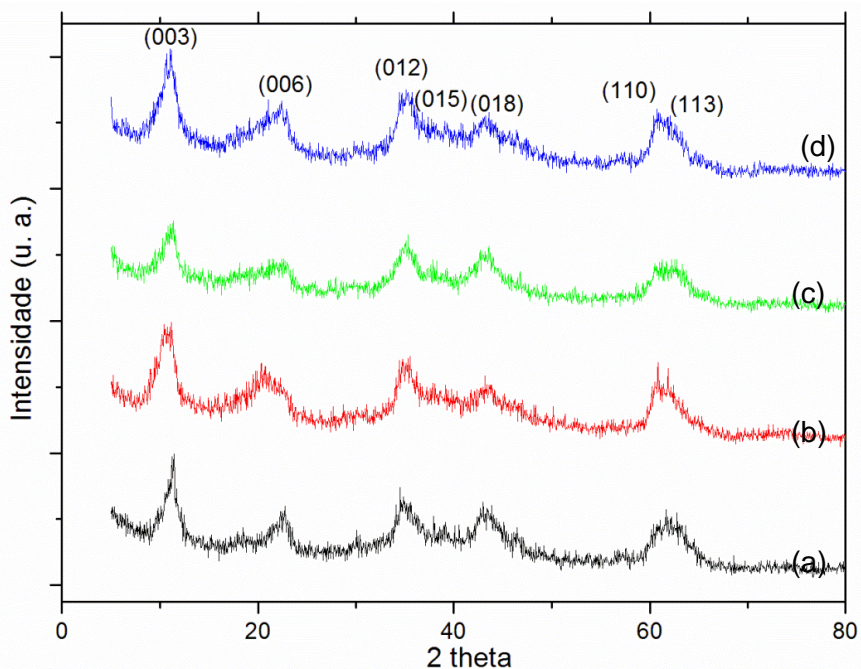


Figura 20. Difratomogramas de Raios X das amostras (a) *TiMgAl* R carbonato, (b) *TiMgAl* R acetato, (c) *TiMgAl* R benzoato e (d) *TiMgAl* R água.

A **Tabela 7** apresenta os valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *TiMgAl* R e os valores de referência de um HDL padrão. A tabela completa, com valores de **d**, parâmetros **a** e **c** e tamanhos de cristalitos para os materiais do tipo *TiMgAl* R HDL são apresentados no Anexo 7. Pode-se observar que o parâmetro **c**, referente as distâncias interplanares, tem valores bem semelhantes aos dos HDLs originais. Há um leve deslocamento em relação a referência que pode ser devido à reorganização da estrutura após o tratamento térmico. Observa-se, também, que os materiais apresentaram tamanhos de cristalito semelhantes aos dos HDLs originais a exceção do HDL *TiMgAl* acetato que diminuiu a cristalinidade, inicialmente possuía cristalitos de 20,81 nm e passou para 9,42 nm após a reconstrução.

Tabela 7. Valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *TiMgAl* R e os valores de referência de um HDL padrão.

	Referência	<i>TiMgAl</i>	<i>TiMgAl</i>	<i>TiMgAl</i>	<i>TiMgAl</i>	
	<i>MgAl</i>	carbonato	acetato	benzoato	água	
Parâmetro (Å)	a	3,06	3,04	3,04	3,02	3,04
	c	22,8	23,37	24,75	23,91	24,48

5.1.2.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo TiMgAl

Os espectros mostrados nas **Figuras 21, 22 e 23** mostram as bandas de absorção dos materiais do tipo HDL, dos seus análogos calcinados a 500°C e dos materiais obtidos após a reconstrução, respectivamente, obtidos por FTIR-ATR. O Anexo 3 apresenta os espectros dos sais dos ânions utilizados e do oxissulfato de titânio.

Os espectros dos materiais (**Figura 21**) apresentaram uma banda larga centrada em aproximadamente 3390 cm^{-1} atribuída a estiramento de grupos OH (ν_{OH}). Em aproximadamente 1640 cm^{-1} aparecem bandas que podem ser atribuídas a água fisissorvida ou a sulfato oriundo do sal de titânio, ambas aparecem na mesma faixa de comprimento de onda o que não permite inferir com certeza sobre qual delas se trata. Em 1740 cm^{-1} observa-se uma banda que pode ser atribuída a contaminação com nitrato. Próximo à 1360 cm^{-1} é observada uma banda intensa que é característica de vibração assimétrica de carbonato. Com relação ao HDL intercalado com benzoato observamos bandas 1545 e 1596 cm^{-1} que confirmam a presença do ânion. O material preparado com acetato não apresentou bandas características (esperadas em 1006, 1046 e 1562 cm^{-1}) que permitissem confirmar a intercalação, no entanto a presença de acetato é confirmada nos espectros de ^{13}C -CP-MAS-RMN, que serão discutidos posteriormente. Bandas próximas a 1110 cm^{-1} são atribuídas a contaminação com sulfato proveniente do oxissulfato de titânio. Abaixo de 1000 cm^{-1} , como as bandas em 560 e 616 cm^{-1} são atribuídas a vibrações da estrutura de ligações M-O das lamelas. Bandas entre 770 e 790 cm^{-1} são atribuídas ao modo *bending* fora do plano e em 685 cm^{-1} ao modo *bending* no plano do CO_3^{-2} .^{32,73-74}

Após o tratamento térmico (**Figura 22**) há uma diminuição na intensidade das bandas referentes às hidroxilas e ao carbonato indicando a perda de água e CO_2 . Como pode ser observado nos termogramas que seguem abaixo, a decomposição completa ocorre em temperaturas superiores a 500°C o que justifica a presença de bandas largas de estiramento de OH em aproximadamente 3400 cm^{-1} .³²

Com relação aos materiais reconstruídos, **Figura 23**, observa-se que a intercalação não foi efetiva para os ânions acetato e benzoato. Isso fica evidente,

pois todos os espectros apresentam a banda característica do carbonato em 1360 cm^{-1} e não apresentaram as bandas esperadas dos outros ânions.

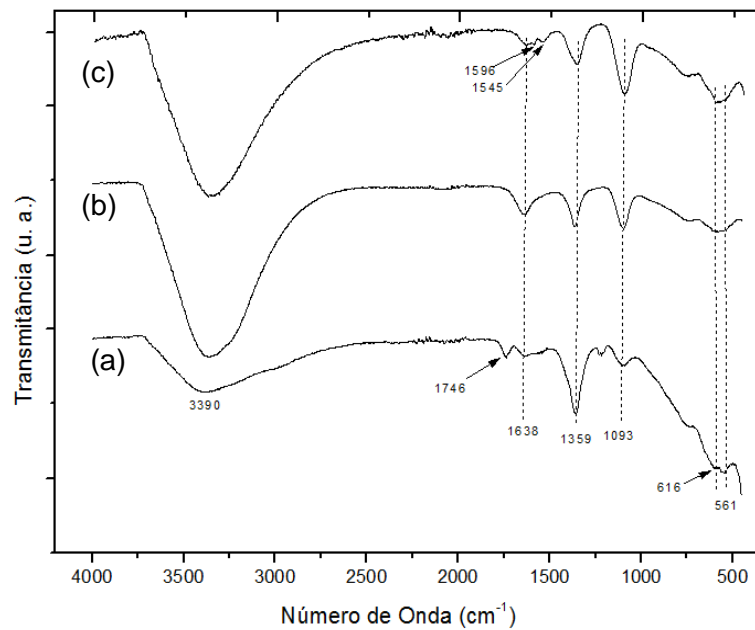


Figura 21. Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) *TiMgAl* carbonato, (b) *TiMgAl* acetato, (c) *TiMgAl* benzoato.

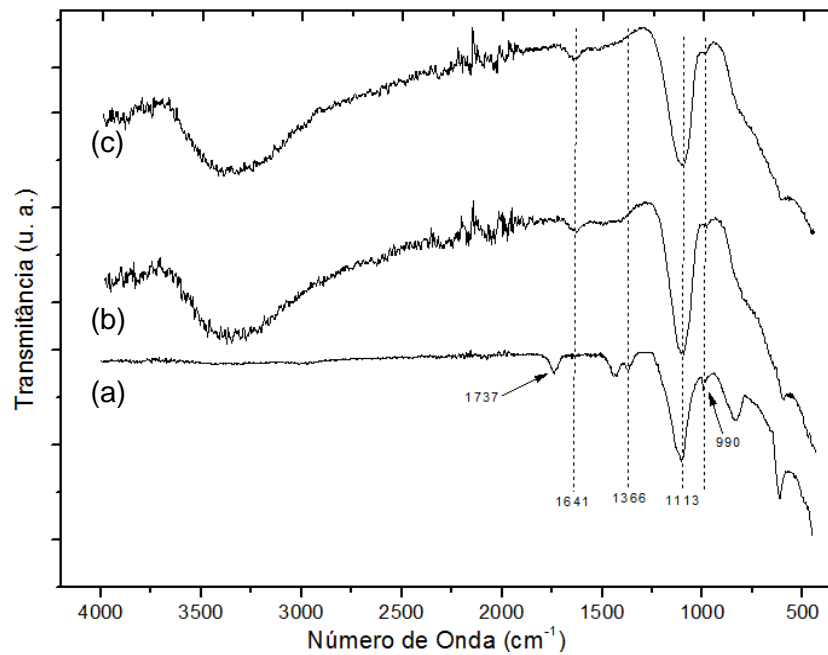


Figura 22. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500 °C, sendo: (a) *TiMgAl* cal carbonato, (b) *TiMgAl* cal acetato e (c) *TiMgAl* cal benzoato.

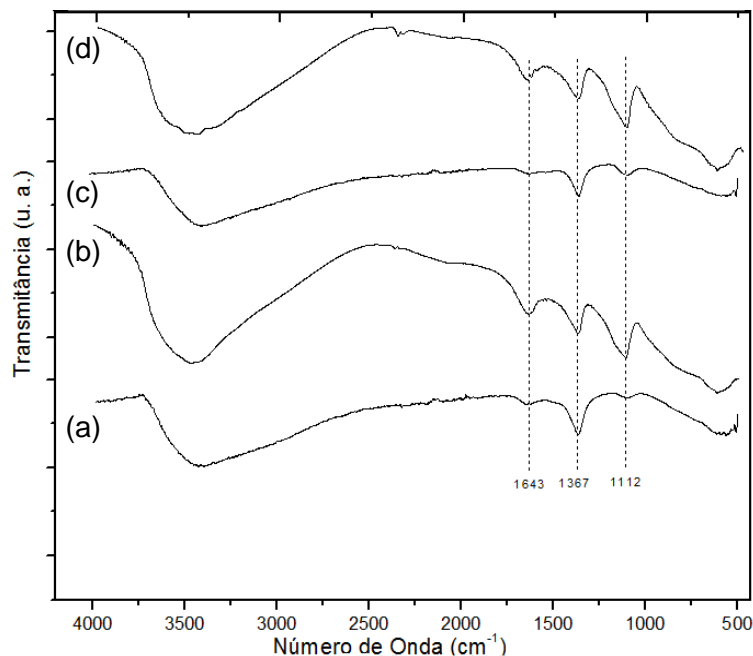


Figura 23. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) *TiMgAl R* carbonato, (b) *TiMgAl R* acetato, (c) *TiMgAl R* benzoato e (d) *TiMgAl R* água.

5.1.2.3 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido - RMN

5.1.2.3.1 ^{27}Al -RMN-MAS

O uso de RMN-MAS de ^{27}Al permite monitorar de forma eficiente as mudanças coordenação do alumínio nos HDLs. Em HDLs, quando presente na camada da brucita, o alumínio possui coordenação octaédrica. Após tratamento térmico, que conduz à desidroxilação da camada brucita, sua coordenação passa a tetraédrica, que é características de óxidos de alumínio.⁸¹

A **Figura 24** apresenta os RMN-MAS de ^{27}Al obtidos para os HDLs do tipo *TiMgAl* e para os análogos calcinados. Nos espectros dos HDLs, espectros (a), (b) e (c), verificou-se a presença de um sinal intenso em aproximadamente 12 ppm referente ao alumínio em coordenação octaédrica, mostrando que todo o alumínio foi incorporado à camada da brucita. Bandas satélites também são observadas nesses espectros. Após a calcinação, espectros (d) e (e), tem-se o aparecimento de um sinal largo em aproximadamente 80 ppm que é referente ao alumínio em ambiente

tetraédrico. Essa observação está relacionada à decomposição térmica do HDL, que leva à desidroxilação das camadas do tipo brucita, o que conduz a uma mudança de alumínio octaédrico para tetraédrico.^{41,82-85}

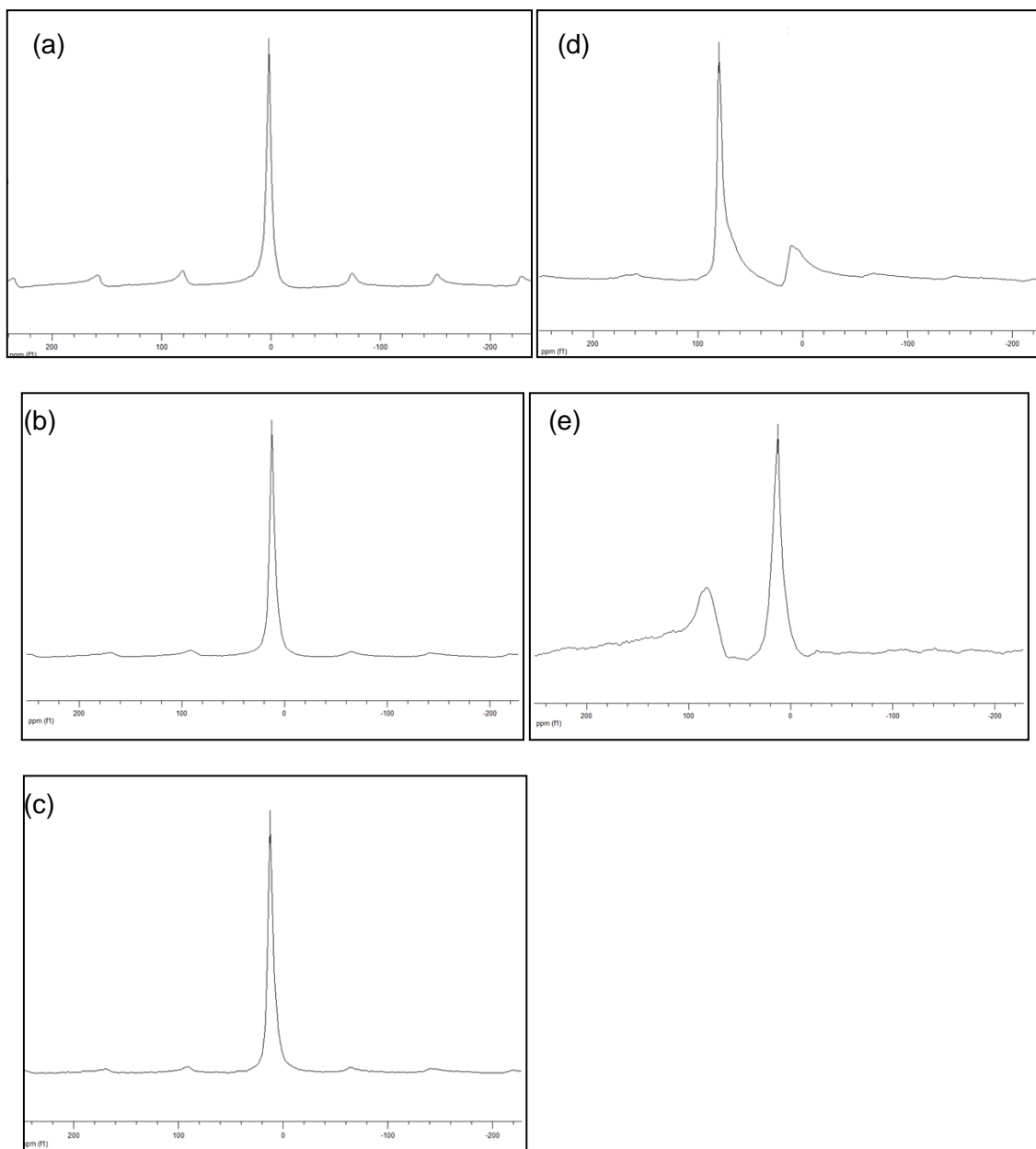


Figura 24. Espectro de RMN-MAS de ^{27}Al dos HDLs do tipo TiMgAl, sendo: (a) *TiMgAl* carbonato, (b) *TiMgAl* acetato, (c) *TiMgAl* benzoato, (d) *TiMgAl* cal carbonato e (e) *TiMgAl* cal acetato.

Os espectros dos materiais após a reconstrução são apresentados na **Figura 25** e mostram o desaparecimento do sinal em 80 ppm referente ao Al tetraédrico e a intensificação do sinal em 12 ppm referente ao Al octaédrico característico de HDLs.

Essas mudanças confirmam, juntamente com o DRX e com os FTIR-ATR, a formação dos óxidos mistos após o tratamento térmico e a reconstrução dos materiais com estrutura lamelar.

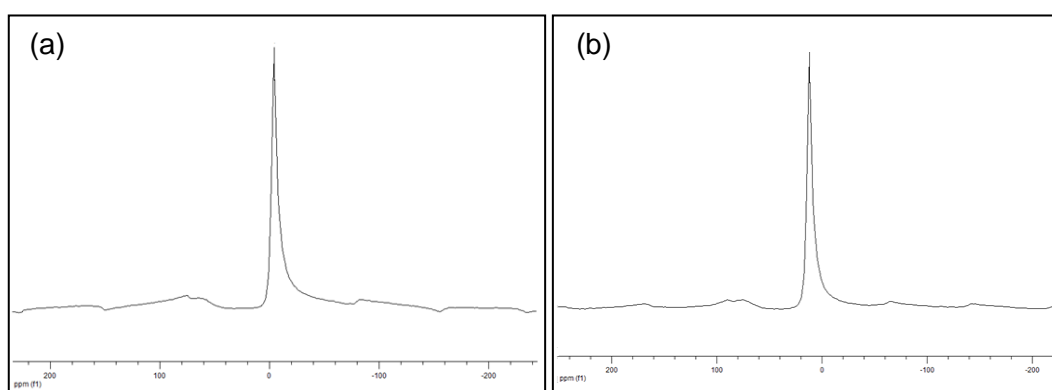


Figura 25. Espectro de RMN-MAS de ²⁷Al dos HDLs do tipo TiMgAl após a reconstrução, sendo: (a) *TiMgAl* R acetato e (b) *TiMgAl* R água.

5.3.2.2 ¹³C-RMN-CP-MAS

A **Figura 26** apresenta os RMN-CP-MAS de ¹³C obtidos para os HDLs do tipo *TiMgAl* preparados com carbonato e acetato. O espectro de RMN-CP-MAS de ¹³C do material preparado com benzoato encontra-se em no Anexo 8.

No espectro do material preparado com carbonato (a), podemos observar um sinal intenso em, aproximadamente, 169 ppm, relativo ao carbono do íon carbonato, que confirma a inserção desse ânion entre as lamelas. Com relação ao material preparado com o acetato, observamos um sinal em 181 ppm, atribuído ao carbono do grupo carboxilato e um pico em 29 ppm relativo ao carbono da metila do íon acetato, confirmando a intercalação desse íon no espaço interlamelar. Também é observado um sinal em 169 ppm relativo a intercalação de ânions carbonato o que está de acordo com os resultados de Infravermelho.⁸³⁻⁸⁴

O espectro do HDL com o íon benzoato (Anexo 8), mostra o pico relativo ao íon carbonato e os sinais relativos aos carbonos do benzoato não são vistos claramente, mas os dados de infravermelho mostram que a intercalação ocorreu.

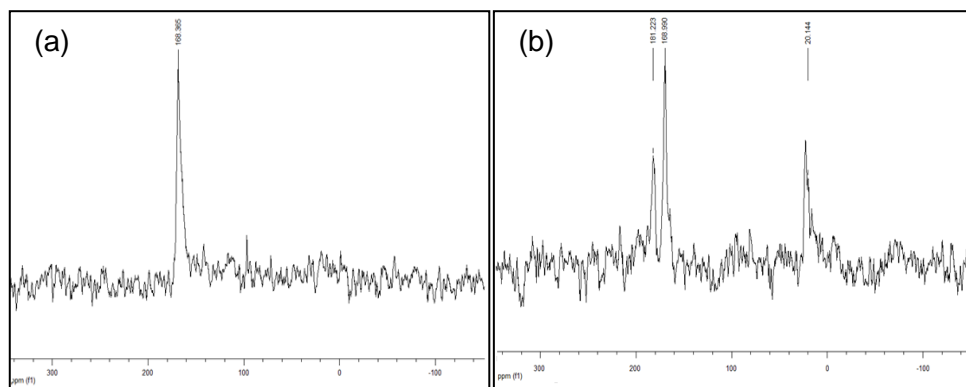


Figura 26. Espectro de RMN-CP-MAS de ^{13}C dos HDLs do tipo TiMgAl, sendo: (a) *TiMgAl* carbonato e (b) *TiMgAl* acetato.

5.1.2.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas realizadas para os HDLs contendo titânio (**Figura 27**) apresentaram comportamento característico para os materiais do tipo hidrotalcita, com transições endotérmicas em aproximadamente 200 e 450°C para os materiais preparados com carbonato e acetato e em 200, 450 e 700°C para o preparado com benzoato. Além disso, de acordo com a **Tabela 8**, verificou-se uma perda de massa total de 37, 39 e 36% para os materiais preparados com carbonato, acetato e benzoato, respectivamente.

Esses materiais após a decomposição térmica apresentam, além dos óxidos de magnésio e alumínio, os óxidos de titânio. Esse fato, conduz a perdas de massa total inferiores às observadas para os materiais do tipo hidrotalcita.⁴³

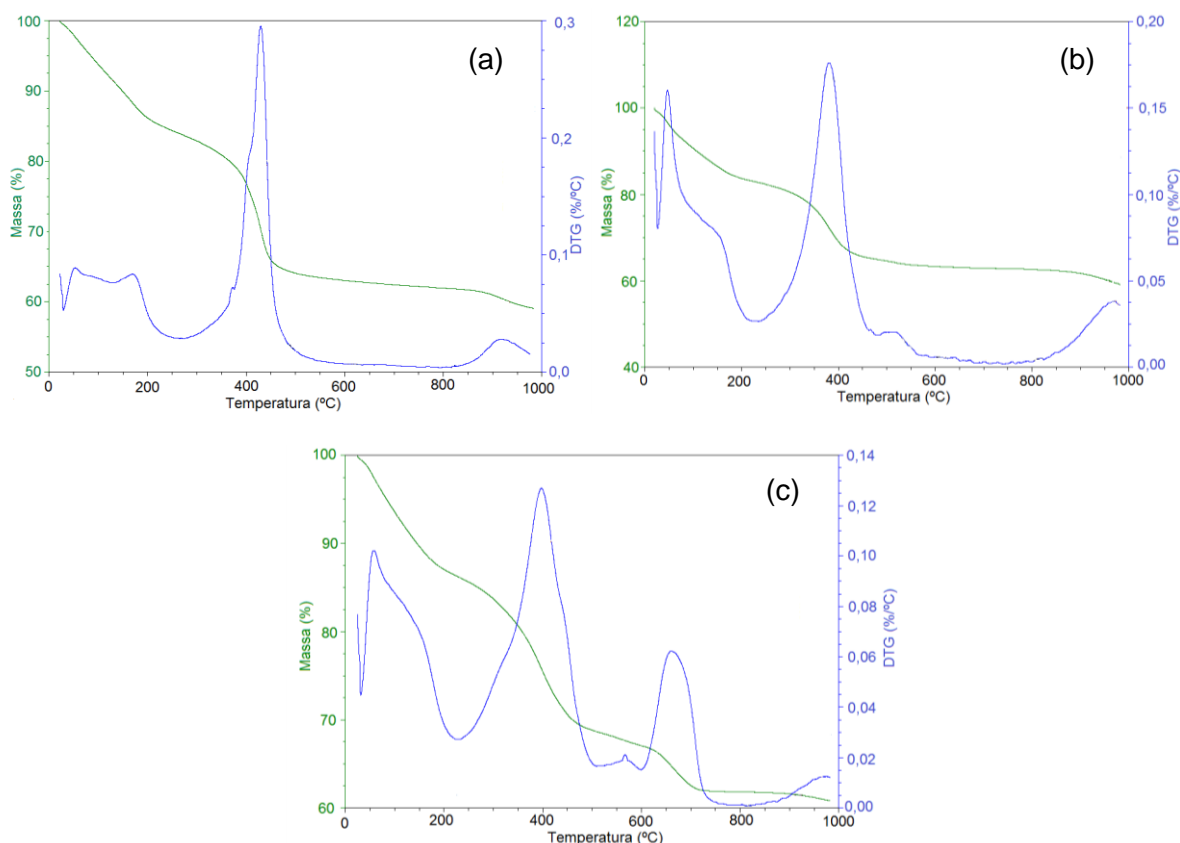


Figura 27. Curvas TG/DTG para os HDLs precusores (a) *TiMgAl* carbonato, (b) *TiMgAl* acetato e (c) *TiMgAl* benzoato.

Tabela 8. Análise termogravimétrica dos HDLs sintetizados contendo titânio.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)		
	Carbonato	Acetato	Benzoato
TA - 200	15	18	13,5
200 - 450	19	19	16,5
450 - 650	3	2	6
TA - 800	37	39	36

Os termogramas dos materiais após a reconstrução (**Figura 28**) foram obtidos e, assim como os HDLs precusores, apresentaram comportamento semelhante aos materiais do tipo hidrotalcita, com transições nas mesmas faixas de temperatura que os seus análogos HDLs. Com relação as perdas totais de massa, temos 32% para o

HDL *TiMgAl* R carbonato, 29% para o HDL *TiMgAl* R acetato, 27% para o HDL *TiMgAl* R benzoato e 32% para o HDL *TiMgAl* R água.

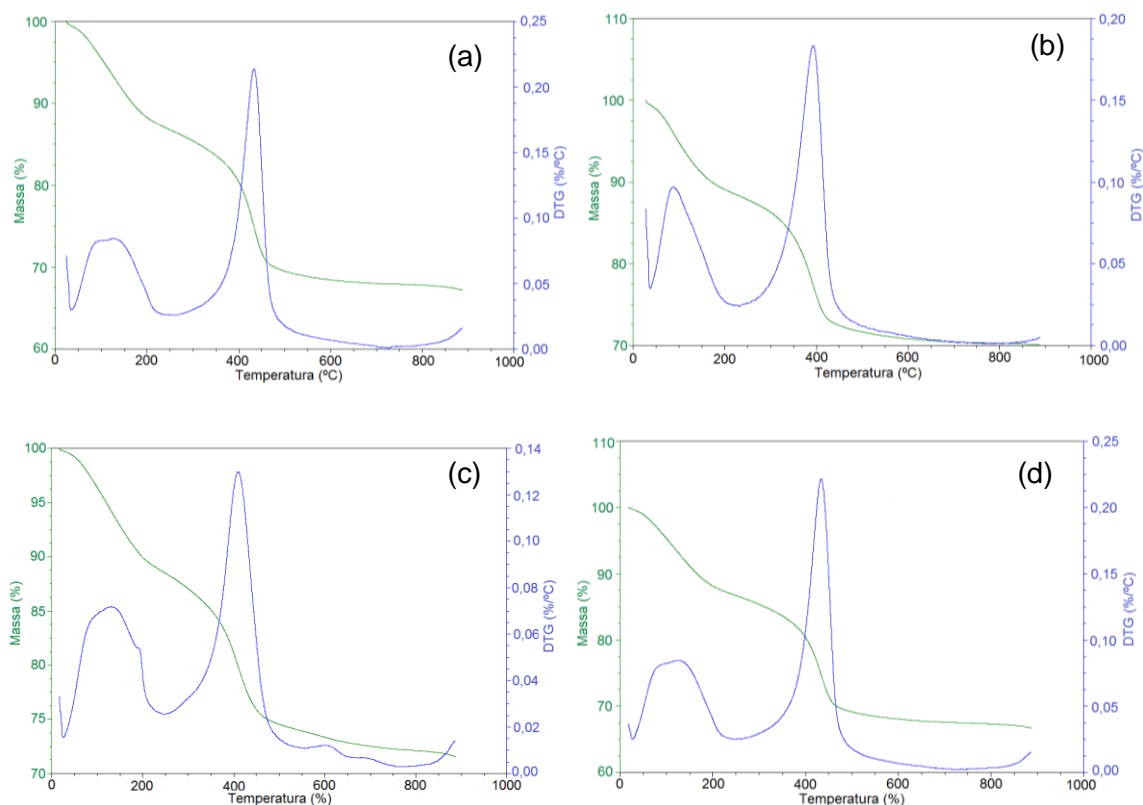


Figura 28. Curvas TG/DTG para os HDLs obtidos após a reconstrução (a) *TiMgAl* R carbonato, (b) *TiMgAl* R acetato, (c) *TiMgAl* R benzoato e (d) *TiMgAl* R água.

Tabela 9. Análise termogravimétrica dos HDLs contendo titânio obtidos após a reconstrução.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)			
	Carbonato	Acetato	Benzoato	Água
TA - 200	12	11	10	12
200 - 450	16,5	16,5	14	16
450 - 650	3,5	1,5	3	4
TA - 800	32	29	27	32

5.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de MEV, características morfológicas dos HDLs contendo titânio sintetizados, dos análogos calcinados e dos HDLs reconstruídos puderam ser avaliadas. As **Figura 29 e 30** apresentam as imagens obtidas.

As imagens das amostras mostraram, assim como nos materiais do tipo hidrotalcita, a morfologia em camadas característica. Além disso, a imagem sugere o empilhamento homogêneo dessas camadas com orientação ordenada. Quando se compara as micrografias dos HDLs, observa-se que os materiais com acetato (b) e benzoato (c) apresentam folhas menos compactadas que o material preparado com carbonato (a). Observa-se, também, que, após o tratamento térmico, os materiais mantiveram características em camadas.

Em relação aos materiais reconstruídos, temos a formação de aglomerados de microesferas, que possuem um diâmetro entre 1- 6 μ m, bem definidas e que lembram flores quando mais ampliadas (Anexo 9). Esses materiais apresentam um estrutura 3D com poros de diferentes tamanhos, os quais podem servir como vias para o transporte de espécies.⁷⁷ Comparando as imagens é possível observar que os materiais com carbonato (a) e acetato (c) foram os que apresentaram melhor esfoliação, em contrapartida, os materiais com acetato (b) e água (d) apresentam-se menos esfoliados, mas com uma tendência a esfoliar, talvez um maior tempo reacional conduziria a materiais com folhas mais aparentes.

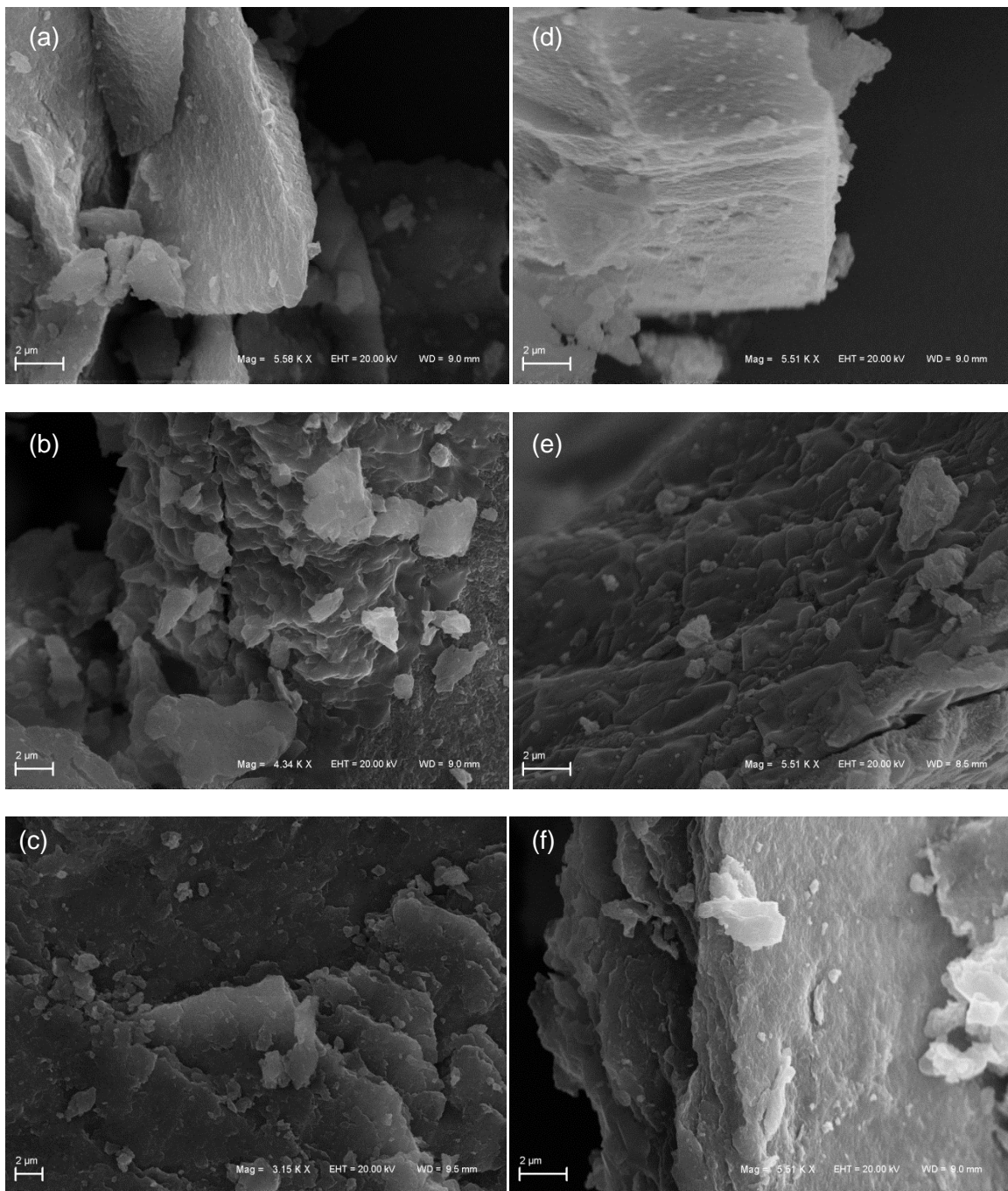


Figura 29. Micrografias dos HDLs e dos análogos calcinados, sendo: (a) *TiMgAl* carbonato, (b) *TiMgAl* acetato, (c) *TiMgAl* benzoato, (d) *TiMgAl* cal carbonato, (e) *TiMgAl* cal acetato e (f) *TiMgAl* cal benzoato. Ampliação de 5500 vezes.

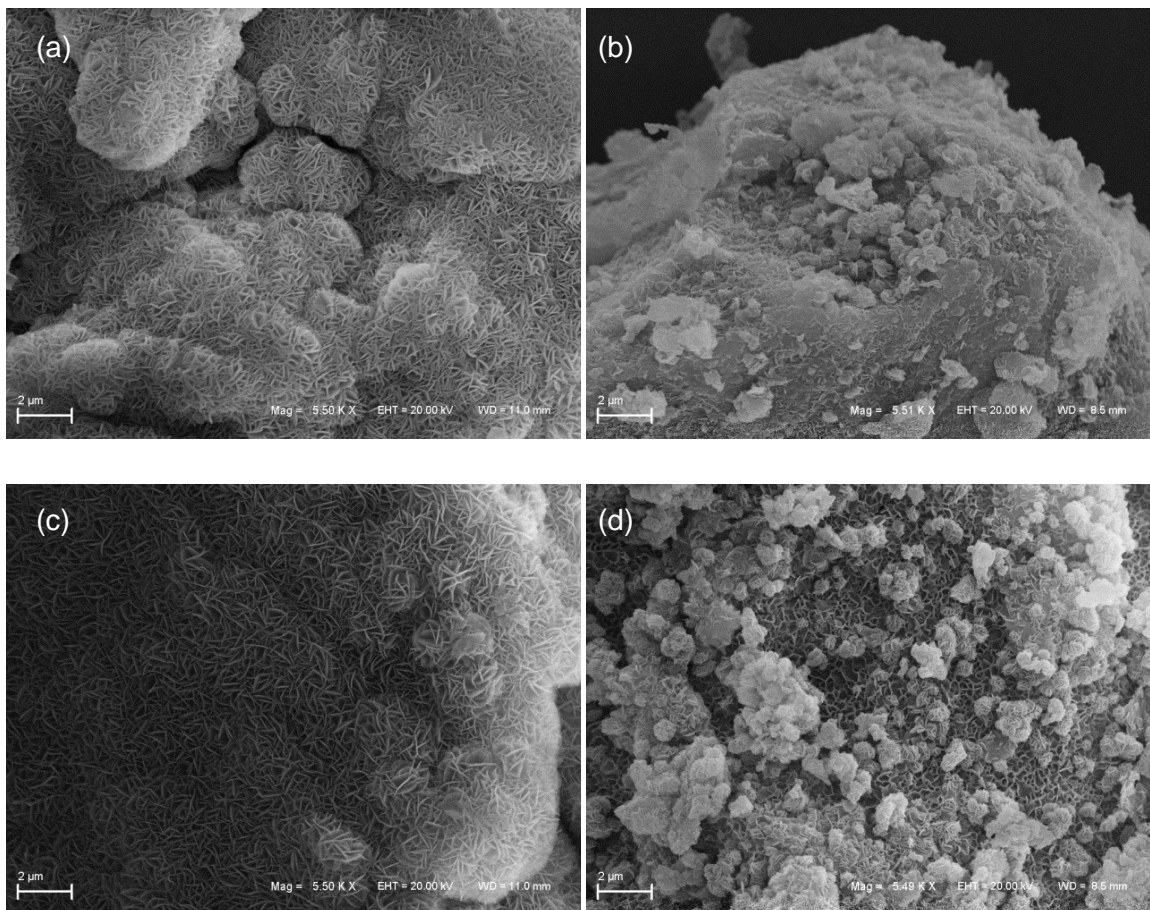


Figura 30. Micrografias dos HDLs reconstruídos, sendo: (a) *TiMgAl R* carbonato, (b) *TiMgAl R* acetato, (c) *TiMgAl R* benzoato, (d) *TiMgAl R* água.

5.1.2.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis (ERD)

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis para a estimativa dos valores de banda proibida (E_g) dos materiais obtidos. Na **Figura 31** são apresentados os espectros de UV-Vis.

Através dos espectros de UV-Vis observa-se uma pequena mudança no máximo de absorção das amostras sintetizadas com acetato e benzoato, indicando uma mudança nos níveis energéticos desses materiais. No entanto a absorção ainda continuou na região do ultra-violeta, o que significa que o material somente será fotoativo quando irradiado com luz ultra-violeta.

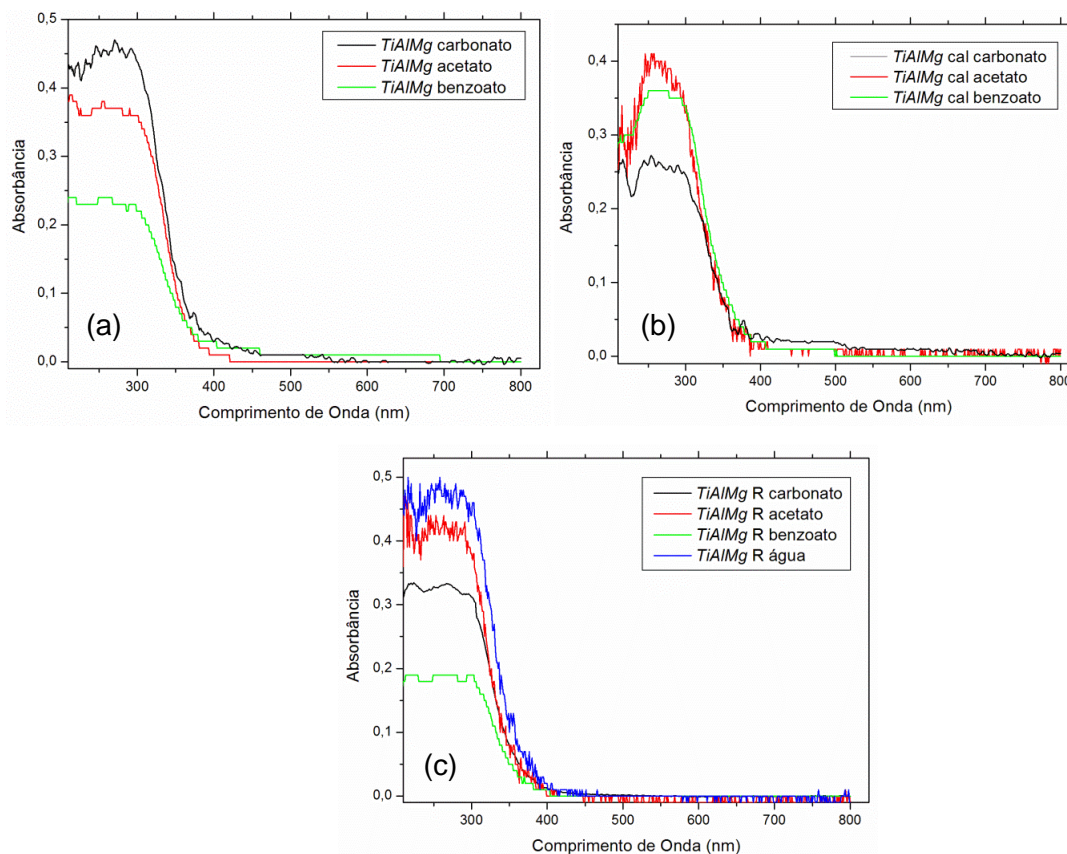


Figura 31. Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) *TiMgAl* HDL, (b) *TiMgAl* cal e (c) *TiMgAl* R.

Uma absorção centrada a 230 nm pode ser atribuída a transferência de carga do ligante para o metal envolvendo átomos de titânio em coordenação octaédrica.^{25,86} A absorção com máximo em 269 nm corresponde também às espécies Ti^{+4} polimerizadas em coordenação octaédrica (Oh)⁸⁷. Esse comportamento pode ser observado em todas as amostras que possuem o Ti^{+4} , inclusive as calcinadas.

Através da extrapolação da reta tangente à curva de absorbância, foi possível obter a energia de *band-gap*, E_g das amostras, cujos resultados estão apresentados na **Tabela 10**. É possível observar que os materiais apresentaram valores de E_g dentro da faixa de E_g encontrado para o TiO_2 (3,02 a 3,2 eV) como era o esperado. Além disso, o tratamento térmico e a reconstrução não afetaram a energia de *band gap* dos materiais.

Tabela 10. Energia de *band gap* calculada para os materiais *TiMgAl* sintetizados.

		Material			
		<i>TiMgAl</i> carbonato	<i>TiMgAl</i> acetato	<i>TiMgAl</i> benzoato	<i>TiMgAl</i> água
Eg (eV)	HDL	3,02	3,08	2,90	-
	Calcinado	3,04	3,08	2,98	-
	Reconstruído	3,02	3,16	3,08	3,04

5.1.3 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO *ZnMgAl* – Ânion

5.1.3.1 Análise de Difração de Raios X

A **Figura 32** apresenta os difratogramas de raios X para os HDLs preparados que possuem zinco em sua estrutura, em que é possível observar a presença dos picos característicos dos materiais do tipo hidrotalcita (Anexo 1), além disso observa-se em $29,35^\circ$ (no difratograma do HDL preparado com carbonato e acetato) um pico intenso que foi atribuído à contaminações com sais de sódio.

No Anexo 10 consta uma tabela completa que apresenta os valores do ângulo 2θ dos principais picos com os respectivos valores de **d**, parâmetros **a** e **c** e tamanhos de cristalitos para os materiais do tipo *ZnMgAl* HDL. Os valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *ZnMgAl* e os valores de referência de um HDL padrão são apresentados na **Tabela 11**.

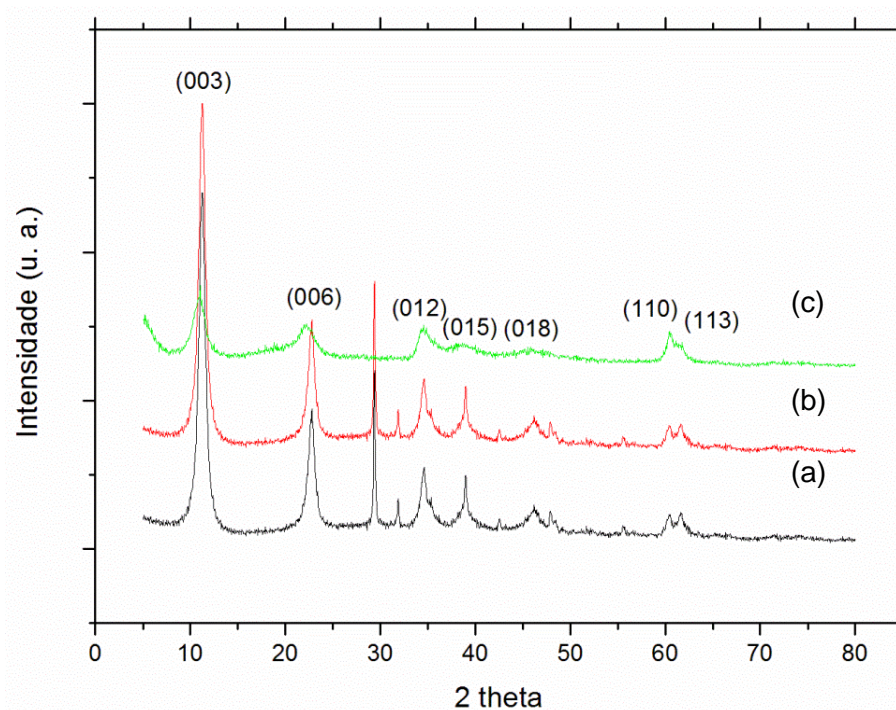


Figura 32. Difratogramas de Raios X das amostras (a) *ZnMgAl* carbonato, (b) *ZnMgAl* acetato e (c) *ZnMgAl* benzoato.

Tabela 11. Valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *ZnMgAl* e os valores de referência de um HDL padrão.

		Referência <i>MgAl</i>	<i>ZnMgAl</i> carbonato	<i>ZnMgAl</i> acetato	<i>ZnMgAl</i> benzoato
Parâmetros	a	3,06	3,06	3,06	3,06
(Å)	c	22,8	23,34	23,34	24,24

Os valores mostrados elucidam as distâncias interplanares obtidas para os diferentes HDLs sintetizados. Assim como no caso dos materiais preparados com Ti^{+4} , os materiais preparados com Zn^{+2} também apresentaram distâncias interplanares superiores as observadas nos valores de referência e que essas distâncias também aumentaram com o aumento do tamanho do ânion utilizado.

Observa-se, também, o pequeno tamanho de cristalitos desses materiais, entre eles, o que apresentou maior tamanho de cristalito e, conseqüentemente, maior cristalinidade foi o preparado com carbonato (20,91 nm).

A calcinação dos HDLs a 500°C provocou a ruptura da estrutura lamelar desses materiais, levando à formação de óxidos mistos como o MgO e o ZnO. A **Figura 33** mostra os difratogramas após a calcinação.

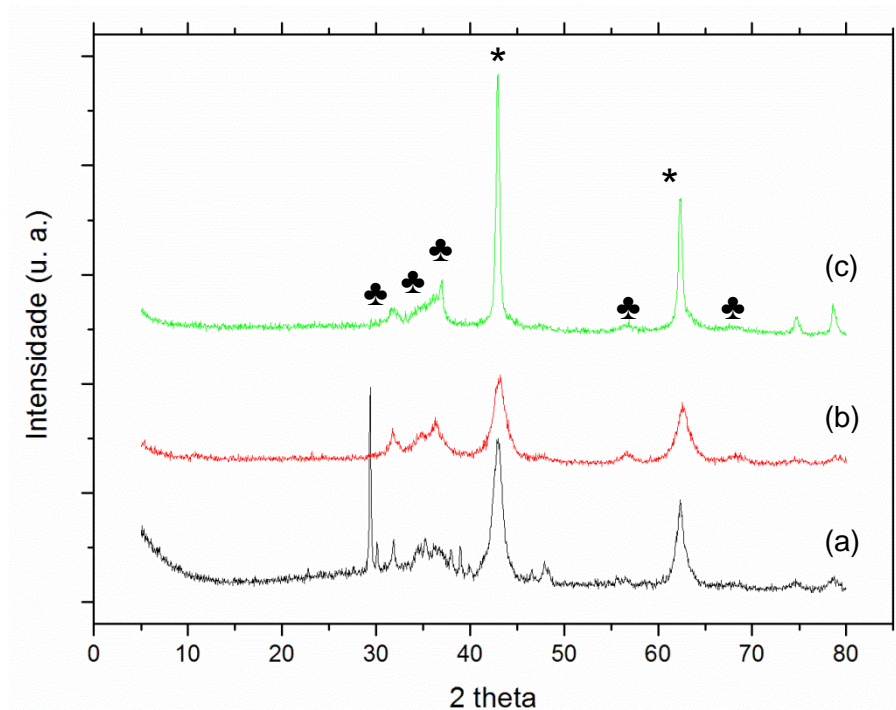


Figura 33. Difratogramas de Raios X das amostras (a) *ZnMgAl* cal carbonato, (b) *ZnMgAl* cal acetato e (c) *ZnMgAl* cal benzoato (* e ♣ representam, respectivamente, MgO e ZnO).

Todos os materiais apresentaram os picos característicos do periclásio em $2\theta = 42,7$ e 62° que são atribuídos aos planos cristalográficos (200) e (220), respectivamente. Foram observados, também, picos menos intensos característicos de ZnO (anexo 1) em $2\theta = 30,81$, $34,32$ e $35,38^\circ$.

Os materiais foram reconstruídos utilizando soluções de carbonato, acetato, benzoato e somente com água. A **Figura 34** mostra os difratogramas desses

materiais reconstruídos. Nela é possível observar que todos os materiais retomaram a estrutura lamelar com cristalinidade semelhante aos precursores HDLs.

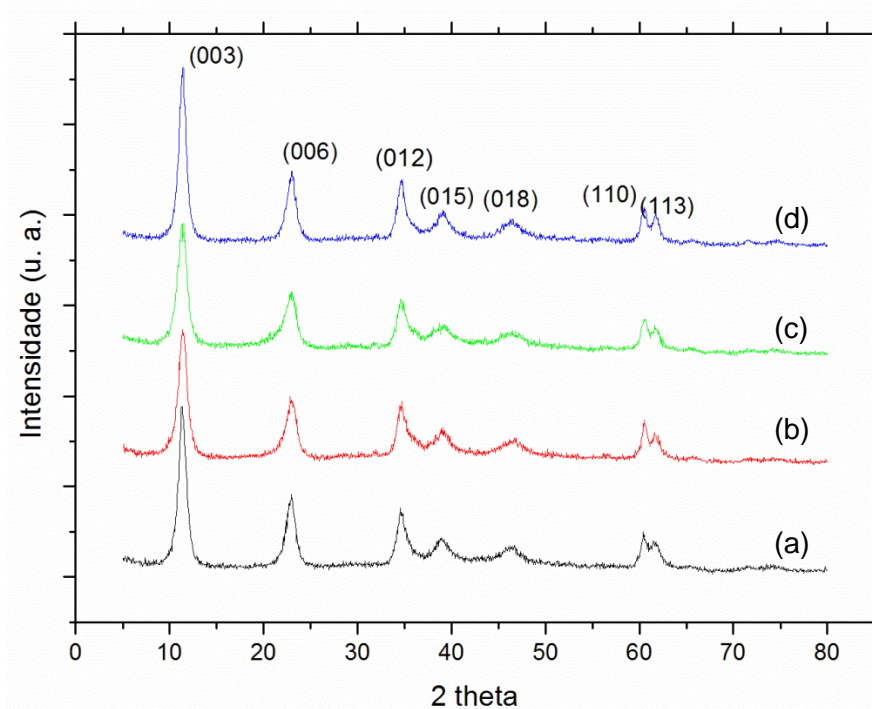


Figura 34. Difrátogramas de Raios X das amostras (a) *ZnMgAl R* carbonato, (b) *ZnMgAl R* acetato, (c) *ZnMgAl R* benzoato e (d) *ZnMgAl R* água.

A **Tabela 12** valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *ZnMgAl R* e os valores de referência de um HDL padrão. Em relação às distâncias interplanares (Anexo 11), é possível observar no que elas apresentam resultados bem semelhantes aos obtidos para os precursores. Observa-se, também, que os materiais apresentaram tamanhos de cristalito maiores que o dos HDLs originais a exceção do HDL *ZnMgAl* carbonato que diminuiu a cristalinidade, possuía cristalitos de 20,91 nm e passou para 17,73 nm após a reconstrução.

Tabela 12. Valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *ZnMgAl* R e os valores de referência de um HDL padrão.

		Referência	<i>ZnMgAl</i> carbonato	<i>ZnMgAl</i> acetato	<i>ZnMgAl</i> benzoato	<i>ZnMgAl</i> água
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,06	3,04	3,06	3,04
	c	22,8	23,34	23,34	23,67	23,34

5.1.3.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo *ZnMgAl*

Os espectros mostrados nas **Figuras 35, 36 e 37** mostram as bandas de absorção dos materiais do tipo HDL, dos seus análogos calcinados a 500°C e dos materiais obtidos após a reconstrução, respectivamente. No Anexo 3 encontram-se os espectros de FTIR-ATR de alguns reagentes utilizados nas sínteses e que permitem inferir acerca das bandas encontradas nos espectros dos materiais.

Os espectros dos materiais com zinco, **Figura 35**, apresentaram comportamento semelhante aos discutidos anteriormente. Possuem banda larga centrada em aproximadamente 3400 e 1640 cm^{-1} atribuídas a estiramento e deformação de OH devido à presença de água fisissorvida. Próximo à 1360 cm^{-1} é observada uma banda intensa que é característica de vibração assimétrica de carbonato. Os materiais preparados com acetato apresentaram bandas características em 1052 e 1560 cm^{-1} e os preparados com benzoato apresentaram as bandas características em 1020, 1065, 1542 e 1590 cm^{-1} que confirmam a intercalação com esses ânions.

Bandas em, aproximadamente, 550 e 620 cm^{-1} são atribuídas a vibrações da estrutura de ligações M-O das lamelas.³² Os materiais reconstruídos (**Figura 37**), apresentaram o mesmo comportamento presente nos HDLs precursores confirmando a efetivação da reconstrução.

Após o tratamento térmico, **Figura 36**, há uma diminuição na intensidade das bandas referentes às hidroxilas e ao carbonato indicando a perda de água e CO_2 ,

relacionada com a decomposição das argilas aniônicas, resultando em óxidos metálicos. Os termogramas mostram que a perda de massa desses materiais é superior a 500°C (temperatura de tratamento) o que permite que hajam bandas referentes à OH mesmo após a calcinação.^{32,73-74}

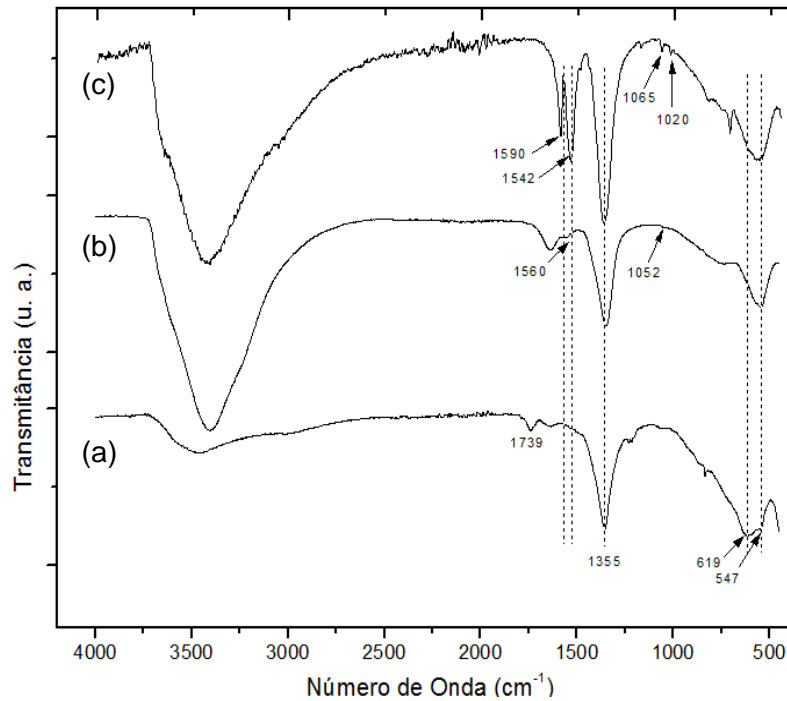


Figura 35. Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) *ZnMgAl* carbonato, (b) *ZnMgAl* acetato, (c) *ZnMgAl* benzoato.

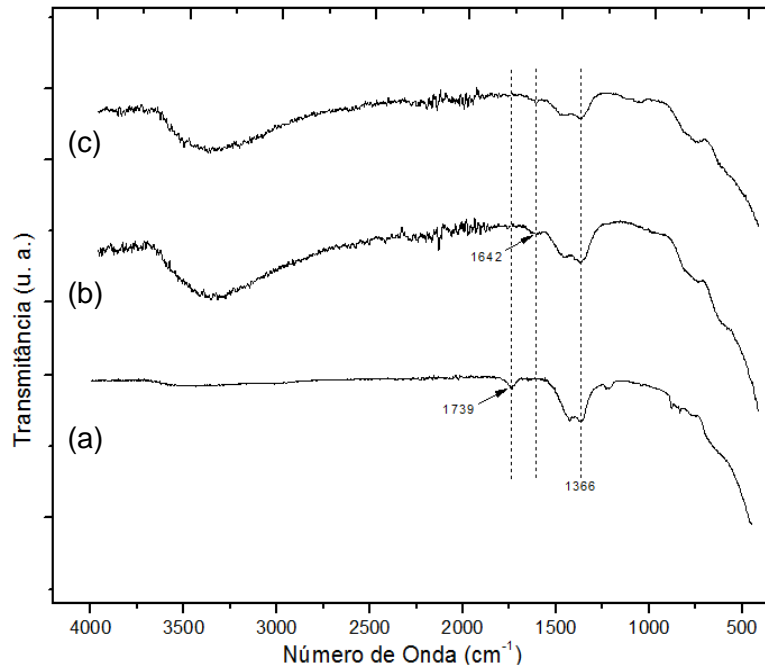


Figura 36. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500°C, sendo: (a) *ZnMgAl* cal carbonato, (b) *ZnMgAl* cal acetato e (c) *ZnMgAl* cal benzoato.

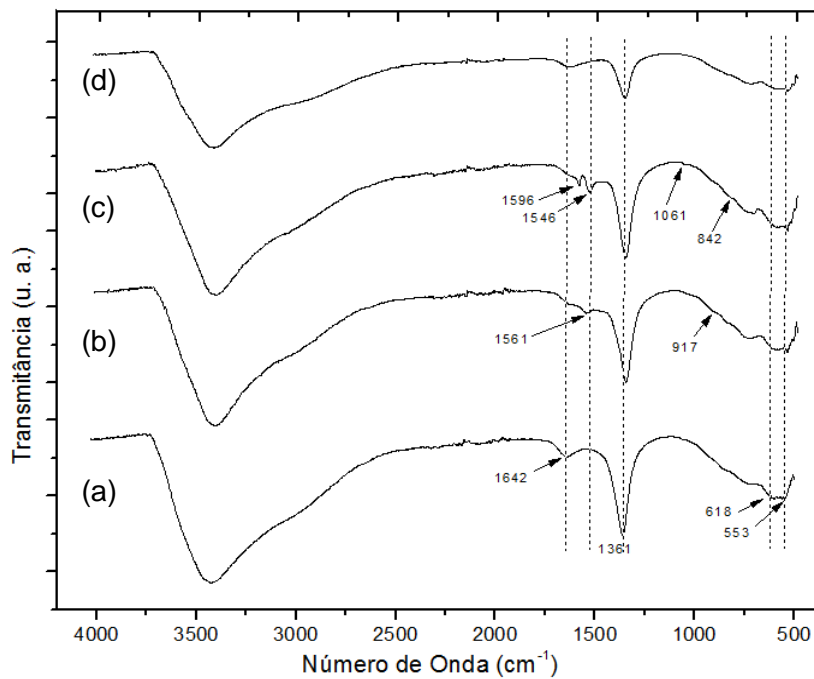


Figura 37. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) *ZnMgAl* R carbonato, (b) *ZnMgAl* R acetato, (c) *ZnMgAl* R benzoato e (d) *ZnMgAl* R água.

5.1.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas realizada para os HDLs contendo zinco (**Figura 38**) apresentaram três transições endotérmicas, sendo elas encontradas em, aproximadamente, 120, 300 e 650°C para os materiais preparados com carbonato; em, aproximadamente, 120, 350 e 500°C para os materiais preparados com acetato e com benzoato. Além disso, observando a **Tabela 13**, nota-se que a perda de massa total foi de 42,5, 43 e 56% para os materiais preparados com carbonato, acetato e benzoato, respectivamente.

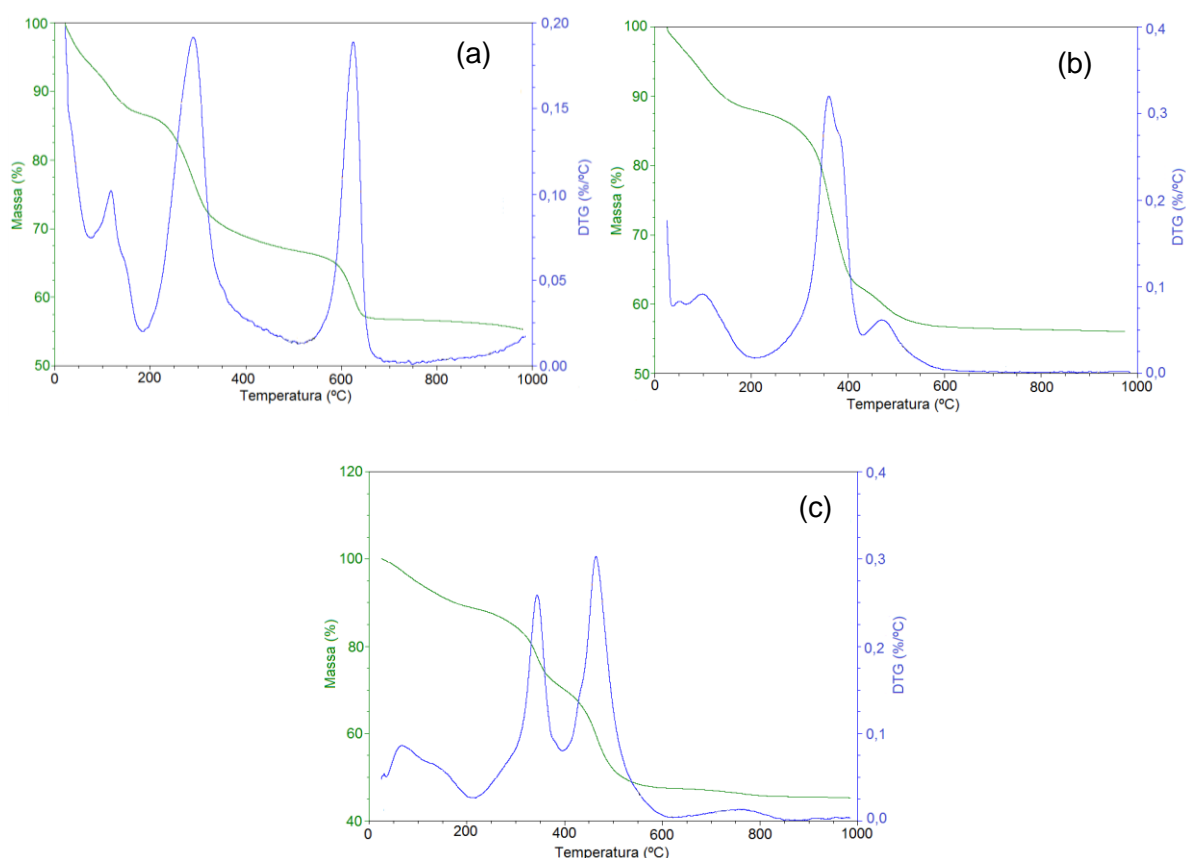


Figura 38. Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) *ZnMgAl* carbonato, (b) *ZnMgAl* acetato e (c) *ZnMgAl* benzoato.

Tabela 13. Análise termogravimétrica dos HDLs sintetizados contendo zinco.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)		
	Carbonato	Acetato	Benzoato
TA - 200	13	12	15,5
200 - 450	19,5	27	22,5
450 - 650	10	4	18
TA - 800	42,5	43	56

5.1.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de MEV, características morfológicas dos HDLs sintetizados, dos análogos calcinados e dos HDLs reconstruídos puderam ser avaliadas. A **Figura 39 e 40** apresenta as imagens obtidas.

As imagens das amostras mostraram, assim como nos materiais discutidos anteriormente, a morfologia em camadas característica de hidrotalcitas. Comparando-se as micrografias, observa-se que os materiais com acetato (b) e benzoato (c) possuem folhas menos compactadas que o material preparado com carbonato (a), assim como foi observado nos HDLs com titânio. Além disso, após o tratamento térmico, os materiais mantiveram essas características em camadas.

Em relação aos materiais reconstruídos, fica evidente a esfoliação que conduz a estruturas em forma de folhas bem finas. Essas estruturas apresenta um estrutura 3D com poros de diferentes tamanhos (como indicado na Figura 41 (b)), os quais podem servir como vias para o transporte de espécies.⁷⁷

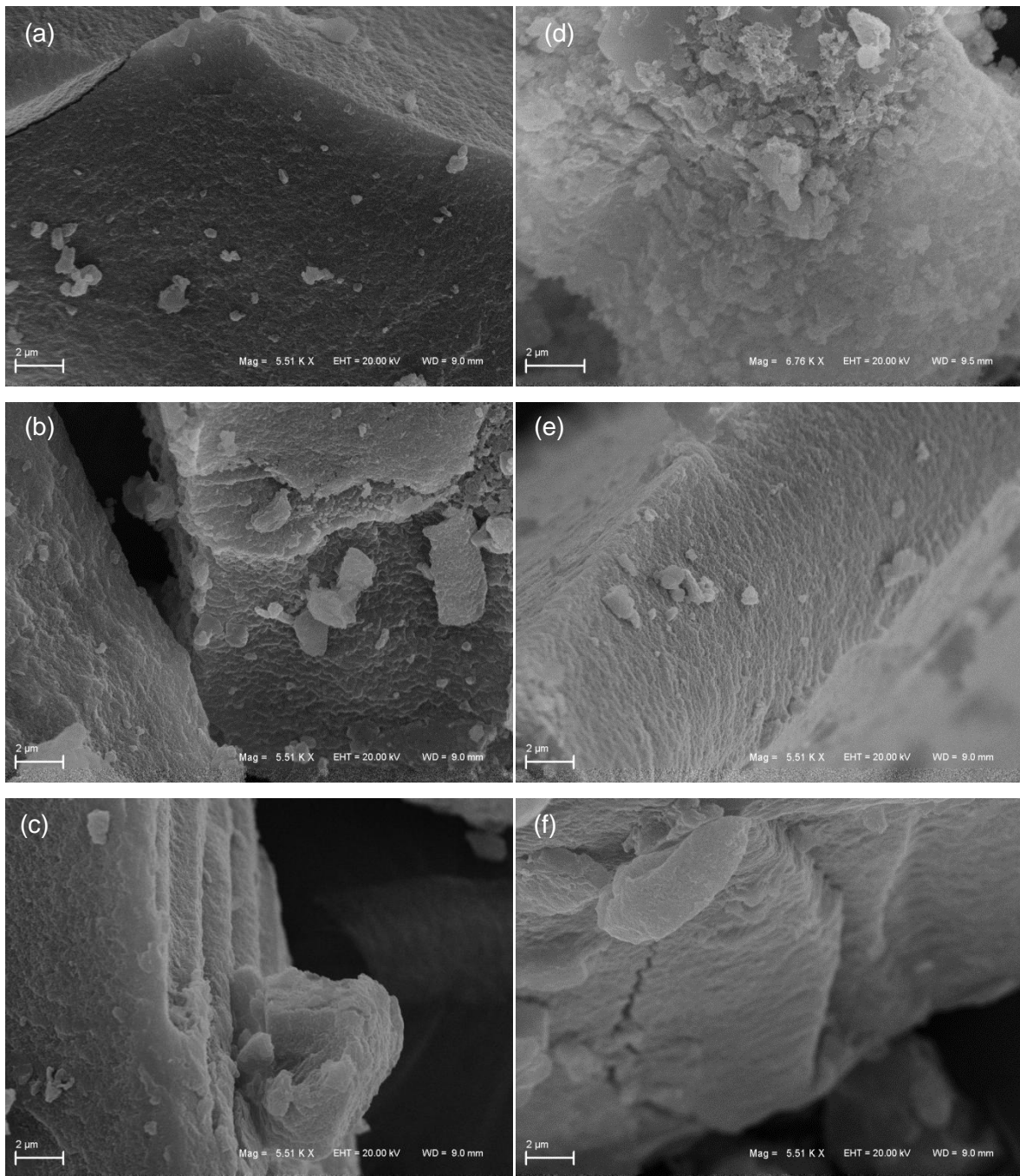


Figura 39. Micrografias dos HDLs e dos análogos calcinados, sendo: (a) *ZnMgAl* carbonato, (b) *ZnMgAl* acetato, (c) *ZnMgAl* benzoato, (d) *ZnMgAl* cal carbonato, (e) *ZnMgAl* cal acetato e (f) *ZnMgAl* cal benzoato. Ampliação de 5500 vezes.

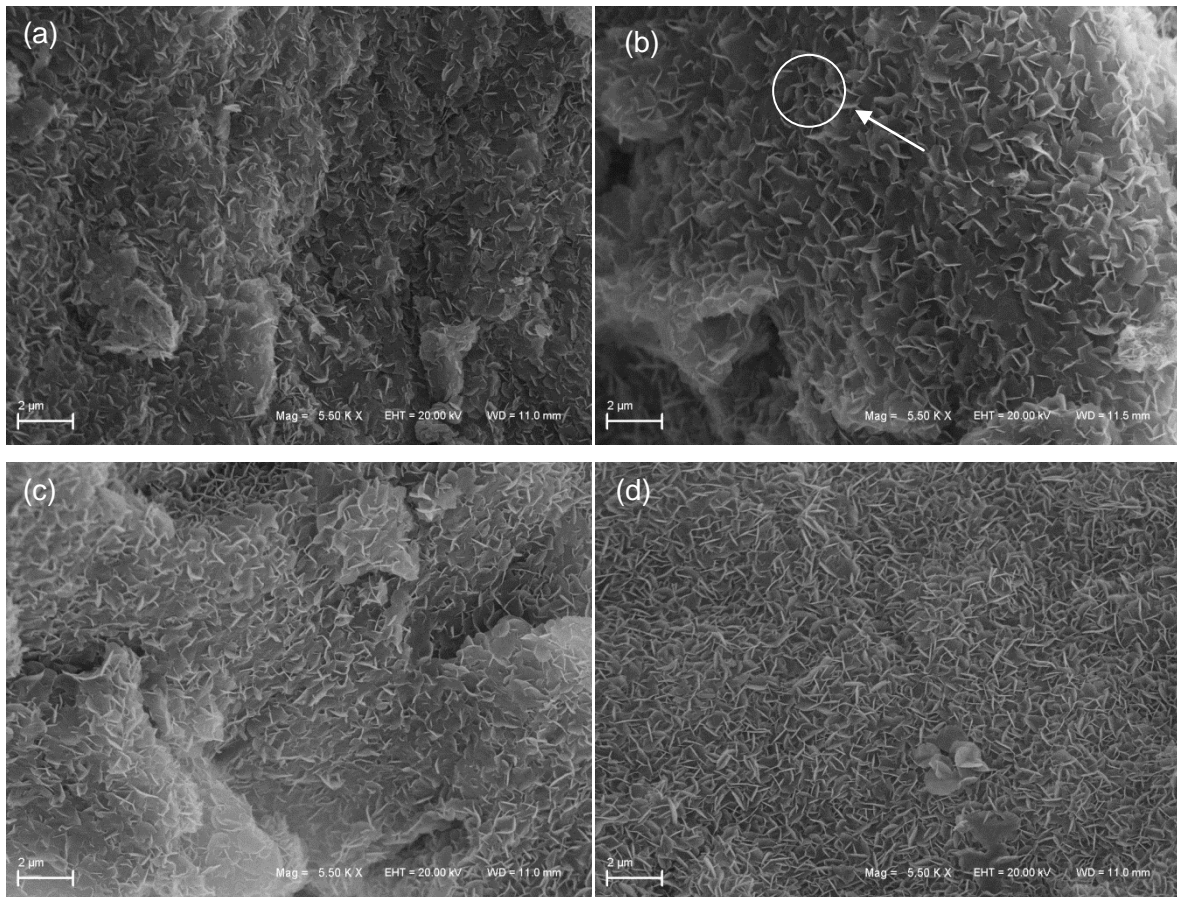


Figura 40. Micrografias dos HDLs reconstruídos, sendo: (a) *ZnMgAl* R carbonato, (b) *ZnMgAl* R acetato, (c) *ZnMgAl* R benzoato, (d) *ZnMgAl* R água. Ampliação de 5500 vezes.

5.1.3.5 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis (ERD)

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis para o cálculo de energia de *band gap* (E_g) dos materiais obtidos. Na **Figura 41** são apresentados os espectros de UV-Vis desses materiais. Nesses espectros observa-se uma mudança no máximo de absorção das amostras sintetizadas, indicando uma mudança nos níveis energéticos desses materiais.

Considerando que o ZnO é um semicondutor de *gap* direto (e possui *gap* de aproximadamente 3,3 eV) foi possível calcular a E_g das amostras através da extrapolação da reta tangente à curva de absorção. Os resultados estão apresentados na **Tabela 14**. Nela é possível observar que os valores estão

condizentes com os encontrados na literatura e que mesmo após o tratamento térmico não houve mudanças drásticas da energia de *band gap*.

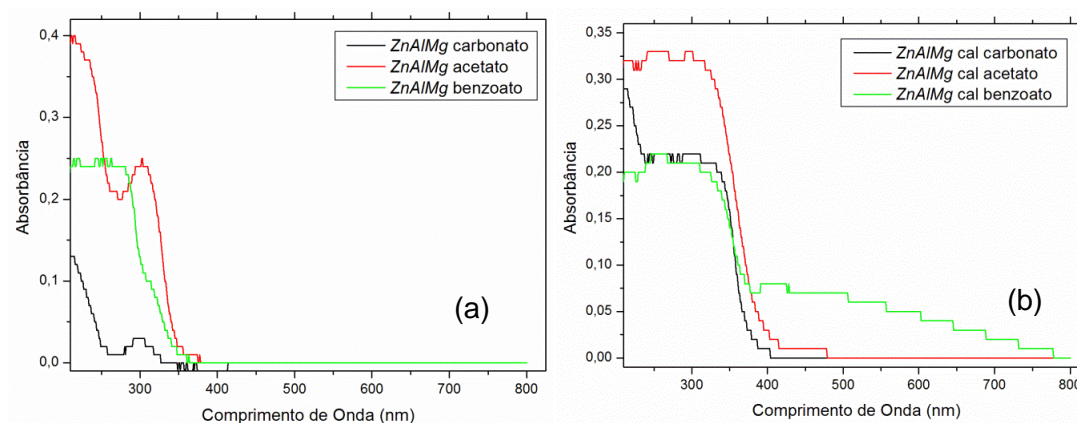


Figura 41. Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) *ZnMgAl* HDL e (b) *ZnMgAl* cal.

Dois energias de *band gap* (E_{g1} e E_{g2}) foram observadas para alguns materiais e isso pode ser devido a contaminação durante a preparação com nitrato. Os valores de E_{g1} (acima de 4 eV) podem ser atribuídos a presença de grupos NO_3^- no espaço interlamelar. Adicionalmente, o E_{g2} é atribuído a transições eletrônicas diretas entre o nível *2p* do oxigênio para o nível *ns* ou *np* do metal ($n=4$ para o Zn e $n=3$ para o alumínio).⁸⁸⁻⁹⁰

Tabela 14. Energia de *band gap* calculada para os materiais *ZnMgAl* sintetizados.

		Material					
		<i>ZnMgAl</i> carbonato		<i>ZnMgAl</i> acetato		<i>ZnMgAl</i> benzoato	
E _g (eV)	HDL	5,01	3,40	4,62	3,06	3,34	
	Calcinado	4,91	3,39	3,32		3,32	

5.1.4 ARGILAS ANIÔNICAS DO TIPO *FeMgAl* - Ânion

5.1.4.1 Análise de Difração de Raios X

A **Figura 42** apresenta os difratogramas de raios X para os HDLs preparados que possuem ferro em sua estrutura, em que é possível observar a presença dos picos característicos dos materiais do tipo hidrotalcita (Anexo 1). Os difratogramas, no entanto, mostram que os materiais não possuem cristalinidade muito alta.

A **Tabela 15** apresenta os valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *FeMgAl* e os valores de referência de um HDL padrão. No Anexo 12, tem-se a tabela completa com os valores do ângulo 2θ dos principais picos com os respectivos valores de **d**, parâmetros **a** e **c** e tamanhos de cristalitos para os materiais do tipo *FeMgAl* HDL.

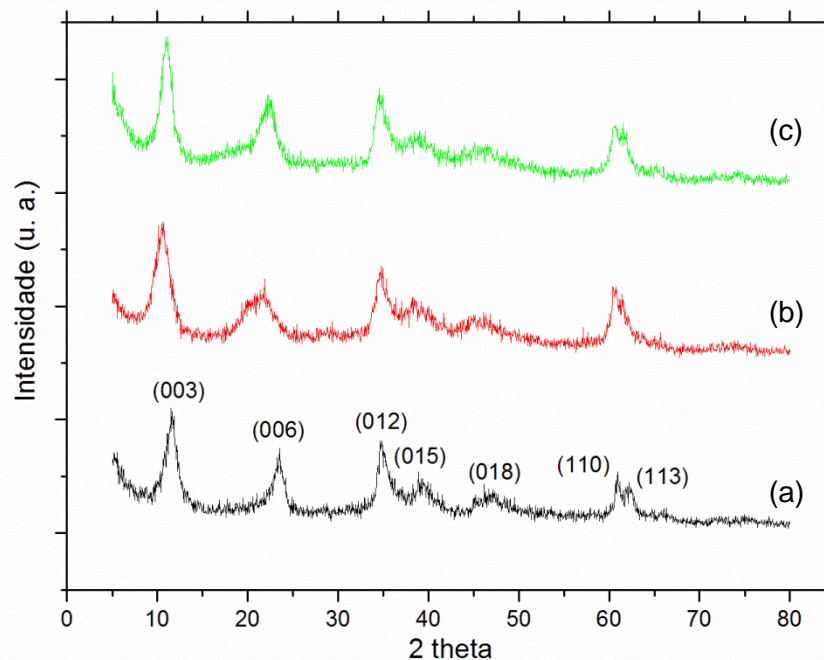


Figura 42. Difratogramas de Raios X das amostras (a) *FeMgAl* carbonato, (b) *FeMgAl* acetato e (c) *FeMgAl* benzoato.

Tabela 15. Valores dos parâmetros **a** e **c** obtidos para os HDLs do tipo *FeMgAl* e os valores de referência de um HDL padrão.

		Referência <i>MgAl</i>	<i>FeMgAl</i> carbonato	<i>FeMgAl</i> acetato	<i>FeMgAl</i> benzoato
Parâmetros	a	3,06	3,04	3,04	3,06
(Å)	c	22,8	22,8	25,14	23,7

Os valores apresentados, assim como no caso dos materiais preparados com Ti^{+4} e com Zn^{+2} , mostram distâncias interplanares superiores às observadas nos valores de referência. Observa-se, também, o pequeno tamanho de cristalitos desses materiais, entre eles, o que apresentou maior tamanho de cristalito e, conseqüentemente, maior cristalinidade foi o preparado com benzoato (14,32 nm).

A calcinação dos HDLs a 500°C provocou a ruptura da estrutura lamelar desses materiais, levando a formação de óxidos mistos como o MgO, o Fe_3O_4 e o Fe_2O_3 . A **Figura 43** mostra os difratogramas após a calcinação.

Todos os materiais apresentaram os picos característicos do periclásio em $2\theta = 42,7$ e 62° que são atribuídos aos planos cristalográficos (200) e (220), respectivamente. Foi observado, também, um pico menos intenso característicos de Fe_3O_4 (Anexo 1) em $2\theta = 30^\circ$ e picos característicos de Fe_2O_3 (Anexo 1) em $2\theta = 33,15$, $35,64$ e $24,15^\circ$.

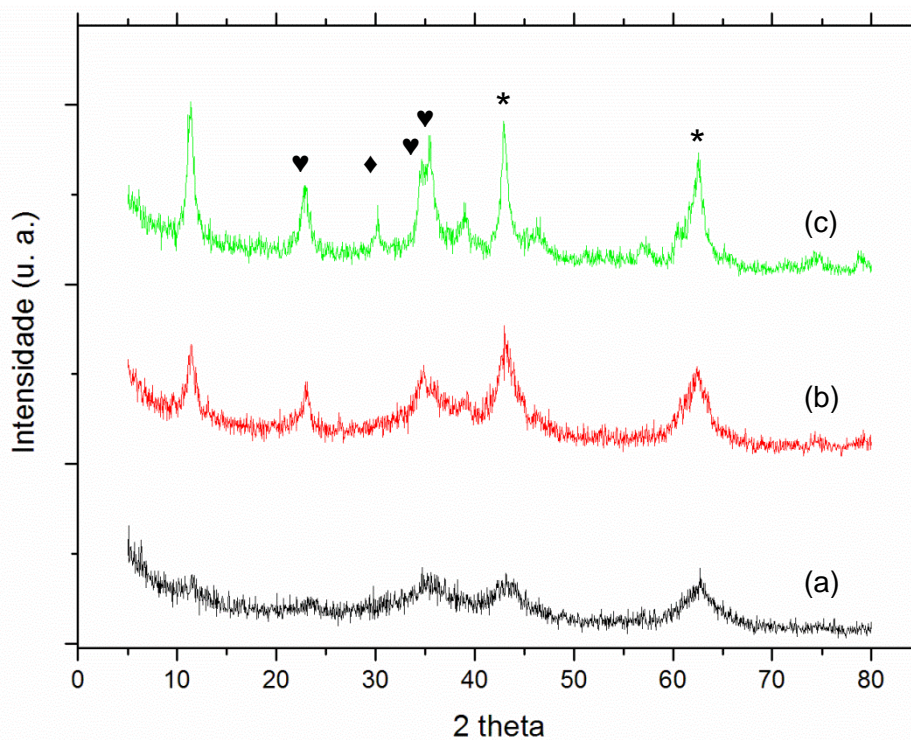


Figura 43. Difratomogramas de Raios X das amostras (a) *FeMgAl* cal carbonato, (b) *FeMgAl* cal acetato e (c) *FeMgAl* cal benzoato (*, ♦ e ♥ representam, respectivamente, MgO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃).

Os materiais foram reconstruídos utilizando soluções de carbonato, acetato, benzoato e somente com água. A **Figura 44** mostra os difratogramas desses materiais reconstruídos. Nela é possível observar que todos os materiais retomaram a estrutura lamelar com cristalinidade semelhante aos precursores HDLs. É possível observar (Anexo 13) que os materiais apresentaram tamanhos de cristalito maiores (quase o dobro) que o dos HDLs precursores. O material com acetato, por exemplo, passou de um tamanho de 9,93 nm do precursor para 25,26 nm após a reconstrução.

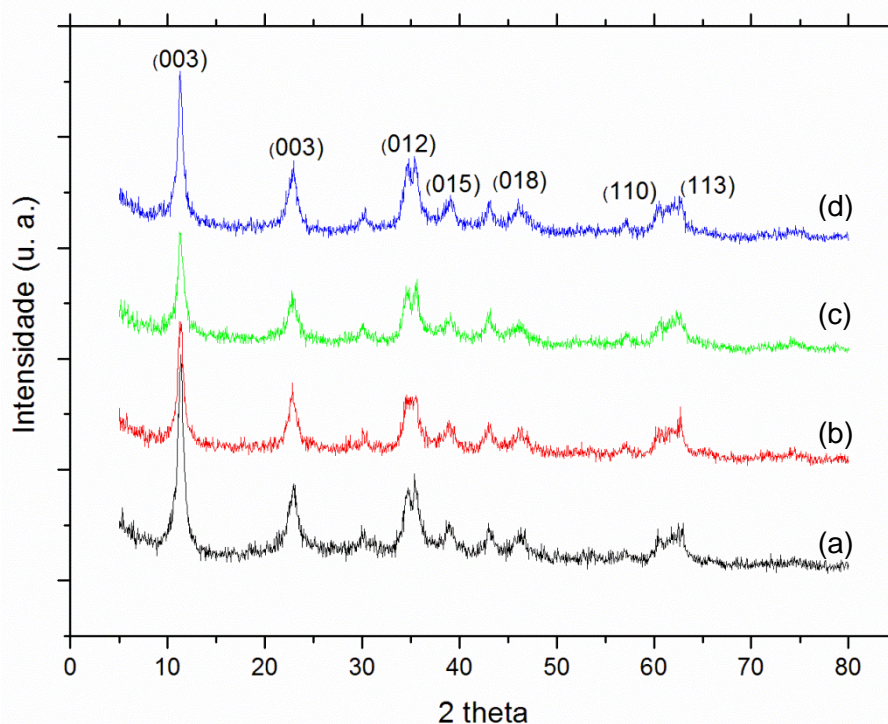


Figura 44. Difratoogramas de Raios X das amostras (a) *FeMgAl R* carbonato, (b) *FeMgAl R* acetato, (c) *FeMgAl R* benzoato e (d) *FeMgAl R* água.

Tabela 16. Valores dos parâmetros *a* e *c* obtidos para os HDLs do tipo *FeMgAl R* e os valores de referência de um HDL padrão.

		Referência <i>MgAl</i>	<i>FeMgAl</i> carbonato	<i>FeMgAl</i> acetato	<i>FeMgAl</i> benzoato	<i>FeMgAl</i> água
Parâme	a	3,06	3,06	3,04	3,04	3,04
tros (Å)	c	22,8	23,61	23,61	23,61	23,34

5.1.4.2 Análise por Espectroscopia de FTIR-ATR dos HDLs do tipo *FeMgAl*

Os espectros mostrados nas **Figuras 45, 46 e 47** mostram as bandas de absorção dos materiais do tipo HDL, dos seus análogos calcinados a 500°C e dos materiais obtidos após a reconstrução, respectivamente.

Os espectros dos materiais com ferro (**Figura 45**) apresentaram comportamento semelhante aos discutidos anteriormente. Possuem banda larga centrada em aproximadamente 3400 e 1650 cm^{-1} atribuídas a estiramento e deformação de OH. Próximo à 1355 cm^{-1} é observada uma banda intensa que é característica de vibração assimétrica de carbonato. Bandas observadas em 1740 cm^{-1} podem ser atribuídas a contaminação com nitrato. Os HDLs com acetato e benzoato apresentam bandas características dos ânions que foram intercalados, como a banda em 1554 cm^{-1} para o preparado com acetato e em 1599 e 1549 cm^{-1} para o preparado com benzoato. Bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídas a vibrações da estrutura de ligações M-O das lamelas.^{32,73-74} Os materiais reconstruídos, **Figura 47**, apresentaram o mesmo comportamento presente nos HDLs precursores.

Posteriormente ao tratamento térmico (**Figura 46**) há uma diminuição na intensidade das bandas referentes às hidroxilas e ao carbonato indicando a perda de água e CO_2 . Assim como nos casos anteriores, a perda total mássica ocorre em temperaturas superiores a do tratamento o que permite a presença de bandas referentes a OH.³²

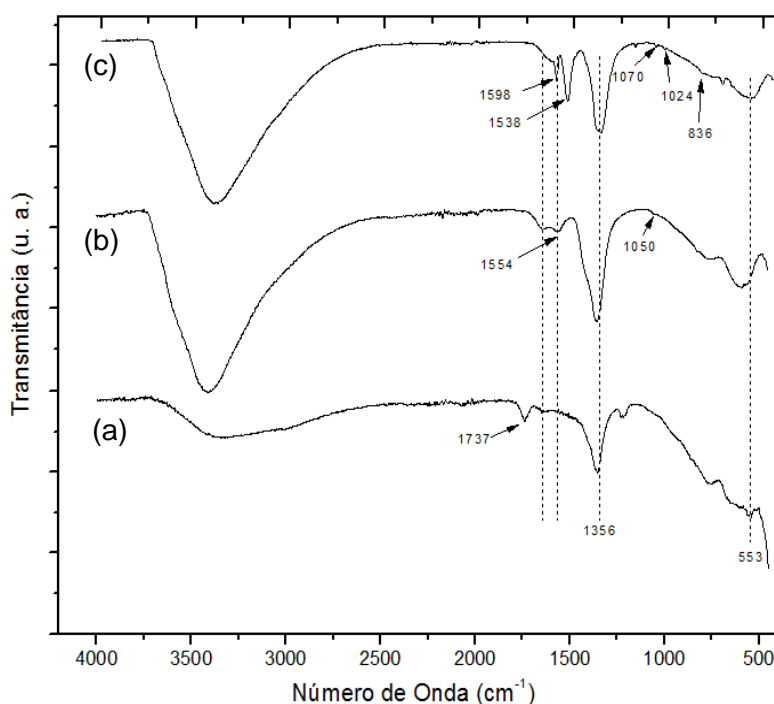


Figura 45. Espectro de FTIR-ATR dos HDLs (a) *FeMgAl* carbonato, (b) *FeMgAl* acetato, (c) *FeMgAl* benzoato.

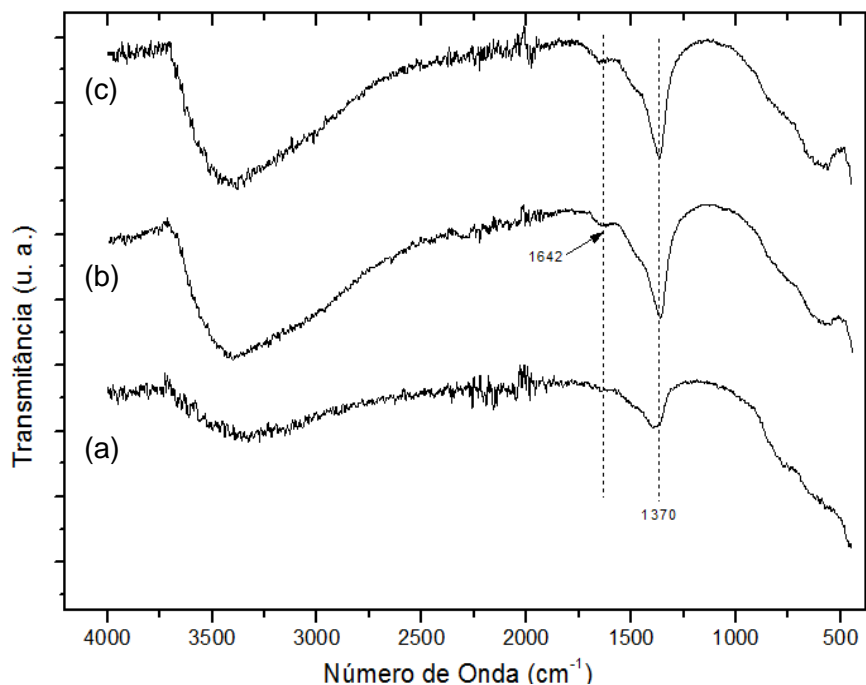


Figura 46. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após calcinação a 500°C, sendo: (a) *FeMgAl* cal carbonato, (b) *FeMgAl* cal acetato e (c) *FeMgAl* cal benzoato.

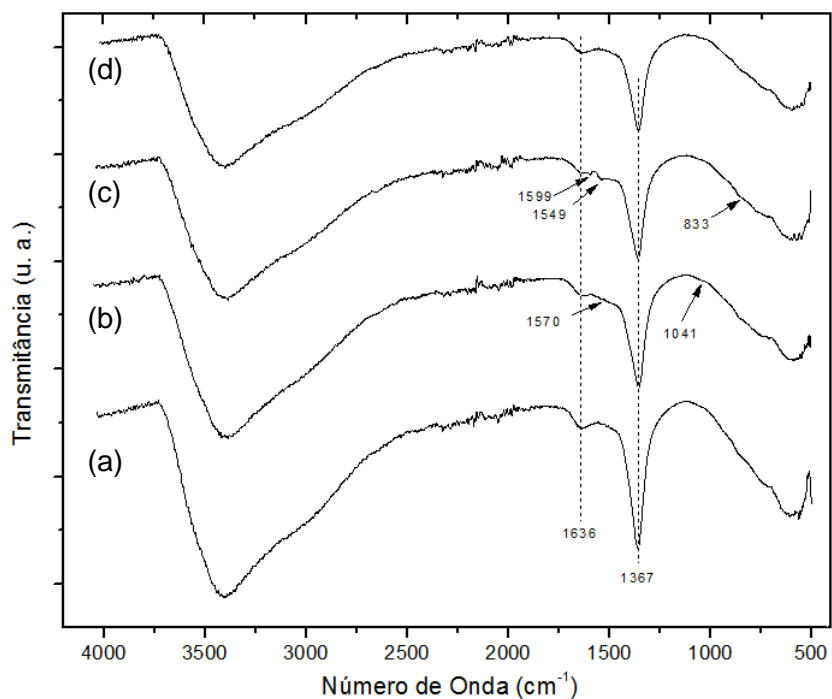


Figura 47. Espectro de FTIR-ATR dos materiais após a reconstrução, sendo: (a) *FeMgAl* R carbonato, (b) *FeMgAl* R acetato, (c) *FeMgAl* R benzoato e (d) *FeMgAl* R água.

5.1.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas realizada para os HDLs contendo ferro (**Figura 48**) apresentaram transições endotérmicas em aproximadamente 120, 200 e 450°C para os materiais preparados com carbonato, em 120, 350 e 550°C para o preparado com acetato e com benzoato. Além disso, observando a **Tabela 17**, nota-se que os materiais apresentaram uma perda de massa total de 44, 46 e 47% para os materiais preparados com carbonato, acetato e benzoato, respectivamente.

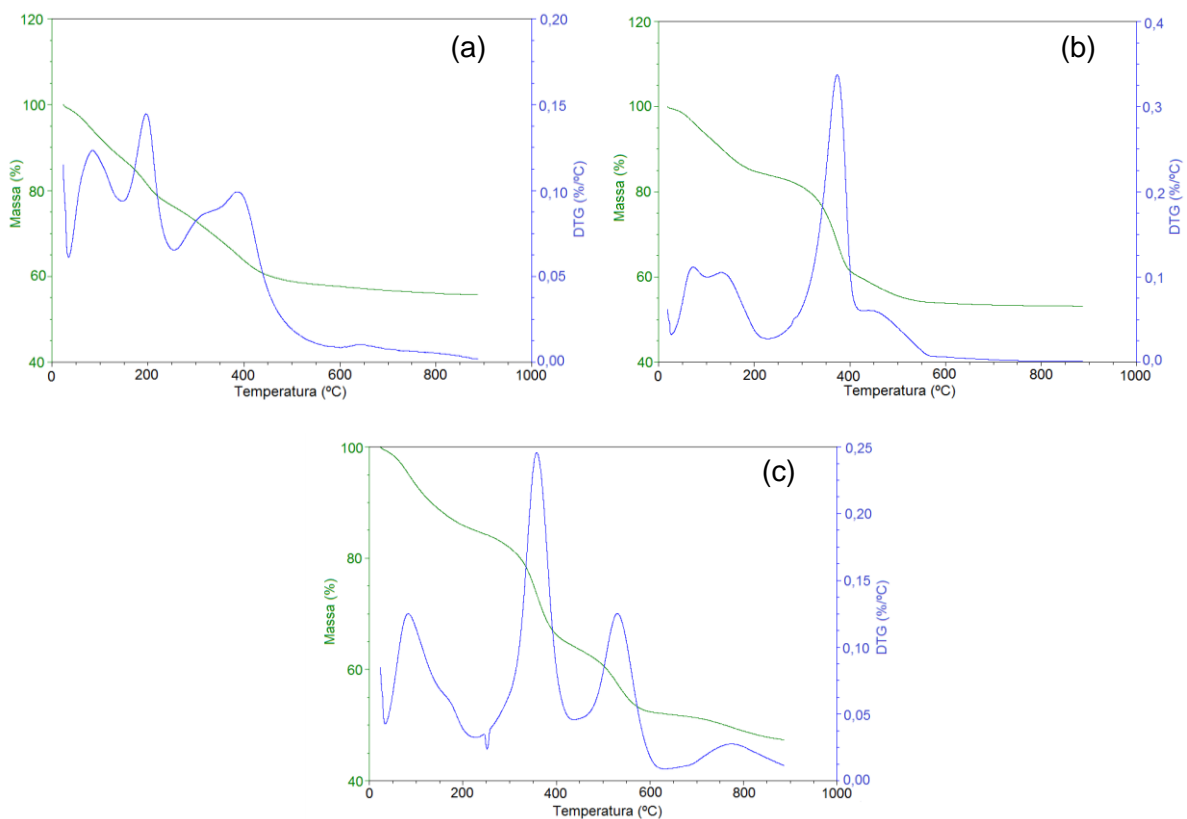


Figura 48. Curvas TG/DTG para os HDLs precursores (a) *FeMgAl* carbonato, (b) *FeMgAl* acetato e (c) *FeMgAl* benzoato.

Tabela 17. Análise termogravimétrica dos HDLs sintetizados contendo ferro.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)		
	Carbonato	Acetato	Benzoato
TA - 200	18	15	14
200 - 450	21	27	23
450 - 650	5	4	11
TA - 800	44	46	47

5.1.4.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis (ERD)

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis para o cálculo da banda proibida (E_g) dos materiais obtidos. Na **Figura 49** são apresentados os espectros de UV-Vis desses materiais.

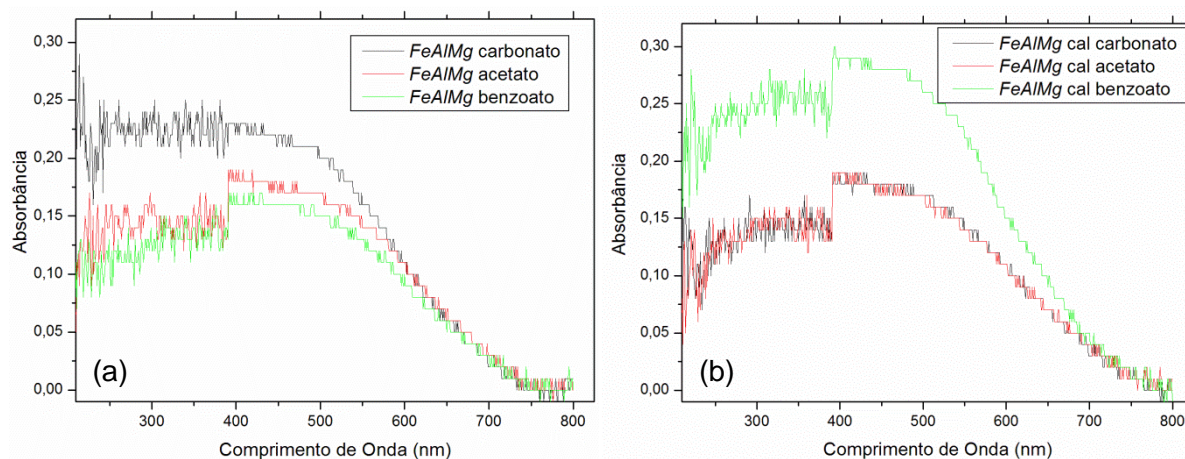


Figura 49. Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) *FeMgAl* HDL e (b) *FeMgAl* cal.

Bandas em torno de 210 e 270 nm são atribuídas a transferência de carga de $Fe^{+3} \leftarrow O$ de íons de ferro isolados em coordenações tetraédricas (Td) e octaédricas (Oh), respectivamente. A banda larga de absorção entre 330 e 420 nm é semelhante as observadas para Fe^{+3} isolado, indicando que durante a intercalação nenhuma mudança de centro de coordenação do Fe^{+3} deve ter ocorrido. Estudos anteriores

relataram espectros de banda semelhante nesta região para complexos Fe^{+3} -salen.⁹¹⁻⁹⁴

Através da extrapolação da reta tangente à curva de absorção foi possível estimar o valor de E_g das amostras, cujos resultados estão apresentados na **Tabela 18**. É possível observar que os materiais apresentaram valores de E_g próximos a faixa de E_g encontrado para o Fe_2O_3 ⁹³ (1,82 a 1,96 eV) como era o esperado. Cabe salientar que o tratamento térmico praticamente não afetou o *gap* de energia dos materiais.

Tabela 18. Energia de *band gap* calculada para os materiais *FeMgAl* sintetizados.

		Material		
		<i>FeMgAl</i> carbonato	<i>FeMgAl</i> acetato	<i>FeMgAl</i> benzoato
E_g (eV)	HDL	1,83	1,83	1,88
	Calcinado	1,81	2,11	2,09

Em resumo, a partir das técnicas de caracterização, mostramos que os materiais sintetizados apresentam a estrutura de HDLs com os ânions carbonato, acetato e benzoato intercalados entre as lamelas. Os materiais calcinados constituem-se de óxidos inorgânicos, que em contato com soluções aquosas dos ânions de origem, retomaram à estrutura de hidrotalcitas.

5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Os materiais sintetizados foram aplicados na fotodegradação do azul de metileno. Para avaliar a degradação foi monitorado o decréscimo da banda em 664 nm do AM em função do tempo de irradiação, de acordo com a **Figura 50**, para o material *TiMgAl* HDL.

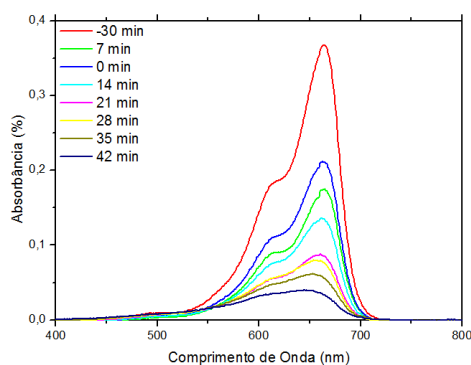


Figura 50. Monitoramento da fotodegradação do AM com o tempo utilizando o HDL *TiMgAl* carbonato.

A quantificação do AM foi realizada por análise de UV-VIS, utilizando-se uma curva de calibração construída com soluções de concentração conhecida aplicando-se a Lei de Beer (Anexo 14-I).

Foram realizados testes catalíticos somente com luz (Anexo 14-II) e verificou-se que seria necessário cerca de 100 min para a degradação do corante sem o uso de catalisadores. Avaliou-se, ainda, a capacidade de adsorção dos materiais e observou-se que adsorvem entre de 26 e 32% do corante, o que é um valor muito alto e pode interferir na atividade catalítica desses materiais, pois os sítios ativos geradores de radicais $\bullet\text{OH}$ já estariam ocupados por partículas de corante, diminuindo a eficiência de degradação.

As reações fotocatalíticas seguem uma cinética de *pseudo*-primeira ordem, e através de gráficos que relacionem o $\ln(C/C_0)$ com o tempo de reação é possível estimar o valor da constante aparente de velocidade (K_{ap}) (Anexo 15) e determinar o tempo de meia vida, de acordo com a **Figura 51** para os materiais *ZnMgAl*. As demais curvas estão no Anexo 16.

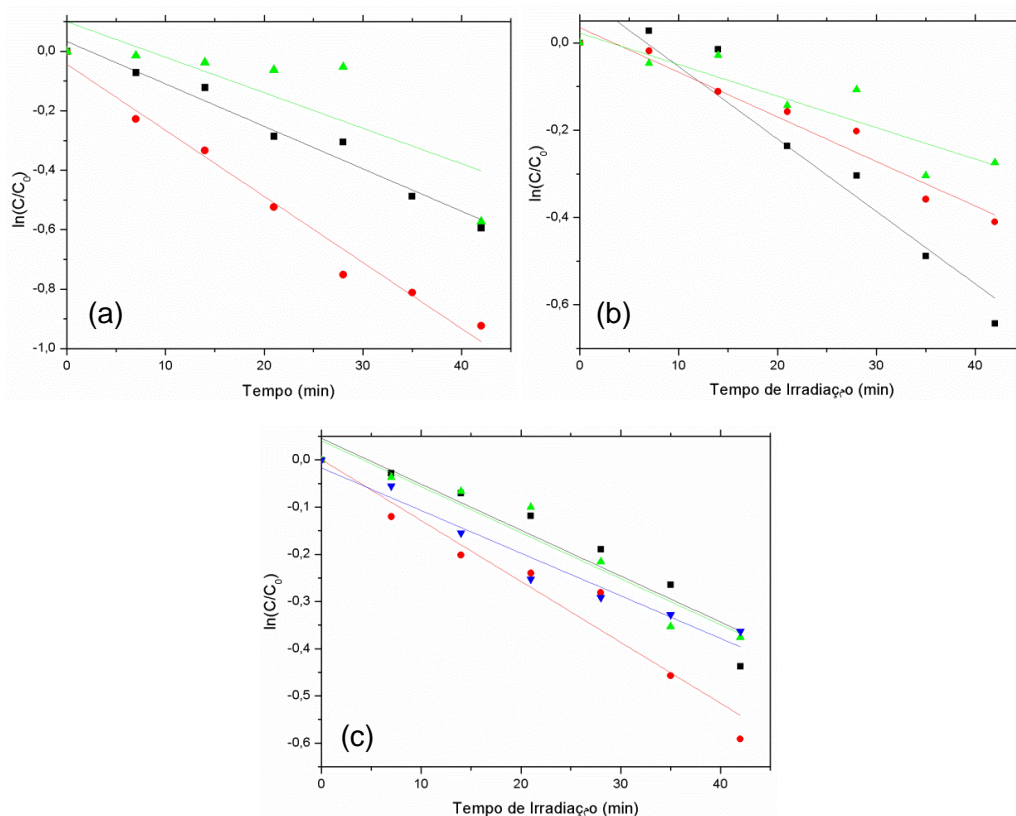


Figura 51. Cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do AM utilizando: (a) *ZnMgAl* HDL, (b) *ZnMgAl* calcinado e (c) *ZnMgAl* reconstruído. Sendo que: ■ carbonato, ● acetato, ▲ benzoato e ▼ água.

Assim, os resultados obtidos para todos os HDLs são apresentados na **Tabela 19**.

Tabela 19. Tempo de meia vida (min) calculado para os materiais HDLs sintetizados.

Material	Tempos de meia vida (min)		
	Carbonato	Acetato	Benzoato
<i>MgAl</i>	102	33	77
<i>TiMgAl</i>	23	33	128
<i>ZnMgAl</i>	44	37	103
<i>FeMgAl</i>	156	26	73

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que os HDLs sintetizados com o ânion acetato foram os mais ativos. Quando se analisa o metal incorporado na rede da brucita, verifica-se que, de maneira geral, aquele com o titânio é o mais ativo, seguido pelo material com o zinco. De fato, é conhecido que estes metais formam semicondutores TiO_2 e ZnO que são ativos em fotocatalise (ao contrário dos demais que formam Fe_2O_3 e MgO), o que explicaria os resultados observados. Além disso, a cristalinidade pode ter contribuído para os tempos de meia vida, tem-se que os materiais com acetato foram os que apresentaram maior cristalinidade e baixos tempos de meia vida, enquanto que os materiais preparados com benzoato apresentaram baixa cristalinidade e altos tempos de meia vida.

Quando os HDLs foram calcinados (**Tabela 20**) verificou-se que os materiais com zinco foram os que apresentaram os menores tempos de meia vida e portanto, deste grupo seriam os mais ativos. Talvez essa atividade mais alta seja explicada considerando que, de acordo os resultados de DRX, quando o HDL *ZnMgAl* foi calcinado, foi formado o ZnO , responsável pela atividade catalítica, enquanto que na calcinação do *TiMgAl*, além do TiO_2 anatase, responsável pela fotoatividade, também foi formado o espinélio $MgTi_2O_4$, do qual não há relatos sobre fotoatividade. Os DRX mostram que os HDLs *FeMgAl* após a calcinação apresentaram Fe_2O_3 que não é considerado fotoativo, o que justifica a sua baixa atividade.

Tabela 20. Tempo de meia vida (min) calculado para os materiais calcinados sintetizados.

Material	Tempos de meia vida (min)		
	Carbonato	Acetato	Benzoato
<i>MgAl cal</i>	70	44	78
<i>TiMgAl cal</i>	52	84	175
<i>ZnMgAl cal</i>	39	71	104
<i>FeMgAl cal</i>	118	52	70

Os resultados dos materiais reconstruídos são apresentados na **Tabela 21**, os materiais *MgAl* R acetato e benzoato e todos os *TiMgAl* R não apresentaram um

comportamento linear e, portanto, não permitiram calcular seus tempos de meia vida.

Tabela 21. Tempo de meia vida (min) calculado para os materiais após a reconstrução.

Material	Tempos de meia vida (min)			
	Carbonato	Acetato	Benzoato	Água
<i>MgAl R</i>	72	-	-	73
<i>TiMgAl R</i>	-	-	-	-
<i>ZnMgAl R</i>	64	54	87	74
<i>FeMgAl R</i>	97	81	68	79

Após a reconstrução, novamente os materiais com zinco apresentaram os melhores resultados para a degradação do azul de metileno (**Tabela 21**). Quando os materiais foram reconstruídos com água, a atividade foi semelhante à do material reconstruído com o ânion carbonato, já que de acordo com o Infravermelho, neste caso o ânion intercalador foi, majoritariamente, o carbonato presente na água.

Os resultados de fotoatividade dos materiais *TiMgAl* podem ser comparados com os do catalisador comercial TiO_2 P25 da Evonik ($t_{1/2}$ de 4 min) tendo em vista que o P25 é TiO_2 (75% anatase e 25% rutilo). Considerando que se trabalha sempre com a mesma quantidade de catalisador (20 mg), tem-se um menor teor de titânio nos materiais sintetizados que no P25 e isso pode sugerir uma atividade semelhante.

Em relação aos materiais *MgAl*, que apresentam certa fotoatividade e considerando que esses materiais em teoria não deveriam ser fotoativos, encontra-se na literatura^{26,86} relatos de que as fotorreações que ocorrem em superfícies de óxido metálicos não são todas fotocatalíticas. Esses autores estabelecem que a fotoexcitação dos sólidos pode provocar a passagem para um outro estado metaestável excitado, por exemplo, a formação de defeitos foto induzidos localizados na superfície do óxido, o que poderia servir como centro ativo para foto reações

superficiais. Em HDLs a excitação induzida por luz poderia criar mobilidade das cargas na estrutura lamelar, induzindo os defeitos foto ativos.

Estudos mostram que pHs mais altos (aproximadamente 10) geram uma interação eletrostática entre o corante AM e as cargas negativas das lamelas, conseqüentemente, a eficiência de remoção será aumentada.⁹⁵ Esse pode ter sido um fator importante para baixa fotodegradação desses materiais, pois o pH utilizado em todas as reações foi 5.

A fotoatividade obtida com todos os materiais de ferro sempre foi mais baixa do que aqueles com titânio e zinco, resultados que podem ser atribuídos à ressonâncias do ferro na estrutura, levando a fotocondutores inativos. Assim, esses materiais foram testados em reações de Foto-Fenton. Para tanto, testes foram realizados também utilizando somente H₂O₂ e H₂O₂ + UV (Anexo 14-II); não houve degradação do AM somente com H₂O₂, mas quando da presença de luz há degradação de aproximadamente 50%.

Pode-se observar da **Tabela 22** que, quando as reações de foto-Fenton foram realizadas, observou-se uma grande eficiência de remoção de AM (os materiais reconstruídos, por exemplo, apresentaram 100% de remoção em um período inferior a 6 min). Isso pode ser justificado, devido ao Fe⁺³ presente nos HDLs poder ser reduzido a Fe⁺², sob irradiação UV; esse Fe⁺² quando em reação com H₂O₂ produz radicais •OH que levam a mineralização do composto.⁹⁴

Tabela 22. Tempo de meia vida(min) para reações Foto-Fenton para os materiais *FeAlMg* sintetizados e pra os reconstruídos.

Material	Tempos de meia vida (min)			
	Carbonato	Acetato	Benzoato	Água
<i>FeMgAl</i>	14,8	14,8	36	-
<i>FeAlMg cal</i>	14,5	30	5,2	-
<i>FeMgAl R</i>	4,3	3	4,7	6

Na **Figura 52**, também são apresentados os gráficos de cinética de *pseudo* primeira ordem para os materiais sintetizados e para os análogos em reações de foto-Fenton.

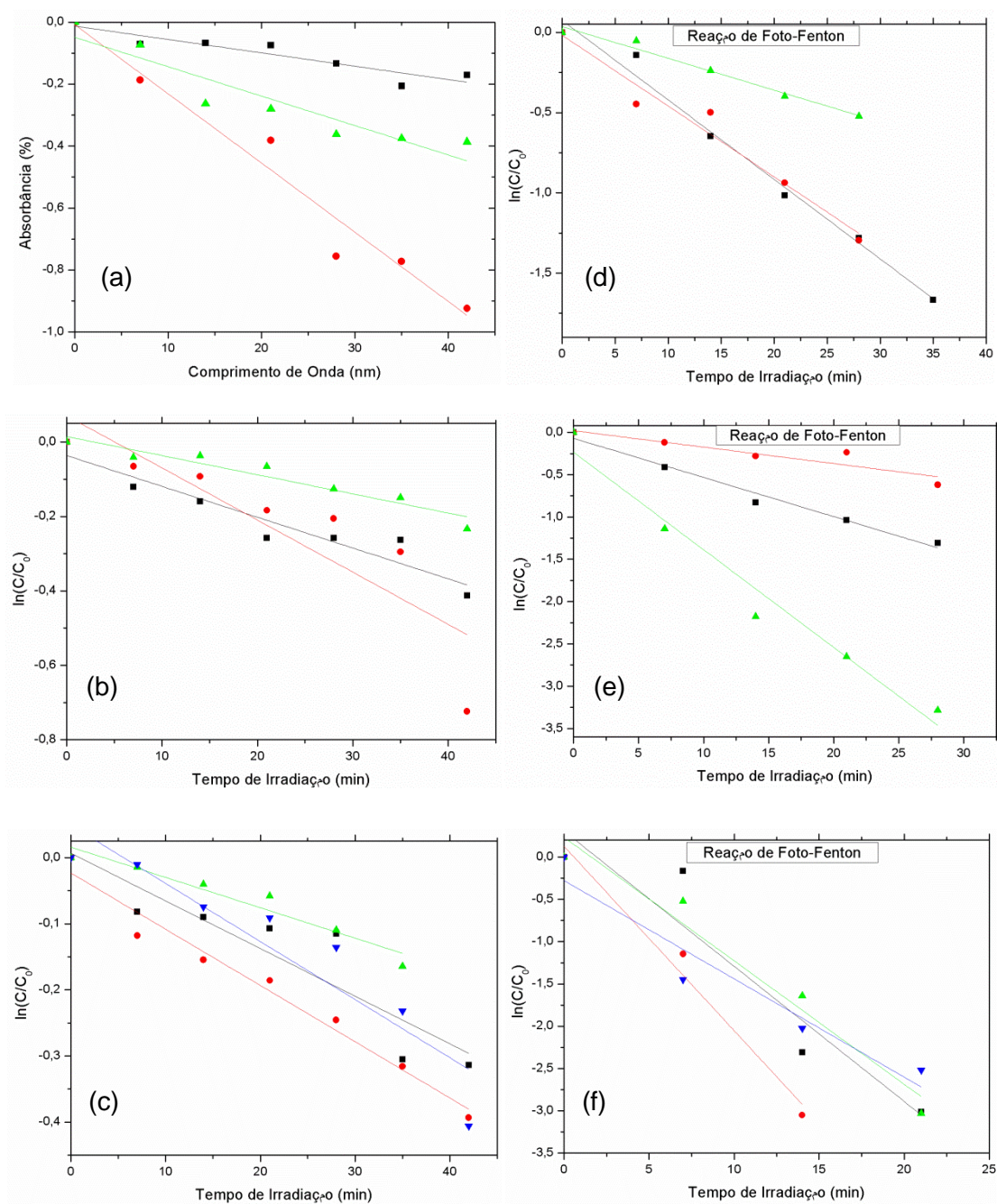


Figura 52. Cinética de *pseudo* primeira ordem para a fotodegradação do AM utilizando: (a) *FeMgAl* HDL, (b) *FeMgAl* calcinado, (c) *FeMgAl* reconstruído, (d) *FeMgAl* HDL fenton, (e) *FeMgAl* calcinado fenton, (f) *FeMgAl* reconstruído fenton. Sendo que: ■ carbonato, ● acetato, ▲ benzoato e ▼ água.

6. CONCLUSÕES

Foram sintetizados materiais do tipo hidrotalcita inserindo-se cátions na camada brucita (Ti^{+4} , Zn^{+2} e Fe^{+3}), com diferentes ânions entre as lamelas (carbonato, acetato e benzoato). Foi comprovado que esses materiais apresentam efeito de memória após tratamento térmico.

Todos os materiais apresentaram estrutura lamelar característica confirmada por DRX, a cristalinidade apresentada não foi tão alta e isso pode ser devido, provavelmente, à razão molar entre os cátions metálicos e/ou às diferenças de raios entre eles. A estrutura em camadas também foi comprovada por microscopia eletrônica que mostraram, inclusive, formações semelhantes a pétalas de flores nos materiais reconstruídos.

Com relação à intercalação, observou-se que os resultados foram semelhantes ao da literatura para o material *AlMg* carbonato como era o esperado, mas que para os demais materiais sempre houve um aumento na distância interplanar **d**, o que confirma que os diferentes ânions ocuparam o espaço interlamelar, e que conforme há um aumento no tamanho do ânion, maior se torna esse espaçamento. Os espectros de FTIR, permitiram distinguir a intercalação dos ânions carbonato, acetato e benzoato.

O estudo do efeito de memória dos HDLs, após o tratamento a 500°C, mostrou que há a regeneração da estrutura lamelar com a intercalação dos ânions utilizados anteriormente, o que novamente fica confirmado pelos difratogramas e pelas distâncias interplanares obtidas.

Avaliou-se a atividade catalítica desses materiais na reação de fotodegradação do AM. Observou-se, no entanto, que há um alta taxa de adsorção o que pode interferir na atividade catalítica desses materiais, pois os sítios ativos geradores de radicais $\bullet\text{OH}$ já estariam ocupados por partículas de corante, diminuindo a eficiência de degradação. Os materiais apresentaram valores de *band gap* semelhantes aos observados nos seus semicondutores (aproximadamente 3,2, 3,3 e 1,96 eV, respectivamente, para os materiais com titânio, zinco e ferro), no entanto esses valores tão próximos aos semicondutores não levou a atividades tão altas como poderia ser o esperado. Além disso, observa-se que há uma tendência dos materiais mais cristalinos apresentarem uma maior atividade, o que era

esperado. Entre os HDLs com Ti^{+4} , os que apresentaram melhores resultados foram os preparados com carbonato (23 e 52 min para o HDL e para o calcinado, respectivamente). Cabe salientar, que esses valores são razoáveis quando comparados aos do P25 (4 min), pois é utilizada a mesma quantidade de catalisador (20 mg) em ambos testes, logo há menor teor de titânio no HDL do que no P25 (100% TiO_2).

Com relação aos materiais com zinco, temos também, de maneira geral, que os mais ativos foram os preparados com carbonato. A melhor atividade desse material pode ser devida a uma maior quantidade de cristais de ZnO presentes na superfície, o que favorece a formação dos radicais hidroxila e a sua maior cristalinidade.

Os materiais preparados com ferro, apresentaram baixa atividade fotocatalítica. No entanto, quando a reação é conduzida na presença de H_2O_2 (reação de foto-Fenton) obtemos resultados ótimos em que há até a degradação em um período inferior a 6 min.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yu, J. G., Zhao, X. H., Yang, H., Chen, X. H., Yang, Q., Yu, L. Y., Jiang, J. H., Chen, X. Q.; Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Sci. Total. Environ.*, **2014**, 482–483 (1), 241.
2. Carmen, Z.; Daniela, S.; *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention: Environmental and Analytical Update*. InTech, Croácia, **2012**, p.484.
3. Ali, I., Asim, M., Khan, T. A., Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manag.*, **2012**, 113, 170.
4. Chen, F., Li, Li, Y., Cai, W.; Zhang, J., Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported α -Fe₂O₃. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 177 (1-3), 743.
5. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M.; Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 671.
6. Rodrigues, M. M.; *Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro*. 150 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, **2007**.
7. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; Environmental applications of semi-conductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
8. Doménech, X.; Jardim, W. F.; Liter, M. I.; *Procesos Avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*. CYTED: Argentina, **2011**.
9. Pergher, S. B. C., Conceição, L., Moro, C. C., Oliveira, L. C. A.. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Quim. Nova*, **2007**, 30 (5), 1077.
10. Wang, Q., O'Hare, D.; Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered DoubleHydroxide (LDH) Nanosheets. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 4124.

11. Carja, G., Dartu, L., Okada, K., Fortunato, E.; Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts. *Chem. Eng. J.*, **2013**, *222*, 60.
12. Dvininov, E., Ignat, M., Barvinschi, P., Smithers, M. A., Popovici, E.; New SnO₂/MgAl-layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *177* (1–3), 150.
13. Pirkanniemi, K., Sillampää, M.; Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, **2002**, *48*, 1047.
14. Hisaindee, S., Meetani, M. A., Rauf, M. A.. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *Trends Anal. Chem.*, **2013**, *49*, 31.
15. Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z.; Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.*, **1993**, *13*, 361.
16. Becker, J., Raghupathi, k. R., Pierre J., Zhao, D., Koodali R. T.; Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13844.
17. Mezyk, S. P., Neubauer, T. J., Cooper, W. J., Peller, J. R.; Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of sulfa drugs in water: absolute kinetics and efficiencies of hydroxyl radical and hydrated electron reactions.. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 9019.
18. Jyothi, K. P., Yesodharan, S., Yesodharan, E. P.; Ultrasound (US), Ultraviolet light (UV) and combination (US + UV) assisted semiconductor catalysed degradation of organic pollutants in water: Oscillation in the concentration of hydrogen peroxide formed in situ. *Ultrason. Sonochem.*, **2014**, *21* (5), 1787.
19. Collin G. Joseph, C. G., Puma, G. L., Bonoc, A., Krishnaiah, D.; Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrason. Sonochem.*, **2009**, *16*, 583.

20. Cirne, M. F. R.; Preparação de fotocatalisadores de TiO₂ imobilizados em SiO₂ para aplicação em química ambiental. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial, UFRGS: Porto Alegre, **2012**.
21. Pinho, L. X., Azevedo, J., Brito, A., Santos, A., Tamagnini, P., Vilar, V. J. P., Vasconcelos, V. M., R. A. R.; Effect of TiO₂ photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. *Chem. Eng. J.*, **2015**, 268, 144.
22. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Quim. Nova*, **1998**, 21(3), 300.
23. Cardoso, L. P.; Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃. 89 p. Dissertação de Mestrado em Química, USP: Ribeirão Preto, **2002**.
24. Feitknecht, W.; Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. *Helv. Chim. Acta*, **1938**, 21, 766.
25. Seftel, E. M., Popovici, E., Mertens, M., Van Tendeloo, G., Cool, P., Vansant, E. F.; The influence of the cationic ratio on the incorporation of Ti⁴⁺ in the brucite-like sheets of layered double hydroxides. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 111, 12.
26. Mantilla, A., Jácome-Acatitla, G., Mendoza, G. M., Tzompantzi, F., Gómez, R.; Photoassisted Degradation of 4-Chlorophenol and p-Cresol Using MgAl Hydrotalcites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 2762.
27. Allman R.; The crystal structure of pyroaurite, *Acta Crystallogr.*, **1968**, 24, 972.
28. Taylor, H. F. W.; Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Miner. Mag*, **1969**, 37, 338.
29. Goh, K. H., Lim, T. T., Dong, Z.; Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Res.*, **2008**, 42, 1343.
30. Cavani, F., Trifiri, F., Vaccari, A.; Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, **1991**, 11, 173.

31. Newman, S. P., Jones, W.; Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.*, **1998**, 22 (2), 105.
32. Velu, S., Suzuki, K., Okazaki, M., Osaki, T., Tomura, S., Ohashi, F.; Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides. *Chem. Mater.*, **1999**, 11 (8), 2163.
33. Carlino, S.; Anionic clays. *Educ. Chem.*, **1997**, 34 (5), 135.
34. Prince, J., Montoya, A., Ferrat, G., Valente, J.; Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application. *Chem. Mater.*, **2009**, 21 (24), 5831.
35. Marcu, I. C., Tanchoux, N., Fajula, F., Tichit, D.; Catalytic Conversion of Ethanol into Butanol over M–Mg–Al Mixed Oxide Catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) Obtained from LDH Precursors. *Catal. Lett.*, **2013**, 143, 23.
36. Miyata, S.; Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clay Clay Miner.*, **1983**, 31, 305.
37. Hibino, T., Yamashita, Y., Kosuge, K., Tsunashima, A.; Decarbonation behavior of Mg–Al–CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays Clay Miner.* **1995**, 43 (4), 427.
38. Schutz, A., Biloen, P.; Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. polymerization of silicate anions. *J. Solid State Chem.*, **1987**, 68, 360.
39. Valcheva-Traykova, M. L., Davidova, N. P., Weiss, A. H.; Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. *J. Mater. Sci.*, **1993**, 28, 2157.
40. Iyi, N., Sasaki, T.; Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide). *Appl. Clay Sci.*, **2008**, 42, 246.
41. Reichle, W. T.; Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 135.
42. Reichle, W. T., Kang, S. Y., Everhardt, D. S.; The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *J. Catal.*, **1986**, 101, 352.

43. Valente, J. S., Lima, E., Toledo-Antonio, J. A., Cortes-Jacome, M. A., Lartundo-Rojas, J., Montiel, R., Prince, J.; Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 2089.
44. Tichit, D., Coq, C.; Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. *Cat. Tech.*, **2003**, *7* (6), 206.
45. Wang, X., Wu, P., Huang, Z., Zhu, N., Wu, J., Li, P., Dang, Z.; Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, **2014**, *95*, 95.
46. Tong, D. S., Liu, M., Li, L., Lin, C. X., Yu, W. H., Xu, Z. P., Zhou, C. H.; Transformation of alunite residuals into layered double hydroxides and oxides for adsorption of acid red G dye. *Appl. Clay Sci.*, **2012**, *70*, 1.
47. Santos, R. M. M., Gonçalves, R. G. L., Constantino, V. R. L., Costa, L. M., 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. *Appl. Clay Sci.*, **2013**, *80–81*, 189.
48. Geng, C., Xu, T., Li, Y., Chang, Z., Sun, X., Lei, X.; Effect of synthesis method on selective adsorption of thiosulfate by calcined Mg Al-layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.*, **2013**, *232*, 510.
49. Valente, J. S., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J. G. H., Gomez, R.; Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Catal. B- Environ.*, **2009**, *90* (3–4), 330.
50. Rives, V., Arco, M., Martín, C.; Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. *J. Control. Release*, **2013**, *169* (1–2), 28.
51. Prevot, V., Forano, C., Besse, J. P.; Intercalation of Anionic Oxalato Complexes into Layered Double Hydroxides. *J. Solid State Chem.*, **2000**, *153*, 301.

52. Rodrigues, J. C.; *Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita*. 94 p. Dissertação de Mestrado em Química, UFRGS, Porto Alegre, **2007**.
53. Tan, L., Wang, Y., Liu, Q., Wang, J., Jing, X., Liu, L., Liu, J., Song, D.; Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material. *Chem. Eng. J.*, **2015**, 259, 752.
54. Jiao, F. P., Shuai, L., Yu, J. G., Jiang, X. Y., Chen, X. Q., Du, S. L.; Adsorption of glutamic acid from aqueous solution with calcined layered double Mg–Fe–CO₃ hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2014**, 24, 3971.
55. Goh, K. H., Lim, T. T., Dong, Z.; Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res.*, **2008**, 42, 1343.
56. Elbasuney, S.; Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy. *Powder Technol.*, **2015**, 277, 63.
57. Li, Y. C., Yang, Y. H., Shields, J. R., Davis, R. D.; Layered double hydroxide-based fire resistant coatings for flexible polyurethane foam. *Polymer*, **2015**, 56, 284.
58. Basu, D., Das, A., Stöckelhuber, K. W., Wagenknecht, U., Heinrich, G.; Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 594.
59. Costantino, U., Nocchetti, M., Tammaro, L., Vittoria, V.; Modified Hydrotalcite-Like Compounds as Active Fillers of Biodegradable Polymers for Drug Release and Food Packaging Applications. *Recent Pat. Nan.*, **2012**, 6, 218.
60. Ambrogi, V., Fardella, G., Grandolini, G., Perioli, L.; Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents, I: intercalation and in vitro release of ibuprofen. *Int. J. Pharm.*, **2001**, 220, 23.
61. Wang, H., Xiang, X., Li, F.; Hybrid ZnAl-LDH/CNTs Nanocomposites: Noncovalent Assembly and Enhanced Photodegradation Performance. *Mater. Interf. Electrochem. Phenom.*, **2009**, 56, 768.

62. Patzkó, A., Kun, R., Hornok, V., Dékány, I., Engelhardt, T., Schall, N.; ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution. *Colloids Surf. A.*, **2005**, 265, 64.
63. Liotta, L. F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, V., Librando, V.; Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, phenol and some phenols derivatives. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 162, 588.
64. Tzompantzi, F., Mendoza, G., Rico, J. L., Mantilla, A.; Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs. *Catal. Today*, **2014**, 220–222, 56.
65. Mantilla, A., Tzompantzi, F., Fernández, J. L.; Díaz Góngora, J. A. I., Mendoza, G., Gómez, R.; Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts. *Catal. Today*, **2009**, 148, 119.
66. Xia, S., Zhou, X., Shi, W., Pan, G. X., Ni, Z. M.; Photocatalytic property and mechanism studies on acid red 14 by MxOy/ZnTi – layered double hydroxides (M = Fe, Sn, Ce). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, 392, 270.
67. Tronto, J.; Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. Tese de Doutorado em Química, USP, Ribeirão Preto, **2006**.
68. del Arco, M., Trujillano, R., Rives, V.; Cobalt–iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8 (3), 761.
69. Bukallah, S. B., Rauf, M. A., Alali S. S.; Removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand. *Dyes Pigments*, **2007**, 74, 85.
70. Zarceño, M. A. O.; Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UCM, Madrid, 2005.
71. Ramírez, J. P., Mul, G., Moulijn, J. A.; In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites. *Vibrat. Spectrosc.*, **2001**, 27 (1), 75.
72. Villanueva, S. B. L.; Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol. 238 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, **2005**.

73. Ren, L., He, J., Zhang, S., Evans, D. G., Duan, X.; Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions. *J. Mol. Catal. B: enzym.*, **2002**, *18*, 3.
74. Othman, M. R., Rasid, N. M., Fernando, W. J. N.; Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *61*, 1555.
75. Chagas, L. H. , Carvalho, G.S.G., Carmo, W.R., San Gil, R.A.S., Chiaro, S.S.X., Leitão, A.A., Diniz, R., Sena, L.A., Achete, C.A., MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition, *Materials Research Bulletin*, **2015**, *64*, 207.
76. Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K., Tsunashima, A.; Decarbonation behaviour of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, 427.
77. Shao, M., Han, J., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X.; The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. *Chem. Eng. J.*, **2011**, *168*, 519.
78. Chen, G., Qian, S., Tu, X., Wei, X., Zou, J., Leng, L., Luo, S.; Enhancement photocatalytic degradation of rhodamine B on nano Pt intercalated Zn–Ti layered double hydroxides. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *293*, 345.
79. Mendoza-Damián, G., Tzompantzi, F., Mantilla, A., Barrera, A., Lartundo-Rojas, L. ; Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides, *J. Hazardous Mater.*, **2013**, *263*, 67.
80. Seftel, E. M., Mertens, M., Cool. P.; The influence of the Ti⁴⁺ location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO₂ and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. *Appl Catal. B: Environ.*, **2013**, *134-135*, 274.
81. Vyalikh, A., Massiot, D., Scheler, U.; Structural characterisation of aluminium layered double hydroxides by ²⁷Al solid-state NMR. *Solid State Nucl. Mag.*, **2009**, *36* (1), 19.
82. Rey, F., Fórnes, V., Rojo, J. M.; Thermal Decomposition oh Hydrotalcites. An Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study. *J. Chem. Soc. Farad. T.*, **1992**, *88* (15), 2233.

83. Park, T. J., Choi, S. S., Kim Y.; ²⁷Al Solid-state NMR Structural Studies of Hydrotalcite Compounds Calcined at Different Temperatures. *B. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30* (1), 149.
84. Carlino. S.; The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, **1997**, *98*, 73.
85. Depège, C., Metoui, F. Z., Forano, C., Roy, A., Dupuis, J., Besse J. P.; Polymerization of Silicates in Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 952.
86. Emeline, A. V., Ryabchuk, V. K., Serpone, V.; Photoreactions occurring on metal-oxide surfaces are not all photocatalytic: Description of criteria and conditions for processes to be photocatalytic. *Catal. Today*, **2007**, *122*, 91.
87. Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Pariente, J. P.; Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. *J. Catal.*, **1995**, *156*, 65.
88. Das, N., Samal, A.; Synthesis, characterisation and rehydration behaviour of titanium(IV) containing hydrotalcite like compounds. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, *72*, 219.
89. Chai, H., Xu, X., Lin, Y., Evans, D. G., Li, D.; Synthesis and UV absorption properties of 2,3 dihydroxynaphthalene-6-sulfonate anion-intercalated Zn-Al layered double hydroxides, *Polym. Degrad. Stabi.*, **2009**, *94* (4), 744.
90. Ahmed, N., Shibata, Y., Taniguchi, T., Izumi, Y.; Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides, *J. Catal.*, **2011**, *279* (1), 123.
91. Parida, K. M., Sahoo, M., Singha, S.; Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2010**, *329*, 7.
92. Agú, U. A., Oliva, M. I., Marchetti, S. G., Heredia, A. C., Casuscelli, S. G., Crivello, M. E.; Synthesis and characterization of a mixture of CoFe₂O₄ and MgFe₂O₄ from layered double hydroxides: Band gap energy and magnetic responses. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2014**, *369*, 249.

93. Al-Kuhaili, M. F., Saleem, M., Durrani, S. M. A.; Optical properties of iron oxide (Fe_2O_3) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. *J. Alloy. Compd.*, **2012**, 521, 178.
94. Huang, Z., Wu, P., Gong, B., Lu, Y., Zhu, N., Hu, Z.; Preservation of Fe complexes into layered double hydroxides improves the efficiency and the chemical stability of Fe complexes used as heterogeneous photo-Fenton catalysts. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 286, 371.
95. Seftel, E. M., Niarchos, M., Mitropoulos, Ch., Mertens, M., Vansant, E. F., Cool, P.; Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO_2 @LDH clay nanocomposites, *Catal. Today*, **2014**, 1.

8. ANEXOS

Anexo 1. Fichas ICSD dos materiais

I. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para a hidrotalcita.

Hydrotalcite
Allmann R, Jepsen H P
Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte 1969 (1969) 544-551
Die struktur des hydrotalkits
Locality: Vezna, western Moravia
_database_code_amcsd 0014738

CELL PARAMETERS: 3.0540 3.0540 22.8100 90.000 90.000 120.000
SPACE GROUP: R-3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 15.82458594

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
11.64	100.00	7.6033	0	0	3	2
23.40	34.54	3.8017	0	0	6	2
34.13	2.25	2.6272	1	0	1	6
34.82	30.60	2.5765	0	1	2	6
35.42	1.89	2.5344	0	0	9	2
39.38	25.32	2.2881	0	1	5	6
46.85	30.73	1.9391	0	1	8	6
53.01	7.34	1.7273	1	0	10	6
56.38	4.76	1.6319	0	1	11	6
60.64	9.67	1.5270	1	1	0	6
61.99	9.24	1.4971	1	1	3	12
63.64	4.12	1.4621	1	0	13	6
65.92	3.00	1.4170	1	1	6	12
67.52	1.49	1.3872	0	1	14	6
71.87	1.18	1.3136	2	0	2	6
74.74	2.66	1.2701	2	0	5	6
75.80	3.41	1.2549	1	0	16	6
79.97	2.37	1.1997	2	0	8	6
87.48	1.12	1.1150	2	0	11	6

=====

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

II. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o periclásio (MgO).

Periclase
Hazen R M
American Mineralogist 61 (1976) 266-271
Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase
T = 450 C, P = 1 atm
_database_code_amcsd 0000505

CELL PARAMETERS: 4.2330 4.2330 4.2330 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Fm3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 32.70877321

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
36.78	10.27	2.4439	1	1	1	8
42.72	100.00	2.1165	2	0	0	6
62.01	49.64	1.4966	2	2	0	12
74.32	5.31	1.2763	3	1	1	24
78.23	13.15	1.2220	2	2	2	8

=====

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

III. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o TiO_2 anatase.

Anatase

Horn M, Schwerdtfeger C F, Meagher E P

Zeitschrift für Kristallographie 136 (1972) 273-281

Refinement of the structure of anatase at several temperatures

Sample: T = 600 C

Locality: Lenggenbach quarry, Binnatal, Switzerland

_database_code_amcsd 0010737

CELL PARAMETERS: 3.7971 3.7971 9.5790 90.000 90.000 90.000

SPACE GROUP: I4₁/amd

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 57.32596208

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
25.23	100.00	3.5299	1	0	1	8
36.78	6.18	2.4438	1	0	3	8
37.56	19.62	2.3948	0	0	4	2
38.44	7.14	2.3420	1	1	2	8
47.91	26.08	1.8986	2	0	0	4
53.58	16.49	1.7104	1	0	5	8
54.91	16.05	1.6720	2	1	1	16
61.89	2.72	1.4993	2	1	3	16
62.42	12.04	1.4877	2	0	4	8
68.36	5.35	1.3722	1	1	6	8
70.09	5.61	1.3425	2	2	0	4
74.70	8.50	1.2708	2	1	5	16
75.81	2.29	1.2548	3	0	1	8
82.35	4.14	1.1710	2	2	4	8
82.89	1.72	1.1647	3	1	2	16

XPow Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

IV. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o Mg_2TiO_4 .

Qandilite

Millard R L, Peterson R C, Hunter B K

American Mineralogist 80 (1995) 885-896

Study of the cubic to tetragonal transition in Mg_2TiO_4 and Zn_2TiO_4 spinels by

^{17}O MAS NMR and Rietveld refinement of X-ray diffraction data

Sample: RLM445, 1405 C, Mg_2TiO_4

_database_code_amcsd 0001746

CELL PARAMETERS: 8.4418 8.4418 8.4418 90.000 90.000 90.000

SPACE GROUP: Fd3m

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 24.98148133

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
18.20	45.44	4.8739	1	1	1	8
29.94	22.41	2.9846	2	2	0	12
35.26	100.00	2.5453	3	1	1	24
42.85	56.36	2.1105	4	0	0	6
53.15	6.56	1.7232	4	2	2	24
56.66	38.10	1.6246	5	1	1	24
56.66	3.75	1.6246	3	3	3	8
62.21	63.86	1.4923	4	4	0	12
65.40	4.95	1.4269	5	3	1	48
70.56	2.08	1.3348	6	2	0	24
73.57	9.41	1.2874	5	3	3	24
74.57	2.37	1.2727	6	2	2	24
78.50	6.85	1.2185	4	4	4	8
81.41	2.89	1.1821	5	5	1	24
86.22	3.38	1.1281	6	4	2	48
89.09	7.66	1.0990	5	5	3	24
89.09	6.01	1.0990	7	3	1	48

XPow Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

V. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o MgAl_2O_4 .

spinel
 Andreozzi G B, Princivalle F, Skogby H, Della Giusta A
 American Mineralogist 85 (2000) 1164-1171
 Cation ordering and structural variations with temperature in
 MgAl₂O₄ spinel: An X-ray single crystal study
 Sample: quenched from T = 700 C for 90 days
 _database_code_amcsd 0002486

```

CELL PARAMETERS: 8.0851 8.0851 8.0851 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Fd3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 19.12360623
  2-THETA INTENSITY D-SPACING H K L Multiplicity
  19.01 31.46 4.6679 1 1 1 8
  31.29 33.90 2.8585 2 2 0 12
  36.87 100.00 2.4377 3 1 1 24
  38.57 1.13 2.3340 2 2 2 8
  44.84 55.61 2.0213 4 0 0 6
  55.70 9.60 1.6504 4 2 2 24
  59.40 44.41 1.5560 5 1 1 24
  59.40 3.15 1.5560 3 3 3 8
  65.28 72.98 1.4293 4 4 0 12
  68.68 3.19 1.3666 5 3 1 48
  74.18 3.00 1.2784 6 2 0 24
  77.40 10.51 1.2330 5 3 3 24
  78.47 1.01 1.2189 6 2 2 24
  82.69 6.87 1.1670 4 4 4 8
  85.83 2.92 1.1321 5 5 1 24
  
```

=====
 XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
 For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

VI. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares *d* para o ZnO.

Zincite
 Weber L
 Zeitschrift fur Kristallographie 58 (1923) 398-403
 Die Struktur von Zn O.
 _cod_database_code 1011259
 _database_code_amcsd 0018120

```

CELL PARAMETERS: 3.3510 3.3510 5.2260 90.000 90.000 120.000
SPACE GROUP: P6_3mc
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 108.0230453
  2-THETA INTENSITY D-SPACING H K L Multiplicity
  30.81 51.71 2.9021 1 0 0 6
  34.32 35.10 2.6130 0 0 2 1
  35.38 100.00 2.5371 1 0 1 6
  46.78 20.49 1.9418 1 0 2 6
  54.79 33.08 1.6755 1 1 0 6
  62.15 28.99 1.4936 1 0 3 6
  64.19 4.64 1.4510 2 0 0 6
  66.27 24.63 1.4104 1 1 2 6
  66.93 13.56 1.3981 2 0 1 6
  72.32 2.03 1.3065 0 0 4 1
  74.85 4.01 1.2686 2 0 2 6
  80.65 2.15 1.1913 1 0 4 6
  87.49 8.95 1.1149 2 0 3 6
  89.31 1.01 1.0969 2 1 0 12
  
```

=====
 XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
 For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

VII. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares *d* para o Fe₃O₄.

Magnetite
 wechsler B A, Lindsley D H, Prewitt C T
 American Mineralogist 69 (1984) 754-770
 Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe₃-xTi_xO₄)
 MT100-1350
 _database_code_amcsd 0000945

CELL PARAMETERS: 8.3958 8.3958 8.3958 90.000 90.000 90.000

SPACE GROUP: Fd3m

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2:	92.49576045						
2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity	
18.30	7.93	4.8473	1	1	1	8	
30.11	28.10	2.9684	2	2	0	12	
35.46	100.00	2.5314	3	1	1	24	
37.09	8.27	2.4237	2	2	2	8	
43.10	20.13	2.0989	4	0	0	6	
53.47	9.59	1.7138	4	2	2	24	
57.00	24.94	1.6158	5	1	1	24	
57.00	6.40	1.6158	3	3	3	8	
62.59	41.80	1.4842	4	4	0	12	
71.00	3.54	1.3275	6	2	0	24	
74.04	8.82	1.2803	5	3	3	24	
75.05	3.94	1.2657	6	2	2	24	
79.01	2.64	1.2118	4	4	4	8	
86.81	3.92	1.1219	6	4	2	48	
89.71	8.92	1.0930	7	3	1	48	
89.71	5.54	1.0930	5	5	3	24	

=====

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
 For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

VIII. Valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares *d* para o Fe₂O₃.

Hematite
 Blake R L, Hessevick R E, Zoltai T, Finger L W
 American Mineralogist 51 (1966) 123-129
 Refinement of the hematite structure
 _database_code_amcsd 0000143

CELL PARAMETERS: 5.0380 5.0380 13.7720 90.000 90.000 120.000

SPACE GROUP: R-3C

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2:	58.74318388						
2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity	
24.15	28.73	3.6855	0	1	2	6	
33.15	100.00	2.7028	1	0	4	6	
35.64	73.67	2.5190	1	1	0	6	
39.25	2.05	2.2953	0	0	6	2	
40.86	17.99	2.2084	1	1	3	12	
43.52	1.94	2.0797	2	0	2	6	
49.46	37.43	1.8428	0	2	4	6	
54.05	45.13	1.6966	1	1	6	12	
57.46	2.34	1.6037	1	2	2	12	
57.56	8.52	1.6014	0	1	8	6	
62.44	30.65	1.4873	2	1	4	12	
64.02	29.47	1.4543	3	0	0	6	
69.56	3.04	1.3514	2	0	8	6	
71.89	10.86	1.3133	1	0	10	6	
72.24	1.73	1.3078	1	1	9	12	
75.48	6.96	1.2595	2	2	0	6	
77.74	1.26	1.2285	0	3	6	6	
77.74	1.26	1.2285	3	0	6	6	
80.61	1.58	1.1918	3	1	2	12	
80.69	4.23	1.1909	1	2	8	12	
82.90	5.63	1.1646	0	2	10	6	
84.95	8.65	1.1416	1	3	4	12	
88.56	7.94	1.1042	2	2	6	12	

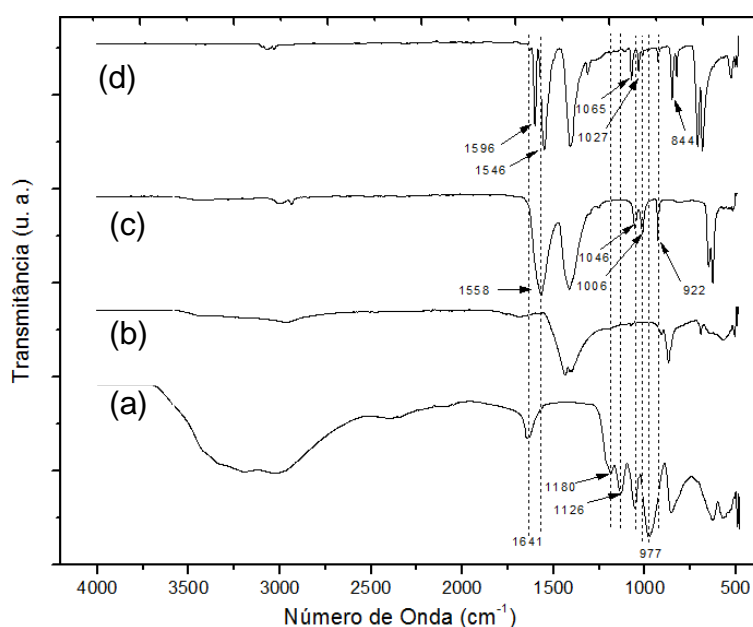
=====

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
 For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

Anexo 2. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d , e tamanhos de cristalitos obtidos para os difratogramas dos HDLs do tipo *MgAl* R e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

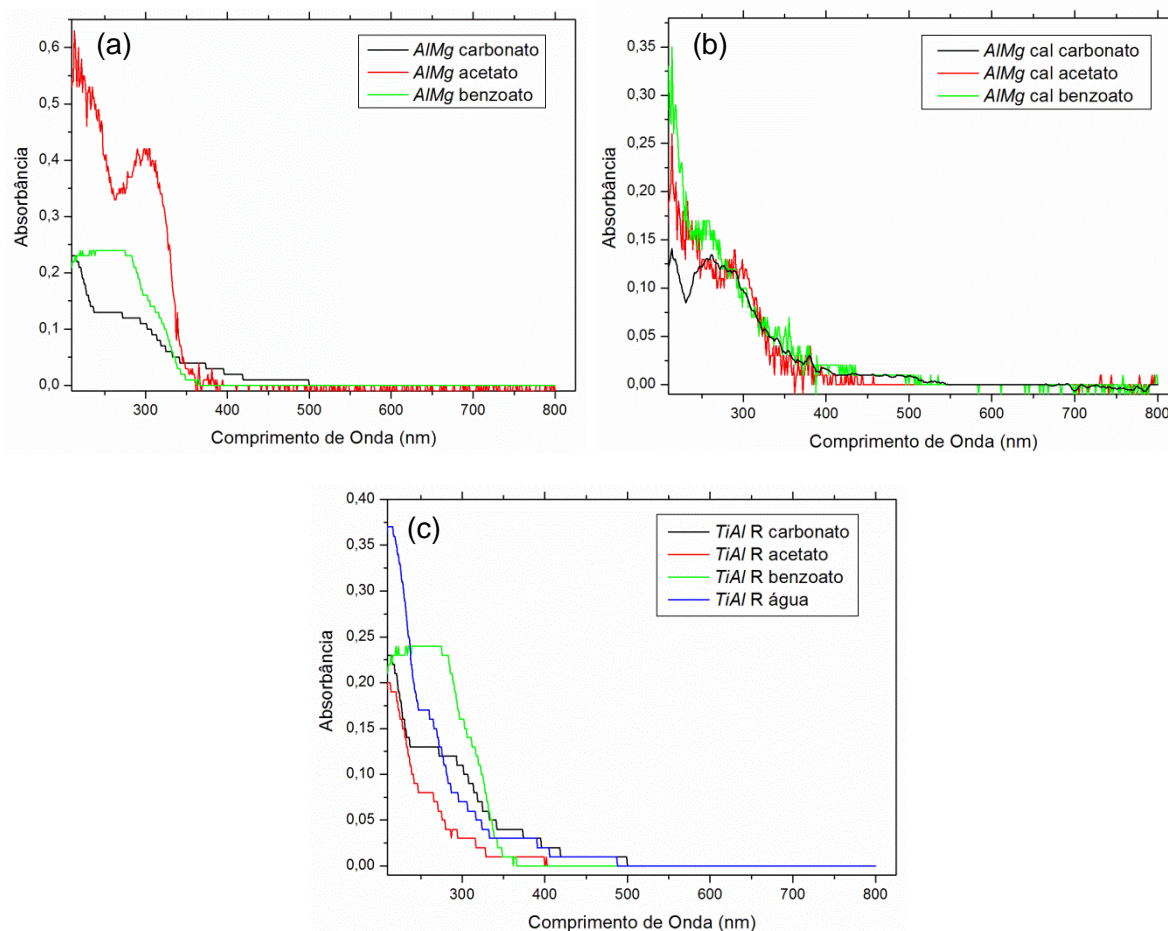
Plano	Referência <i>MgAl</i>		<i>MgAl</i> carbonato		<i>MgAl</i> acetato		<i>MgAl</i> benzoato		<i>MgAl</i> água	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,64	7,60	11,15	7,92	11,44	7,72	11,29	7,83	11,29	7,83
(006)	23,40	3,80	22,86	3,88	22,86	3,88	22,86	3,88	22,74	3,9
(012)	34,82	2,57	34,82	2,57	34,55	2,59	34,55	2,59	34,70	2,58
(015)	39,38	2,29	39,14	2,30	38,99	2,31	38,99	2,31	39,14	2,30
(018)	46,86	1,94	46,39	1,95	46,00	1,97	46,12	1,96	46,24	1,96
(110)	60,64	1,53	60,77	1,52	60,65	1,52	60,65	1,52	60,50	1,53
113)	61,99	1,50	61,86	1,50	61,98	1,49	61,71	1,50	61,71	1,50
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,06		
	c	22,8	23,76	23,16	23,16	23,49	23,49	23,49		
Tamanho (nm)		100	17,98	20,80	16,82	23,26				

Anexo 3. Espectros de FTIR-ATR dos reagentes (a) Oxissulfato de titânio, (b) carbonato de sódio (c) acetato de sódio e (d) benzoato de sódio.



Anexo 4.

I. Espectros de absorção UV-Vis das amostras: (a) *MgAl* HDL, (b) *MgAl* cal e (c) *MgAl* R



II. Energia de *band gap* calculada para os materiais *MgAl* sintetizados.

		Material							
		<i>MgAl</i> carbonato		<i>MgAl</i> acetato		<i>MgAl</i> benzoato		<i>MgAl</i> água	
Eg (eV)	HDL	2,39	3,97	3,65	4,49	3,71	-		
	Calcinado	2,71	3,97	3,37	2,04	2,57	4,22	-	
	Reconstruído	2,48	3,99	3,04	4,06	3,74	2,94	4,00	

Anexo 5. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos obtidos para os difratogramas dos HDLs do tipo *TiMgAl* e os valores de referência de uma hidrotalcita.

Plano	Referência <i>MgAl</i>		<i>TiMgAl</i> carbonato		<i>TiMgAl</i> acetato		<i>TiMgAl</i> benzoato	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,64	7,60	11,34	7,79	11,27	7,84	10,43	8,47
(006)	23,40	3,80	23,31	3,81	22,68	3,91	20,95	4,23
(012)	34,82	2,57	34,85	2,57	34,53	2,59	34,99	2,56
(015)	39,38	2,29	39,40	2,28	39,02	2,30	39,38	2,28
(018)	46,86	1,94	46,68	1,94	46,41	1,95	46,17	1,96
(110)	60,64	1,53	60,84	1,52	60,29	1,53	60,69	1,52
(113)	61,99	1,50	62,00	1,49	61,67	1,50	61,86	1,50
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,04	3,06	3,04			
	c	22,8	23,37	23,52	25,41			
Tamanho (nm)		100	11,27	20,81	10,46			

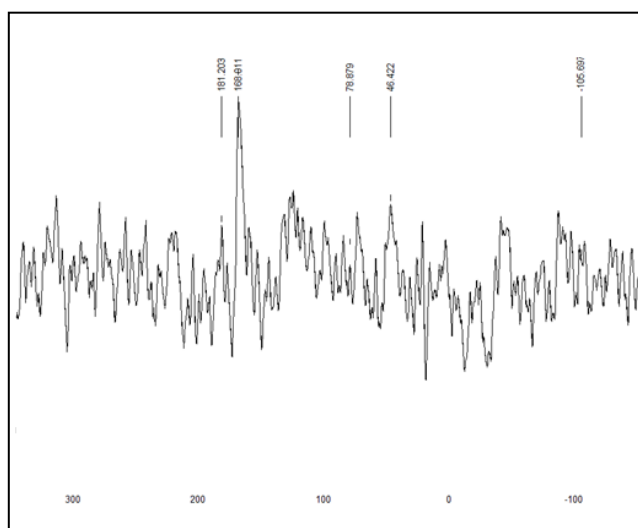
Anexo 6. EDS dos HDLs *TiMgAl*.

	Carbonato			Acetato			Benzoato		
	(% massa)								
<i>TiMgAl</i> HDL	O	47,27	51,60	67,08					
	C	17,09	22,19	22,17					
	Na	15,53	14,72	2,13					
	S	9,91	14,72	4,04					
	Mg	2,75	4,56	14,25					
	Al	1,15	1,79	6,46					
	Ti	1,38	2,86	8,62					

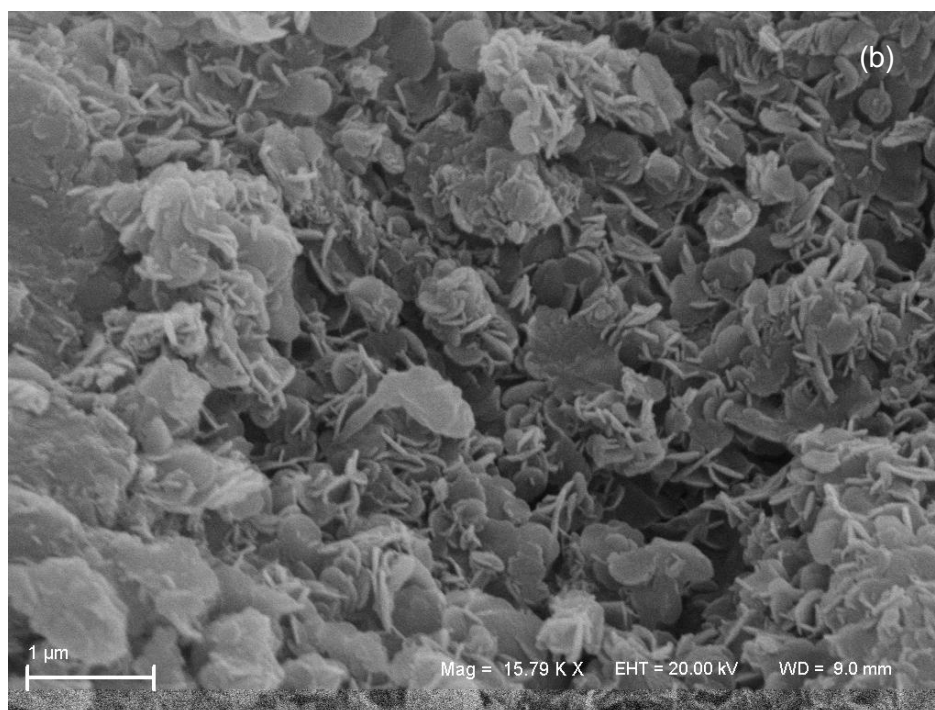
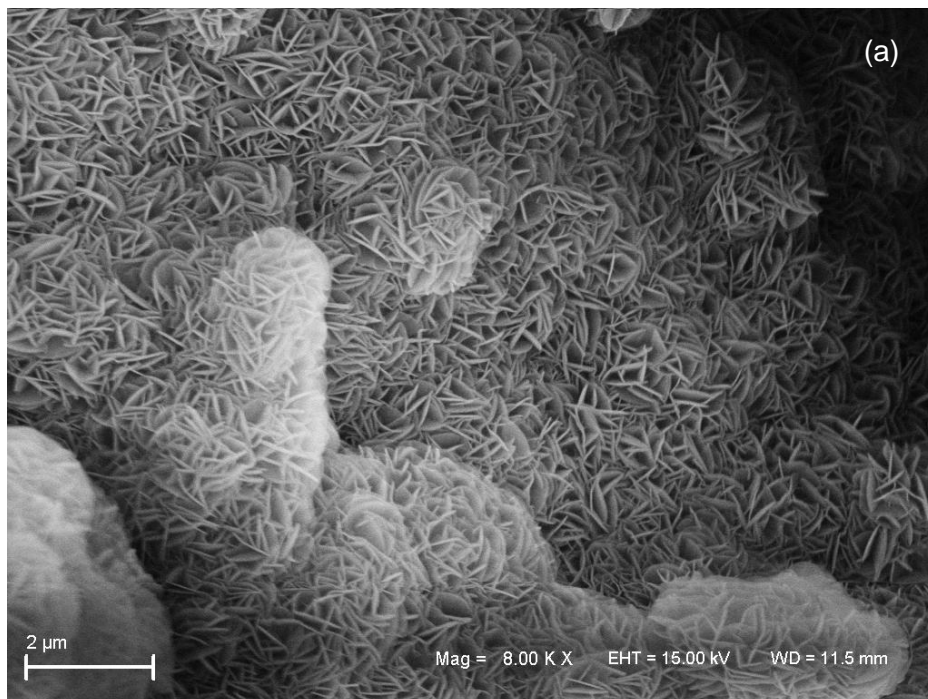
Anexo 7. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos para os difratogramas obtidos dos HDLs do tipo *TiMgAl* R e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

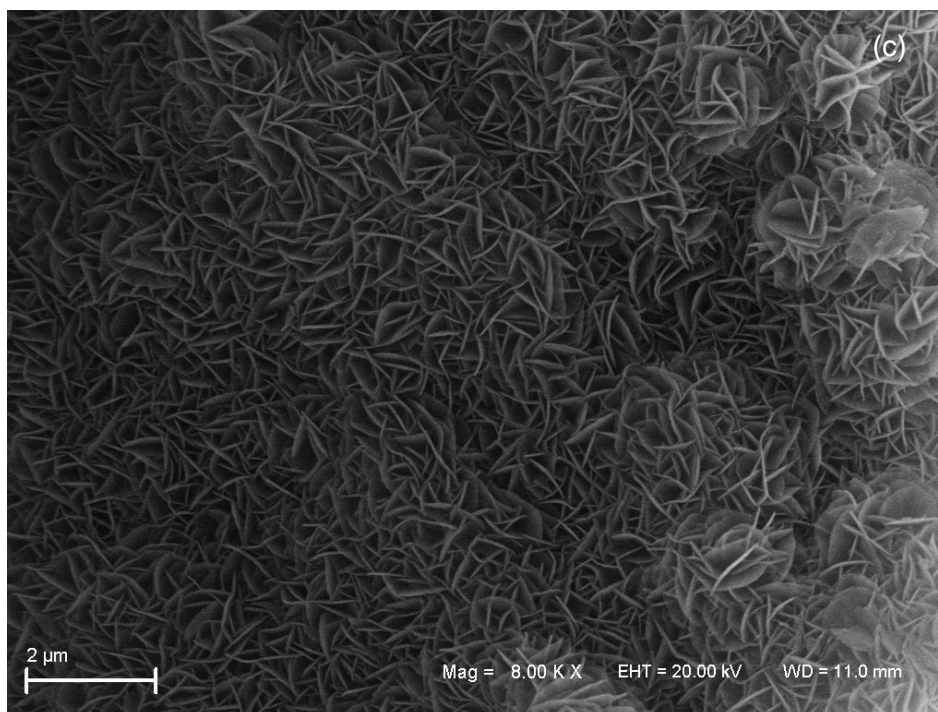
Plano	Referência <i>MgAl</i>		<i>TiMgAl</i> carbonato		<i>TiMgAl</i> acetato		<i>TiMgAl</i> benzoato		<i>TiMgAl</i> água	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,64	7,60	11,34	7,79	10,71	8,25	11,08	7,97	10,83	8,16
(006)	23,40	3,80	22,66	3,92	20,58	4,31	22,51	3,94	22,51	3,94
(012)	34,82	2,57	34,85	2,57	34,85	2,57	35,11	2,55	35,00	2,56
(015)	39,38	2,29	39,00	2,30	37,98	2,36	37,98	2,36	37,98	2,36
(018)	46,86	1,94	43,29	2,08	43,44	2,08	43,29	2,08	43,29	2,08
(110)	60,64	1,53	60,95	1,52	60,83	1,52	61,23	1,51	60,83	1,52
(113)	61,99	1,50	62,91	1,47	61,86	1,54	62,77	1,48	62,14	1,49
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,04	3,04	3,04	3,04	3,02	3,04	3,04	3,04
	c	22,8	23,37	24,75	24,75	23,91	23,91	24,48	24,48	24,48
Tamanho (nm)	100	12,10	9,42	9,42	11,80	9,74	9,74	9,74	9,74	9,74

Anexo 8. Espectro de RMN de ^{13}C do HDL *TiMgAl* benzoato.



Anexo 9. Micrografias dos Materiais *TiMgAl* R HDL, sendo: (a) *TiMgAl* R carbonato, (b) *TiMgAl* R acetato, (c) *TiMgAl* R benzoato e (d) *TiMgAl* R água.





Anexo 10. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos para os difratogramas obtidos dos HDLs do tipo *ZnMgAl* e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

		Referência		<i>ZnMgAl</i> carbonato		<i>ZnMgAl</i> acetato		<i>ZnMgAl</i> benzoato	
Plano		2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)		11,64	7,60	11,35	7,78	11,35	7,78	10,93	8,08
(006)		23,40	3,80	22,70	3,91	22,83	3,89	22,02	4,03
(012)		34,82	2,57	34,61	2,59	34,61	2,59	34,61	2,59
(015)		39,38	2,29	39,11	2,30	38,99	2,30	38,30	2,34
(018)		46,86	1,94	46,09	1,96	46,24	1,96	46,24	1,96
(110)		60,64	1,53	60,44	1,53	60,32	1,53	60,32	1,53
(113)		61,99	1,50	61,68	1,50	61,68	1,50	61,56	1,50
Parâmetros (Å)	a	3,06		3,06		3,06		3,06	
	c	22,8		23,34		23,34		24,24	
Tamanho (nm)		100		20,91		12,26		12,88	

Anexo 11. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos para os difratogramas obtidos dos HDLs do tipo *ZnMgAl* R e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

Plano	Referência		<i>ZnMgAl</i> carbonato		<i>ZnMgAl</i> acetato		<i>ZnMgAl</i> benzoato		<i>ZnMgAl</i> água	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,64	7,60	11,35	7,78	11,35	7,78	11,20	7,89	11,35	7,78
(006)	23,40	3,80	22,98	3,86	22,98	3,86	22,98	3,86	22,98	3,86
(012)	34,82	2,57	34,73	2,56	34,73	2,56	34,73	2,56	34,61	2,59
(015)	39,38	2,29	38,99	2,30	39,26	2,29	39,11	2,30	38,99	2,30
(018)	46,86	1,94	46,51	1,95	46,63	1,94	46,09	1,96	46,24	1,96
(110)	60,64	1,53	60,44	1,53	60,59	1,52	60,44	1,53	60,59	1,52
(113)	61,99	1,50	61,68	1,50	61,83	1,50	61,68	1,50	61,83	1,50
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,06	3,04	3,06	3,04	3,06	3,06	3,04	3,04
	c	22,8	23,34	23,34	23,34	23,34	23,67	23,67	23,34	23,34
Tamanho (nm)		100	17,73	16,13	15,26	15,26	15,26	15,26	19,42	19,42

Anexo 12. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos para os difratogramas obtidos dos HDLs do tipo *FeMgAl* e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

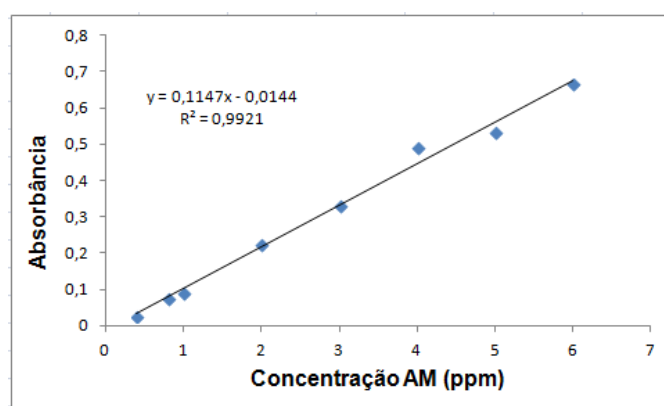
Plano	Referência <i>MgAl</i>		<i>FeMgAl</i> carbonato		<i>FeMgAl</i> acetato		<i>FeMgAl</i> benzoato	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,64	7,60	11,63	7,60	10,54	8,38	11,08	7,90
(006)	23,40	3,80	23,43	3,79	22,08	4,02	22,35	3,97
(012)	34,82	2,57	34,85	2,57	34,70	2,58	34,58	2,59
(015)	39,38	2,29	39,11	2,30	38,68	2,32	38,84	2,31
(018)	46,86	1,94	47,09	1,92	46,54	1,95	46,12	1,96
(110)	60,64	1,53	60,83	1,52	60,68	1,52	60,53	1,53
(113)	61,99	1,50	62,34	1,48	61,49	1,50	61,45	1,51
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,04	3,04	3,04	3,06		
	c	22,8	22,8	25,14	23,7			
Tamanho (nm)		100	13,28	9,93	14,32			

Anexo 13. Valores dos ângulos 2θ , das distâncias interplanares d e tamanhos de cristalitos para os difratogramas obtidos dos HDLs do tipo *FeMgAl* R e os valores de referência de uma hidrotalcita padrão.

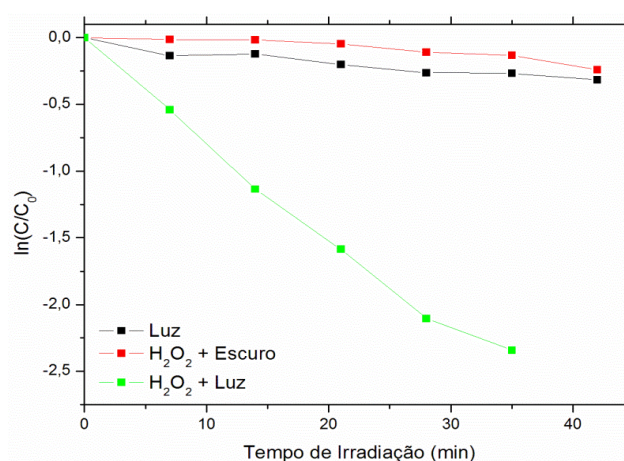
Plano	Referência		<i>FeMgAl</i> carbonato		<i>FeMgAl</i> acetato		<i>FeMgAl</i> benzoato		<i>FeMgAl</i> água	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,64	7,60	11,23	7,87	11,23	7,87	11,23	7,87	11,35	7,78
(006)	23,40	3,80	23,04	3,85	22,77	3,90	22,77	3,90	22,89	3,88
(012)	34,82	2,57	35,28	2,54	35,12	2,55	34,97	2,56	35,28	2,54
(015)	39,38	2,29	38,96	2,31	38,96	2,31	38,96	2,31	39,11	2,30
(018)	46,86	1,94	46,12	1,96	46,54	1,95	46,12	1,96	46,12	1,96
(110)	60,64	1,53	60,41	1,53	60,53	1,52	60,83	1,52	60,68	1,52
(113)	61,99	1,50	62,46	1,48	62,46	1,48	62,34	1,49	62,61	1,48
Parâmetros (Å)	a	3,06	3,06	3,06	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04
	c	22,8	23,61	23,61	23,61	23,61	23,61	23,61	23,34	23,34
Tamanho		100	23,74	25,26	25,26	23,96	23,96	23,96	27,40	27,40

Anexo 14. Curvas Fotocatálise

I. Curva de calibração do AM



II. Curvas das reações em branco realizadas com o AM.

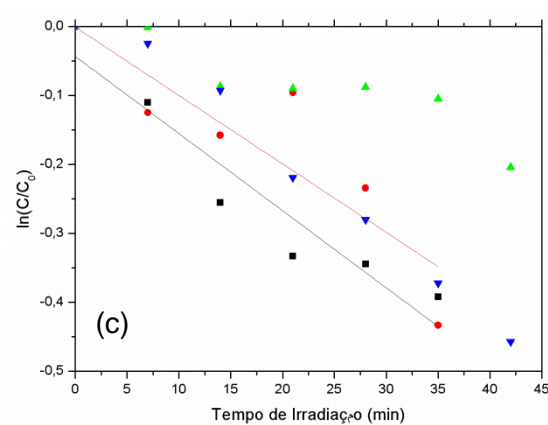
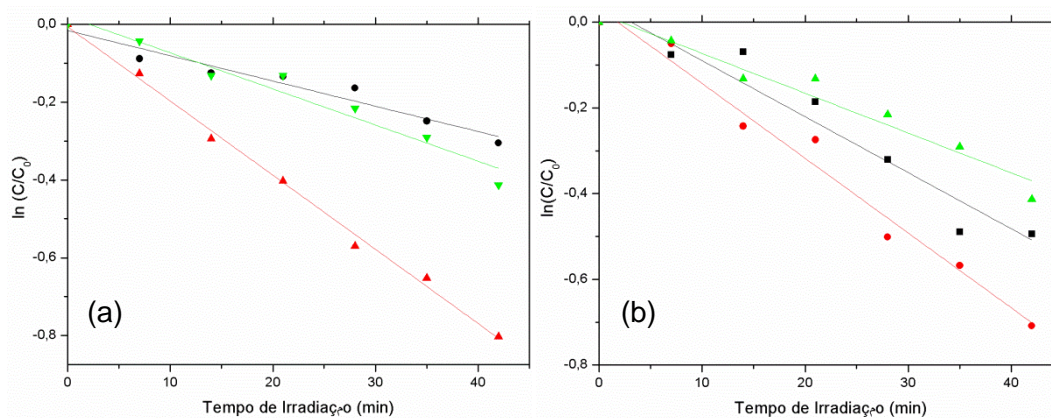


Anexo 15. Constante aparente de velocidade para todos os materiais preparados.

		Constante aparente de velocidade (K_{ap})		
		HDL	Calcinado	Reconstruído
<i>MgAl</i>	Carbonato	0,007	0,010	0,010
	Acetato	0,021	0,016	-
	Benzoato	0,009	0,009	-
	Água	-	-	0,009
<i>TiMgAl</i>	Carbonato	0,021	0,013	-
	Acetato	0,030	0,008	-
	Benzoato	0,005	0,004	-
<i>ZnMgAl</i>	Carbonato	0,017	0,017	0,011
	Acetato	0,018	0,010	0,013
	Benzoato	0,006	0,007	0,008
	Água	-	-	0,009
<i>FeMgAl</i>	Carbonato	0,004	0,006	0,007
	Acetato	0,027	0,013	0,008
	Benzoato	0,009	0,010	0,010
	Água	-	-	0,009
<i>FeMgAl</i> Fenton	Carbonato	0,047	0,048	0,161
	Acetato	0,047	0,023	0,231
	Benzoato	0,019	0,133	0,147
	Água	-	-	0,115

Anexo 16. Reações de foto degradação do AM

I. Cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do AM utilizando: (a) *MgAl* HDL, (b) *MgAl* calcinado e (c) *MgAl* reconstruído. Sendo que: ■ carbonato, ● acetato, ▲ benzoato e ▼ água.



II. Cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do AM utilizando: (a) *TiMgAl* HDL, (b) *TiMgAl* calcinado e (c) *TiMgAl* reconstruído. Sendo que: ■ carbonato, ● acetato, ▲ benzoato e ▼ água.

