

**MARCIANO FABIANO DE ALMEIDA**

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS HIDROTALCITA-TiO<sub>2</sub>  
IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E TiO<sub>2</sub>-ÓXIDOS  
MISTOS DE MgZnAl**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2015**

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de Viçosa – Campus Viçosa

T

A447a  
2015  
Almeida, Marciano Fabiano de, 1980-  
Atividade fotocatalítica de compósitos hidrotalcita-TiO<sub>2</sub> impregnados com nanopartículas metálicas e TiO<sub>2</sub>-óxidos mistos de MgZnAl / Marciano Fabiano de Almeida. - Viçosa, MG, 2015.  
xviii, 95f. : il. (algumas coloridas) ; 29 cm

Orientador: Carlos Roberto Bellato.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica. 2. Hidrotalcita. 3. Dióxido de titânio.  
4. Fotocatálise. 4. Fenol. 5. Nanocompósitos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543

**MARCIANO FABIANO DE ALMEIDA**

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS HIDROTALCITA-TiO<sub>2</sub>  
IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E TiO<sub>2</sub>-ÓXIDOS  
MISTOS DE MgZnAl**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 8 de dezembro de 2015.

---

Sukarno Olavo Ferreira

---

Gilmare Antônia da Silva

---

Efraim Lázaro Reis

---

Ann Honor Munteer  
(Coorientadora)

---

Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

*“Todos os nossos sonhos  
podem-se realizar, se tivermos a  
coragem de persegui-los.”*

*Walt Disney*

## AGRADECIMENTOS

Palavras são muito pouco para poder expressar sentimentos, principalmente os mais sublimes, como a gratidão. Ainda assim, quero deixar algumas palavras registradas aos que mais influenciaram para que eu conseguisse concluir a etapa de que se resume nesta obra escrita. Devo – e quero muito – agradecer a todos.

Primeiramente, agradeço a DEUS por me fazer superar os obstáculos que surgiram na minha vida, com suas bênçãos e abundância de graças.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

À minha família, especialmente minha mãe, por acreditar e não medir esforços para me ajudar, e por me auxiliar nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Bellato pela oportunidade dada ao meu ingresso no meio científico, pela orientação, incentivo e apoio no decorrer deste trabalho... muito obrigado... ainda mais pela amizade.

À professora Ann Honor Munteer do Departamento de Engenharia Civil (UFV) pela coorientação, análises de carbono orgânico total e excelentes sugestões na revisão dos artigos.

Ao professor Antônio Augusto Neves, do Departamento de Química (UFV), pelas análises de reflectância difusa. Ao professor Renê Chagas do Departamento de Física (UFV), pela gentileza para realizar as análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Ao professor Liovando Marciano da Costa e ao técnico Pablo de Azevedo Rocha, ambos do Departamento de Solos (UFV), pelas análises de área superficial.

Ao professor Sukarno Olavo Ferreira do Departamento de Física (UFV), pelas análises de Espectroscopia de raios-X, excelentes sugestões para a escrita dos artigos e por aceitar participar da banca examinadora desta tese.

Aos professores Gilmar Antônia da Silva (UFOP) e Efraim Lázaro Reis (UFV) por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta tese.

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental – LAQUAM, Liany, Paloma, José Neto, Danilo e Lorena (adotada), pela agradável convivência e conselhos. Aos estagiários Ana Paula, Carlos Henrique, Junielly e Renata. E as minhas estagiárias, que deixaram um pouquinho de si no desenvolvimento experimental deste trabalho: Gabriela Maciel, Gabriela Cerqueira e Josiane.

Ao Jaderson, pessoa de bondade extrema, agradeço por sua amizade, pelas suas colaborações e por toda sua ajuda a mim dispensada durante todos estes anos de pós-graduação.

À amiga Renata, por todas as palavras de apoio, incentivo e conselhos. A sua bondade e incentivo foram de extrema motivação para mim.

Ao amigo Leo, pelo apoio, orações, e sobretudo pela amizade nos momentos mais difíceis. Aos amigos Simone, Aretha, Cássio e Cristiana por todo o carinho e torcida.

Aos técnicos do Departamento de Química Lucinha, Márcio, Camila, Luciana, Iterlandes e Ricardo Natalino por todo o auxílio, e também torcida, na realização dos experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, e a todos que fazem parte dele, em especial ao Gabriel, por todo suporte e boa vontade em todos os momentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)  
pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização desta pesquisa e  
não foram mencionados – não se zanguem, pois sou grato até aos que esqueci.

Como disse, palavras são pouco para explicar a gratidão que tenho a vocês.  
Saibam, porém, que, se consegui fazer esta minúscula contribuição à área, foi por causa  
da grande contribuição que todos vocês me fizeram.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvii</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS HIDROTALCITA-TiO<sub>2</sub> IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA DEGRADAÇÃO DE FENOL.....</b>	<b>6</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>11</b>
2.1 Materiais.....	11
2.2 Preparo do compósito de hidrotalcita-TiO <sub>2</sub> .....	11
2.3 Preparo do TiO <sub>2</sub> impregnado com nanopartículas metálicas .....	12
2.4 Preparo dos compósitos de HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag, HTC/TiO <sub>2</sub> -Cu e HTC/TiO <sub>2</sub> -Ni.....	13
2.5 Caracterização dos fotocatalisadores .....	13
2.6 Avaliação da atividade fotocatalítica .....	15
2.7 Ensaio de reutilização .....	17
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>18</b>
3.1 Caracterização estrutural do fotocatalisador .....	18
3.1.1 Composição química e análise textural.....	18
3.1.2 Difração de raios-X.....	20

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva ....	22
3.1.4 Análise de espectroscopia de infravermelho .....	23
3.1.5 Determinação dos valores de band-gap.....	25
3.2. Atividade fotocatalítica .....	27
3.2.1 Limite de detecção e quantificação para o fenol .....	27
3.2.2 Avaliação da quantidade de TiO <sub>2</sub> suportada na hidrotalcita .....	27
3.2.3 Avaliação da proporção de metal Ag, Cu ou Ni impregnando o TiO <sub>2</sub> no compósito fotocatalisador .....	28
3.2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica dos compósitos HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2), HTC/TiO <sub>2</sub> -Cu(2) e HTC/TiO <sub>2</sub> -Ni(2).....	31
3.3 Cinética de fotodegradação de fenol .....	38
3.4 Reutilização.....	41
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO II. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO<sub>2</sub>-IMPREGNADO COM ÓXIDOS MISTOS DE MgZnAl OBTIDOS A PARTIR DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR PARA DEGRADAÇÃO DE FENOL .....</b>	<b>51</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>51</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>52</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
2.1. Materiais.....	55
2.2 Preparo do compósito fotocatalisador TiO <sub>2</sub> /MgZnAl .....	55
2.3 Caracterização dos fotocatalisadores .....	56
2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica .....	57
2.5 Ensaios de reutilização.....	59
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
3.1 Caracterização dos fotocatalisadores .....	61
3.1.1 Composição química e análise textural.....	61
3.1.2 Difração de raios-X.....	64
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva ....	67
3.1.4 Análise espectroscopia de Infravermelho .....	69

3.1.5 Determinação dos valores de band-gap.....	70
3.2 Atividade fotocatalítica .....	73
3.3 Cinética de fotodegradação do fenol.....	81
3.4 Reutilização.....	84
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>94</b>
<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

**BC** – Banda de condução

**BV** – Banda de valência

**COT** – Carbono orgânico total

**CLAE-DAD** - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector arranjo linear de fotodiodos

**DRX** – Difração de raios-X

**E<sub>g</sub>** – Energia de band-gap

**EDS** – Espectrometria de energia dispersiva

**IV** – Espectrometria de infravermelho

**ERD** – Espectrometria de reflectância difusa

**F(R)** – Função de Kubelka - Munk

**HDL** – Hidróxido duplo lamelar

**HT ou MgAl-CO<sub>3</sub>** – Hidrotalcita não-calcinada

**HTC ou MgAl** – Hidrotalcita calcinada

**ICP-MS** - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**•OH** – Radical hidroxila

**UV-Vis** – Radiação ultravioleta-visível

**R** - Reflectância

## LISTA DE FIGURAS

**CAPÍTULO 1.** Atividade fotocatalítica de compósitos hidrotalcita-TiO<sub>2</sub> impregnados com nanopartículas metálicas para degradação de fenol.

- Fig. 1.** Esquema ilustrativo do fotorreator anular de bancada. .... 15
- Fig. 2.** Isotermas de adsorção-dessorção do N<sub>2</sub> dos fotocatalisadores: TiO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (B), TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (C), TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (D), HT (E), HTC (F), HT/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (G), HTC/TiO<sub>2</sub> (H), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (I), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (J), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (K). ..... 19
- Fig. 3.** Espectros de difração de raios-X das amostras: HT (A), TiO<sub>2</sub> (B), HT/TiO<sub>2</sub> (C), HTC/TiO<sub>2</sub> (D), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (E), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (F) e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (G)..... 21
- Fig. 4.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras: HT (A), HT/TiO<sub>2</sub> (B) e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (C) (x20.000) e (D) (x5.000). Espectro de energia dispersiva para HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (E). ..... 22
- Fig. 5.** Espectros de infravermelho para as amostras: TiO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (B), HT (C), HT/TiO<sub>2</sub> (D), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (E), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (F) e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (G). ..... 24
- Fig. 6.** Espectro absorção UV-Vis (A) e (B), determinação dos valores de band-gap (C) e (D) para os fotocatalisadores. .... 26
- Fig. 7.** Atividade fotocatalítica dos compósitos calcinados com diferentes quantidades de TiO<sub>2</sub> suportado na hidrotalcita. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg..... 28
- Fig. 8.** Avaliação do efeito da impregnação com diferentes proporções de nanopartículas metálicas Ag (A), Cu (B) e Ni (C) nos compósitos fotocatalisadores.

Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg.....	29
<b>Fig. 9.</b> Atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg. ....	32
<b>Fig. 10.</b> Análises de carbônio orgânico total (COT) da solução de fenol em função do tempo durante a fotodegradação. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg.....	34
<b>Fig. 11.</b> Ilustração esquemática do fotocatalisador HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2) e a formação de radicais hidroxila em sua superfície.....	35
<b>Fig. 12.</b> Experimento de separação por sedimentação do compósito fotocatalisador preparado de HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2) em relação ao TiO <sub>2</sub> comercial. ....	38
<b>Fig. 13.</b> Cinética de degradação de pseudo-primeira-ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores, utilizado para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood. Fenol analisado por CLAE-DAD (A) e COT (B). ....	40
<b>Fig. 14.</b> Espectros de difração de raios-X do compósito fotocatalisador HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2) antes (A) e após (B) cinco ciclos de reutilização.....	42
<b>Fig. 15.</b> Espectros de infravermelho para o compósito fotocatalisador HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2) antes (A) e após (B) cinco ciclos de reutilização. ....	43
 <b>CAPÍTULO 2.</b> Atividade fotocatalítica do TiO <sub>2</sub> -impregnado com óxidos mistos de MgZnAl obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelar para degradação de fenol.	
<b>Fig. 1.</b> Esquema ilustrativo do fotorreator anular de bancada. ....	58

<b>Fig. 2.</b> Isotermas de adsorção-dessorção do N <sub>2</sub> dos fotocatalisadores: TiO <sub>2</sub> (A), MgAl (B), TiO <sub>2</sub> /MgAl (C), MgZnAl-5 (D), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-1 (E), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 (F), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-10 (G) e TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-15 (H). .....	62
<b>Fig. 3.</b> Espectros de difração de raios-X das amostras não-calcinadas: TiO <sub>2</sub> (A), MgAl-CO <sub>3</sub> (B), TiO <sub>2</sub> /MgAl-CO <sub>3</sub> (C), MgZnAl-CO <sub>3</sub> -5 (D), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-CO <sub>3</sub> -1 (E), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-CO <sub>3</sub> -5 (F), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-CO <sub>3</sub> -10 (G) e TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-CO <sub>3</sub> -15 (H). A, anatásio; R, rutilo. ....	65
<b>Fig. 4.</b> Espectros de difração de raios-X das amostras calcinadas: MgZnAl-5 (A), TiO <sub>2</sub> (B), TiO <sub>2</sub> /MgAl (C), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-1 (D), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 (E), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-10 (F) e TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-15 (G). A, anatásio; R, rutilo. ....	67
<b>Fig. 5.</b> Imagem de MEV dos compósitos de TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-CO <sub>3</sub> -5 (A) e TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 (B). ....	68
<b>Fig. 6.</b> Espectroscopia de energia dispersiva para TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5. ....	68
<b>Fig. 7.</b> Espectros de infravermelho das amostras: TiO <sub>2</sub> (A), MgZnAl-CO <sub>3</sub> -5 (B), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-CO <sub>3</sub> -5 (C) e TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 (D). ....	70
<b>Fig. 8.</b> Espectro de absorção UV-Vis dos fotocatalisadores. ....	71
<b>Fig. 9.</b> Determinação dos valores de band-gap (E <sub>g</sub> ) para os fotocatalisadores. ....	72
<b>Fig. 10.</b> Concentração de fenol remanescente em função do tempo por diferentes fotocatalisadores. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador. ....	74
<b>Fig. 11.</b> Análises de COT para a fotodegradação da solução de fenol. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador. ....	77

<b>Fig. 12.</b> Ilustração esquemática dos prováveis processos fotocatalíticos que ocorrem na superfície do fotocatalisador TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5.....	78
<b>Fig. 13.</b> Experimentos de separação por sedimentação do composto fotocatalisador preparado de TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 em relação ao TiO <sub>2</sub> comercial. ....	81
<b>Fig. 14.</b> Cinética de degradação de pseudo-primeira-ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores, usados para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood. Fenol analisado por CLAE-DAD (A) e COT (B). ....	82
<b>Fig. 15.</b> Espectro de difração de raios-X do fotocatalisador TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 antes (A) e após (B) cinco ciclos de reutilização. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador. ....	85
<b>Fig. 16.</b> Espectro de infravermelho do fotocatalisador TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 calcinado (A), TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 hidratado (B) e TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5 (C) após os cinco ciclos de reutilização. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador. ....	86

## LISTA DE TABELAS

**CAPÍTULO 1.** Atividade fotocatalítica de compósitos hidrotalcita-TiO<sub>2</sub> impregnados com nanopartículas metálicas para degradação de fenol.

**Tabela 1.** Composição química final, energia de band-gap ( $E_g$ ) e análises texturais dos fotocatalisadores..... 18

**Tabela 2.** Comparativo entre diferentes fotocatalisadores utilizados para a fotodegradação de fenol. .... 37

**Tabela 3.** Constante aparente ( $K_{app}$ ), tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação de fenol de acordo com as análises via CLAE-DAD e COT..... 41

**CAPÍTULO 2.** Atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>-impregnado com óxidos mistos de MgZnAl obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelar para degradação de fenol.

**Tabela 1.** Composição química inicial e final, razão molar final e análise textural dos fotocatalisadores sintetizados..... 63

**Tabela 2.** Comparativo entre diferentes fotocatalisadores utilizados para fotodegradação do fenol..... 80

**Tabela 3.** Constante aparente ( $K_{app}$ ), tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação do fenol de acordo com as análises via CLAE-DAD e COT..... 83

## RESUMO

ALMEIDA, Marciano Fabiano de, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2015. **Atividade fotocatalítica de compósitos hidrotalcita-TiO<sub>2</sub> impregnados com nanopartículas metálicas e TiO<sub>2</sub>-óxidos mistos de MgZnAl.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: Ann Honor Mounteer e Maria Eliana L. R. de Queiroz.

A utilização do TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador apresenta algumas desvantagens como os processos de recombinação elétrons-lacuna, os quais diminuem a sua atividade fotocatalítica; somente ser fotoativado pela radiação na região do UV; e tendência a agregação das suas nanopartículas. Desta forma, este trabalho consistiu-se no preparo de compósitos contendo TiO<sub>2</sub> de forma a obter uma melhoria em suas propriedades funcionais. A atividade fotocatalítica foi significativamente afetada pela quantidade de TiO<sub>2</sub> suportada no hidróxido duplo lamelar de MgAl (hidrotalcita). Várias amostras de fotocatalisadores foram preparadas com diferentes nanopartículas metálicas (Ag, Cu ou Ni). O compósito fotocatalisador mais eficiente foi obtido na forma calcinada, com a relação molar de 2:1:1 (Mg:Al:Ti) e o metal Ag (2%, m/m) sendo denominado por HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2). Este compósito apresentou aproximadamente 100% de degradação e 85% de mineralização do fenol, em 300 min. Compósitos contendo TiO<sub>2</sub> associado ao óxido de zinco obtido pela calcinação do hidróxido duplo lamelar ternário de MgZnAl também foram preparados com sucesso. Os fotocatalisadores foram avaliados em diferentes razões molares de Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> sendo que o melhor fotocatalisador foi obtido para a razão molar Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> igual a 5% e foi denominado por TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5. Este fotocatalisador removeu aproximadamente 100% de fenol e 80% de COT, em 360 minutos. Os novos compósitos fotocatalisadores preparados neste trabalho apresentaram um sinergismo de efeito ocasionado pelo suporte de hidróxido duplo lamelar, presença das nanopartículas metálicas (Ag, Cu ou Ni) ou óxido de zinco os quais, associados à fotoatividade do TiO<sub>2</sub>, resultaram na formação de um compósito com alta capacidade

fotocatalítica. Os compósitos apresentaram boa estabilidade após 5 ciclos de reuso, capacidade de recuperação e menor agregação de suas nanopartículas, mostrando assim um potencial promissor para aplicações práticas.

## ABSTRACT

ALMEIDA, Marciano Fabiano de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa. December, 2015. **Photocatalytic activity in composites of hydrotalcites-TiO<sub>2</sub> impregnated with metallic nanoparticles and TiO<sub>2</sub>-MgZnAl mixed oxides.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: Ann Honor Munteer and Maria Eliana L. R. de Queiroz.

Use of TiO<sub>2</sub> as photocatalyst has some disadvantages such as electron-hole recombination processes which reduces its photocatalytic activity; only be photoactivated by radiation in UV region; and the tendency of aggregation when used as nanopowder. This study consisted in preparing composites containing TiO<sub>2</sub> to obtain an improvement in their functional properties. Photocatalytic activity was affected significantly by the amount of TiO<sub>2</sub> supported on lamellar double hydroxide of MgAl (hydrotalcite). A series of photocatalysts were prepared with different metallic nanoparticles (Ag, Cu or Ni). The most efficient photocatalyst composite was obtained calcined form, molar ratio 2:1:1 (Mg:Al:Ti) and Ag metal (2 wt.%) denominated as HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2). This composite showed highest efficiency degradation by removing about 100% phenol by analysis via HPLC-DAD and 85% TOC after 300 minutes. Composites containing TiO<sub>2</sub> combined with zinc oxide obtained by the calcination of ternary (MgZnAl) layered double hydroxides were also successfully prepared in this work. The photocatalysts were evaluated at different Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> molar ratios and the most efficient photocatalyst was obtained at a Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> equal to 5% (TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5). This photocatalyst removed approximately 100% phenol and 80% COT after 360 minutes. The new composite photocatalyst prepared in this study showed a synergy effect of the layered double hydroxide support, presence of metal nanoparticles (Ag, Cu or Ni) or zinc oxide associated with photoactivity of TiO<sub>2</sub>, resulting in formation of a composite with high photocatalytic capacity. The composites showed good stability

after 5 cycles, reduced agglomeration and ease separation by sedimentation at the end of the processes, thus showing a promising potential for practical applications.

## **INTRODUÇÃO GERAL**

Entre os semicondutores empregados na fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o mais utilizado devido a algumas de suas propriedades como: alta fotosensibilidade, natureza não tóxica, estabilidade química e custo relativamente baixo [1]. Entretanto, na prática, os problemas com a utilização do  $\text{TiO}_2$  são a agregação das suas nanopartículas e a recombinação elétrons-lacuna que diminui sua atividade fotocatalítica [2,3]. Além disto, o  $\text{TiO}_2$  só é fotoativado quando utiliza radiação abaixo de 388 nm, o que inviabiliza a sua aplicação na região do visível [4].

Os compósitos preparados com  $\text{TiO}_2$  suportados em materiais lamelares podem diminuir a agregação das suas nanopartículas e têm recebido muito interesse de pesquisas nos últimos anos [5–9]. O aumento na eficiência fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pode ser obtida pela impregnação de partículas metálicas ou pela associação com outro semicondutor, tal como o óxido de zinco [4,10,11]. Isto possibilita o aumento na atividade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos e também o deslocamento do máximo de absorção para a região do visível [12].

A combinação de  $\text{TiO}_2$  suportado em hidróxidos duplos lamelares (HDLs) vem sendo testada com sucesso nos últimos anos [7,8,13]. Os HDLs, como suportes, apresentam vantagens, tais como baixo custo de preparo e bom desempenho na fotodegradação de compostos orgânicos [14]. A classe mais famosa entre os HDLs é a da hidrotalcita, composta por cátions Mg e Al [15,16]. No entanto, os HDLs também podem ser preparados pela combinação de três cátions [17–20].

Os óxidos mistos com propriedades semicondutoras obtidas pela calcinação dos materiais tipo-hidrotalcita vêm sendo utilizados como catalisadores ou suportes de catalisadores devido a sua elevada área superficial, estabilidade térmica e estrutural, e

versatilidade na composição química [21–25]. Desse modo, os HDLs podem ser considerados uma alternativa interessante como dispersores e suportes para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , sem que isto promova redução nas suas características semicondutoras [3,13,26].

O fenol foi utilizado como composto modelo para os testes fotocatalíticos, devido a estar presente em diversos efluentes industriais e ser um composto que é tóxico e nem sempre métodos tradicionais conseguem eliminá-lo ou pelo menos transformá-lo em formas menos tóxicas [27–29]. Utilizando-se o fenol em sua forma original pode-se ter os parâmetros obtidos com tal composto como base para novos estudos substâncias fenólicas.

Nesta perspectiva, o presente trabalho centra no preparo e avaliação de compósitos contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa, P25) suportadas em hidróxido duplos lamelares obtidos pelo método de coprecipitação em pH variável, para serem utilizados na fotodegradação de uma solução aquosa de fenol, utilizando um fotorreator sob radiação UV-Vis ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ). Foram preparados diversos compósitos calcinados com  $\text{TiO}_2$  impregnado com nanopartículas metálicas (Ag, Cu ou Ni) e suportados na hidrotalcita. Em seguida, preparou-se compósitos contendo óxido de zinco obtido pela calcinação do HDL ternário de  $\text{MgZnAl}$  e impregnado com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Os novos compósitos fotocatalisadores calcinados denominados por  $\text{HTC/TiO}_2\text{-X(Y)}$  (onde X = Ag, Cu ou Ni e Y = proporção metálica) e  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-R}$  ( $R = \text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 1, 5, 10 \text{ ou } 15\%$ ) ainda não foram relatados na literatura, com o melhor de nosso conhecimento.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] S. Sakthivel, M. V Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyzed., *Water Res.* 38 (2004) 3001–8.
- [2] W. Li, D. Wu, Y. Yu, P. Zhang, J. Yuan, Y. Cao, J. Xu, Investigation on a novel ZnO/TiO<sub>2</sub>-B photocatalyst with enhanced visible photocatalytic activity, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 58 (2014) 118–123.
- [3] E.M. Seftel, M. Niarchos, N. Vordos, J.W. Nolan, M. Mertens, A.C. Mitropoulos, E.F. Vansant, P. Cool, LDH and TiO<sub>2</sub>/LDH-type nanocomposite systems: A systematic study on structural characteristics, *Microporous Mesoporous Mater.* 203 (2015) 208–215.
- [4] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-P25, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 28–35.
- [5] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, J.L. Milagres, L.G. Moura, A.H. Mounteer, M.F. de Almeida, Hydrotalcite-TiO<sub>2</sub> magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, *J. Environ. Manage.* 156 (2015) 225–235.
- [6] S.P. Paredes, M. a. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, TiO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 914–919.
- [7] E.M. Seftel, M. Niarchos, C. Mitropoulos, M. Mertens, E.F. Vansant, P. Cool, Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO<sub>2</sub>@LDH clay nanocomposites, *Catal. Today.* 252 (2014) 120–127.
- [8] Z. Boubberka, K.A. Benabbou, A. Khenifi, U. Maschke, Degradation by irradiation of an Acid Orange 7 on colloidal TiO<sub>2</sub>/(LDHs), *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 275 (2014) 21–29.
- [9] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, B. Mai, K.E. O'Shea, Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts, *Catal. Today.* 139 (2008) 69–76.
- [10] G.S. Pozan, A. Kambur, Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO<sub>2</sub> catalysts for 4-chlorophenol degradation, *Chemosphere.* 105 (2014) 152–159.
- [11] Y. Chen, C. Zhang, W. Huang, C. Yang, T. Huang, Y. Situ, H. Huang, Synthesis of porous ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 531–538.
- [12] W.L. da Silva, M.A. Lansarin, C.C. Moro, Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais, *Quim.*

- Nova. 36 (2013) 382–386.
- [13] Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO<sub>2</sub> immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study, *J. Hazard. Mater.* 246–247 (2013) 70–8.
- [14] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P.F. Fontes, Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico, *Quim. Nova.* 36 (2013) 419–425.
- [15] T.V. Toledo, C.R. Bellato, R. Henrique do Rosário, J. Oliveira Marques Neto, Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro, *Quim. Nova.* 34 (2011) 561–567.
- [16] S. Chen, Z.P. Xu, Q. Zhang, G.Q.M. Lu, Z.P. Hao, S. Liu, Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 194–200.
- [17] X. Wang, P. Wu, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, Z. Dang, NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 195–205.
- [18] L. Huang, S. Chu, J. Wang, F. Kong, L. Luo, Y. Wang, Z. Zou, Novel visible light driven Mg-Zn-In ternary layered materials for photocatalytic degradation of methylene blue, *Catal. Today.* 212 (2013) 81–88.
- [19] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-damián, F. Hernández-Beltrán, J.S. Valente, Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B, Environ.* 163 (2015) 352–360.
- [20] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Hussein, Influence of sodium dodecyl sulfate concentration on the photocatalytic activity and dielectric properties of intercalated sodium dodecyl sulfate into Zn–Cd–Al layered double hydroxide, *Mater. Res. Bull.* 62 (2015) 122–131.
- [21] C. Alanis, R. Natividad, C. Barrera-Díaz, V. Martínez-Miranda, J. Prince, J.S. Valente, Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 546–551.
- [22] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, G. Mendoza, R. Gómez, Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts, *Catal. Today.* 148 (2009) 119–123.
- [23] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez, Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 277 (2014) 82–89.

- [24] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139–150.
- [25] G. Mendoza-Damián, F. Tzompantzi, A. Mantilla, A. Barrera, L. Lartundo-Rojas, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 67–72.
- [26] R. Lu, X. Xu, J. Chang, Y. Zhu, S. Xu, F. Zhang, Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 111-112 (2012) 389–396.
- [27] K.M. Parida, A.C. Pradhan, Fe/meso-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An Efficient Photo-Fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 8310–8318.
- [28] F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, J.L. Rico, A. Mantilla, Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs, *Catal. Today.* 220-222 (2014) 56–60.
- [29] G. Yang, H. Chen, H. Qin, Y. Feng, Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 299–305.

## CAPÍTULO I

### ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS HIDROTALCITA-TiO<sub>2</sub> IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA DEGRADAÇÃO DE FENOL

#### RESUMO

Os compósitos calcinados hidrotalcita-TiO<sub>2</sub>-X, com diferentes partículas metálicas (X = Ag, Cu ou Ni), foram preparados e investigados com sucesso como fotocatalisadores para a degradação do fenol. Os fotocatalisadores foram caracterizados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, espectrometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), espectrometria de infravermelho (IV) e espectrometria de reflectância difusa (ERD). A avaliação da atividade fotocatalítica foi realizada numa solução contendo fenol (50 mg/L) sob radiação UV-Vis ( $\lambda > 300$  nm). O fotocatalisador mais eficiente foi obtido com a relação molar Mg:Al:Ti de 2:1:1. A associação das nanopartículas metálicas impregnando o TiO<sub>2</sub> produziu um aumento na atividade do semicondutor. Somente 40% do fenol foi mineralizado pela performance do compósito HTC/TiO<sub>2</sub>, enquanto 85% foi mineralizado utilizando a prata (2%, m/m) associado ao TiO<sub>2</sub> (HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2)). Os estudos mostraram que a capacidade dos compósitos fotocatalisadores para mineralização do fenol depende do efeito de sinergismo entre o suporte hidrotalcita devido sua maior área superficial e volume dos poros; proporção de TiO<sub>2</sub>; tipo de metal impregnando sua superfície atuando na captura de elétrons e assim, retardando a recombinação elétron-lacuna do TiO<sub>2</sub>. A utilização do compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) mostrou vantagens destacadas pela sua eficiente degradação após cinco ciclos fotocatalíticos consecutivos, redução das aglomerações das partículas de TiO<sub>2</sub>, absorção

da radiação na região do visível e poder ser mais facilmente separado por sedimentação ao final do processo fotocatalítico.

**Palavras-chave:** TiO<sub>2</sub>; Fotocatálise; impregnação metálica; hidróxido duplo lamelar; fenol; degradação.

## 1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio é comumente utilizado como fotocatalisador devido as suas propriedades favoráveis, tais como a estabilidade à fotocorrosão, ser não tóxico, ter baixo custo, ter forte propriedade oxidante e apresentar estabilidade química [1,2]. Contudo, sua eficiência fotocatalítica é limitada por causa dos processos de recombinação eletrônica, apenas ser ativada pela radiação UV (aproximadamente 4-5% da energia solar), além da tendência de agregações das suas nanopartículas [3–5].

A diminuição nos processos de recombinação eletrônica e o deslocamento no máximo de absorção da radiação para a região do visível podem ser alcançados com a impregnação de partículas metálicas sobre o  $\text{TiO}_2$  [1]. O metal em contato com a superfície do  $\text{TiO}_2$  atua como um capturador de elétrons devido a formação da barreira Schottky, prevenindo desta forma as reações de recombinação do par elétron-lacuna [1,6–8]. O processo ocorre com a transferência de elétrons da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  para a partícula metálica, funcionando como uma armadilha para os elétrons fotoexcitados, melhorando assim, a separação das cargas e resultando em um aumento na atividade fotocatalítica [6–8]. Além disso, as nanopartículas metálicas depositadas poderiam deslocar o máximo de absorção do  $\text{TiO}_2$  para maiores comprimentos de onda devido a ressonância de plasmon de superfície localizado (RPS) [9–12].

As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem sofrer aglomerações, o que diminui sua eficiência fotocatalítica [13,14]; além disto, elas são difíceis de separação quando utilizadas em sistemas aquosos [14,15]. Desta forma, é interessante suportar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre algum substrato adequado para oferecer a oportunidade de não só aumentar o seu desempenho na atividade fotocatalítica, como também formar novos compósitos estáveis com diferentes propriedades físicas e químicas a partir dos componentes individuais [13,15–18]. Os compósitos preparados com  $\text{TiO}_2$  suportados

em materiais porosos ou lamelares podem exibir grande área específica, porosidade e capacidade de adsorção em relação ao semicondutor  $\text{TiO}_2$  utilizado isoladamente [3,15,17]. Entre estes, os compósitos baseados em semicondutor/lamelar tem recebido muito interesse nas pesquisas nos últimos anos [3,13,16,19,20].

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais que pertencem a uma classe de argilas minerais aniônicas com fórmula geral expressa por  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot (\text{A}^{n-})_{x/n} \text{mH}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalentes,  $\text{A}^{n-}$  um ânion de carga  $n$ ,  $x$  é igual a razão molar  $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$ , e  $m$  é o número de moléculas de água [21,22]. A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$ , semelhantes à estrutura lamelar da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), e em uma região interlamelar negativa, composta de ânions, tal como o  $\text{CO}_3^{2-}$ , e moléculas de água,  $(\text{A}^{n-})_{x/n} \text{mH}_2\text{O}$  [23,24].

A classe mais famosa entre os hidróxidos duplos lamelares é a hidrotalcita, cuja fórmula geral é representada por  $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(\text{A}^{n-})_{x/n} \text{mH}_2\text{O}]^{x-}$ , onde  $x$  apresenta o valor entre 0,2 e 0,33 [22,25]. Quando os HDLs são sujeitos a uma decomposição térmica controlada (calcinação), são transformados em seus respectivos óxidos mistos  $\text{M}^{2+}(\text{M}^{3+})\text{O}$  [26–28]. Na faixa de temperatura entre 250–500 °C a estrutura das camadas da hidrotalcita colapsa, sendo convertida em óxidos mistos com fases tipo  $\text{MgO}$  [29]. Estes materiais apresentam o chamado "efeito de memória", que é a reconstrução da estrutura lamelar quando o seu derivado calcinado é colocado em contato com uma solução aquosa [25].

Os óxidos mistos com propriedades semicondutoras, obtidos pela calcinação dos materiais tipo-hidrotalcita, vêm sendo utilizados como catalisadores ou suportes de catalisadores devido a sua elevada área superficial, estabilidade térmica e estrutural, e

versatilidade na composição química [27,28,30–32]. Desta forma, os HDLs podem ser considerados uma alternativa interessante como dispersores e suportes para as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [15,21,33].

Os compósitos calcinados formados pela combinação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, nanopartículas metálicas e hidrotalcita como suporte, apesar de terem um grande potencial fotocatalítico, até momento não foram investigados em detalhes. Este estudo teve como objetivo principal comparar a eficiência fotocatalítica de compósitos hidrotalcita-TiO<sub>2</sub>, impregnados com diferentes nanopartículas metálicas (HTC/TiO<sub>2</sub>-X(Y), onde X = Ag, Cu ou Ni e Y = proporção metálica). Os compósitos obtidos foram avaliados no que diz respeito à fotodegradação de fenol usando reator sob radiação UV-Vis ( $\lambda > 300$  nm).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O  $\text{TiO}_2$  utilizado foi o P25 adquirido da Germany Degussa e consistia de 80% anatásio e 20% rutilo. Os reagentes comerciais  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  foram obtidos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e de elevada pureza, produzidos com água deionizada do sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 2.2 Preparo do compósito de hidrotalcita- $\text{TiO}_2$

O preparo dos compósitos contendo quantidades variáveis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P25) suportadas na hidrotalcita seguiu o método de coprecipitação em pH variável, na razão molar  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  igual a 0,33 na presença de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [22]. Para isto, 100 mL de uma solução, contendo 0,0505 mol de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,0255 mol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , foram adicionados gota a gota, numa taxa de 60 mL/h a 100 mL de uma solução alcalina contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  (2,45 mol/L) e o ânion a ser intercalado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1,23 mol/L) sob agitação vigorosa a temperatura ambiente.

O precipitado contendo  $\text{TiO}_2$  permaneceu sob agitação, à temperatura ambiente, por mais 140 min. A mistura foi transferida para um cadinho de porcelana, mantendo-a em estufa por 18 h a 60 °C. Após este tempo, a mistura foi suspensa em água deionizada e posteriormente filtrada. O procedimento foi repetido até que o valor do pH da suspensão estivesse próximo a 7. A filtração foi realizada em um funil de porcelana com papel de filtro quantitativo e uma bomba de vácuo, fazendo a separação do precipitado da água de lavagem. O material foi seco em cadinho de porcelana por 18 h a 80 °C, sendo denominado de HT/ $\text{TiO}_2$ .

O preparo da hidrotalcita não-calcinada (HT) seguiu o mesmo procedimento descrito, porém sem a incorporação do  $\text{TiO}_2$ . A hidrotalcita calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  foi denominada de HTC.

Foram avaliadas diferentes proporções de  $\text{TiO}_2$  (em mol de Ti) para o preparo do compósito com a hidrotalcita. Estes compósitos foram preparados de acordo com a relação molar Mg:Al:Ti seguindo a mesma razão 2:1 entre o Mg:Al, no entanto, variando a relação de Ti. Desta forma, foram preparados compósitos com as seguintes razões molares: 2:1:0,5; 2:1:1; 2:1:1,5 e 2:1:2. Parte dos compósitos preparados de HT/ $\text{TiO}_2$  foram calcinados em forno mufla ao ar, por cerca de 4 h à temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e denominado por HTC/ $\text{TiO}_2$ .

Os compósitos preparados foram denominados por HT/ $\text{TiO}_2(\text{Q})$  ou HTC/ $\text{TiO}_2(\text{Q})$ , onde Q = 0,5; 1; 1,5 e 2 (razão molar de Ti).

### 2.3 Preparo do $\text{TiO}_2$ impregnado com nanopartículas metálicas

As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram impregnadas com diferentes partículas metálicas (Ag, Cu ou Ni) em diversas proporções (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% (m/m)) e foram denominadas por  $\text{TiO}_2\text{-X(Y)}$ , sendo X = Ag, Cu ou Ni e Y é a proporção de metal impregnando o  $\text{TiO}_2$ .

A deposição da prata seguiu o método de fotodeposição baseado na redução do  $\text{AgNO}_3$  na presença de ácido oxálico e  $\text{TiO}_2$ , adaptado do procedimento descrito por Gomathi *et al.* [34]. Sendo assim, foi agitada por 30 min uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$ , ácido oxálico ( $5 \times 10^{-3}$  mol/L) com 1,0000 g de  $\text{TiO}_2$ . O pH desta suspensão foi ajustado para 6,8 - 7,0 com adição de 0,1 mol/L de NaOH. Em seguida, foi irradiada por uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W, sem o bulbo protetor, envolvido por um cilindro de vidro Pyrex, por cerca de 60 min. A cor da solução mudou de branco para violeta-marron sob luz UV-Vis, indicando a redução da  $\text{Ag}^+$  para Ag. Após a radiação, a

solução contendo  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  ficou em repouso por 12 h. O sólido foi filtrado e seco em estufa por 120 min a 100 °C.

A deposição dos metais Cu ou Ni na superfície do  $\text{TiO}_2$  foi realizada de acordo com o método de precipitação-deposição com ureia, conforme proposto por Ruiz *et al.* [1]. Desta forma, foi preparada 100 mL de uma solução de ureia 0,21 mol/L com o metal precursor de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Em seguida, foram adicionados 3,0000 g de  $\text{TiO}_2$ . A suspensão foi agitada por 16 h a uma temperatura de 80 °C. O precipitado obtido foi lavado com 300 mL de água deionizada a temperatura de 50 °C, filtrado e seco em estufa por 120 min a temperatura de 80 °C.

#### **2.4 Preparo dos compósitos de HTC/ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ , HTC/ $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ e HTC/ $\text{TiO}_2\text{-Ni}$**

O preparo dos compósitos de  $\text{TiO}_2$  (0,0255 mol de Ti) previamente impregnado com metal (Ag, Cu ou Ni) e suportados na hidrotalcita ocorreu conforme o item 2.2. Uma parte dos materiais preparados foi separada e calcinada em forno mufla por 4 h a 500 °C. O compósito calcinado foi denominado HTC/ $\text{TiO}_2\text{-X(Y)}$ , enquanto o material não-calcinado denominado HT/ $\text{TiO}_2\text{-X(Y)}$ , sendo X = Ag, Cu ou Ni, e Y a proporção dos metais depositada no  $\text{TiO}_2$  (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % (m/m)).

#### **2.5 Caracterização dos fotocatalisadores**

A determinação da composição química dos fotocatalisadores foi realizada com a mistura de 0,100 g de amostra, 4 mL  $\text{HNO}_3$  (65%), 4 mL  $\text{HCl}$  (37%) e 1 mL  $\text{HF}$  (40%), submetidas à digestão em forno de microondas industrial (Milestone ETHOS) pelo aquecimento até 230 °C em 15 min e mantido a temperatura por 25 min em 1200 W. As amostras digeridas foram diluídas e a concentração dos metais foi determinada por ICP-MS, Perkin-Elmer modelo NexION 300D.

A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) e o volume dos poros foram analisados de acordo com as isotermas de adsorção-dessorção com  $\text{N}_2$  obtidas pelo analisador NOVA 2200E (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EUA). Antes das medições, as amostras foram degaseificada a 110 °C durante 4 h. A área superficial foi estimada pelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o tamanho dos poros pelo método Horváth-Kawazoe (HK).

As análises de difração de raios-X (DRX) foram obtidas em um sistema de difração de raios-X Bruker, modelo D8 Discover, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$ ), com variação angular de 5-80° ( $2\theta$ ), e uma taxa de varredura de 0,05° s<sup>-1</sup>. Foi utilizado na identificação das fases cristalinas o *Powder Diffraction File (PDF) database* (JCPDS, International Centre for Diffraction Data). As distâncias interplanares ( $d_{\text{hkl}}$ ) dos compósitos foram calculadas de acordo com a equação de Bragg:  $\lambda = 2 d \sin\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X e  $\theta$  o ângulo de difração [35].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas após as amostras serem metalizadas com ouro, utilizando um microscópio JEOL JSM-6010/LA. O equipamento de MEV estava equipado com um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para as análises da composição química das amostras.

As análises de espectroscopia no infravermelho (IV) foram obtidas em um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR, equipado com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros de refletância difusa (ERD) foram obtidos ( $\text{BaSO}_4$  como referência) em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC 20, modelo CINTRA, numa velocidade de varredura de 10 nm/min, com a refletância sendo adquirida de 0,5 em 0,5 nm em uma largura de fenda de 2,0 mm. Os valores de absorbância foram

calculados pelo logaritmo do inverso da refletância [ $\log(1/R)$ ]. A energia de band-gap ( $E_g$ ) foi calculada considerando a relação  $E_g = 1240/\lambda$  [36].

## 2.6 Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da fotodegradação de uma solução de fenol em um fotorreator anular de bancada, como mostrado na Fig. 1. O sistema foi constituído de uma lâmpada a vapor de mercúrio com potência de 125 W (HQL, Osram), sem o bulbo protetor. A lâmpada foi inserida em um cilindro de vidro Pyrex (40,0 cm de comprimento e 4,0 cm de diâmetro interno), o qual permitiu a passagem da radiação com comprimentos de ondas superiores a 300 nm (filtro de corte para  $\lambda > 300$  nm). Este foi introduzido em outro cilindro de vidro (7 cm de diâmetro, 60 cm de altura e capacidade total de 1000 mL). Neste cilindro foram adicionados 300 mL de uma solução de fenol de 50 mg/L, pH inicial (natural) da solução de 5,2 e 300 mg de fotocatalisador, sendo estas as condições utilizadas em todos os experimentos fotocatalíticos.



**Fig. 1.** Esquema ilustrativo do fotorreator anular de bancada.

A suspensão foi agitada magneticamente durante 60 min para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção; em seguida, foi exposta à radiação UV-Vis. Para evitar aquecimento excessivo causado pela lâmpada, o reator contendo a amostra foi recirculado por um fluxo de água mantendo-se a temperatura de  $30 \pm 2$  °C. Três mililitros da solução de reação foram removidos através de uma seringa a cada 60 min durante 300 min e filtrada através de uma membrana de 0,45 µm (Millipore) para acompanhar a concentração de fenol remanescente e quantificar a mineralização por carbono orgânico total (COT).

Os monitoramentos das concentrações remanescentes de fenol foram realizados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando o equipamento 1260 Infinity (Agilent Technologies) com detector de arranjo linear de fotodiodos (CLAE-DAD) em 270 nm, modo isocrático, coluna fase reversa Zorbax Eclipse Plus<sup>®</sup> C<sub>18</sub> (4,6 x 150 mm, 5,0 µm), volume injetado de 10 µL, temperatura da coluna 30 °C e o fluxo da fase móvel metanol:água (55:45, v/v) de 1,0 mL/min.

A avaliação da mineralização de fenol foi quantificada pelas análises de carbono orgânico total (COT) remanescente, empregando o analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-5000A.

A fotólise foi avaliada utilizando 300 mL de solução de fenol (50 mg/L) sob radiação UV-Vis, sem a presença do catalisador. Para os ensaios de adsorção, 300 mg de amostra foram adicionados a 300 mL de solução de fenol (50 mg/L), sem irradiação por UV-Vis. A fotólise e os estudos de adsorção também foram executados por 300 min e 3 mL foram removidos em intervalos de 60 min para a quantificação de fenol. Todos os estudos foram realizados em triplicatas.

## 2.7 Ensaio de reutilização

Os ensaios de reutilização foram realizados utilizando o mesmo compósito em vários ciclos de degradação de uma solução de fenol. Foram realizados testes fotocatalíticos sob radiação UV-Vis durante 300 min correspondente ao experimento. A concentração inicial e o volume da solução de fenol foram os mesmos utilizados no primeiro teste fotocatalítico. Foram realizados cinco ciclos de reutilização no total, com troca da solução de fenol a cada 300 min. As nanopartículas dos fotocatalisadores antes de cada ciclo de reutilização eram recuperadas por filtração, lavadas com água deionizada e, em seguida, secas em estufa a 100 °C.

Foram realizadas análises de caracterização através das técnicas de difração de raios-X e espectrometria de infravermelho antes e após os cinco ciclos de fotodegradação da solução de fenol, de modo a verificar a estabilidade dos compósitos fotocatalisadores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização estrutural do fotocatalisador

##### 3.1.1 Composição química e análise textural

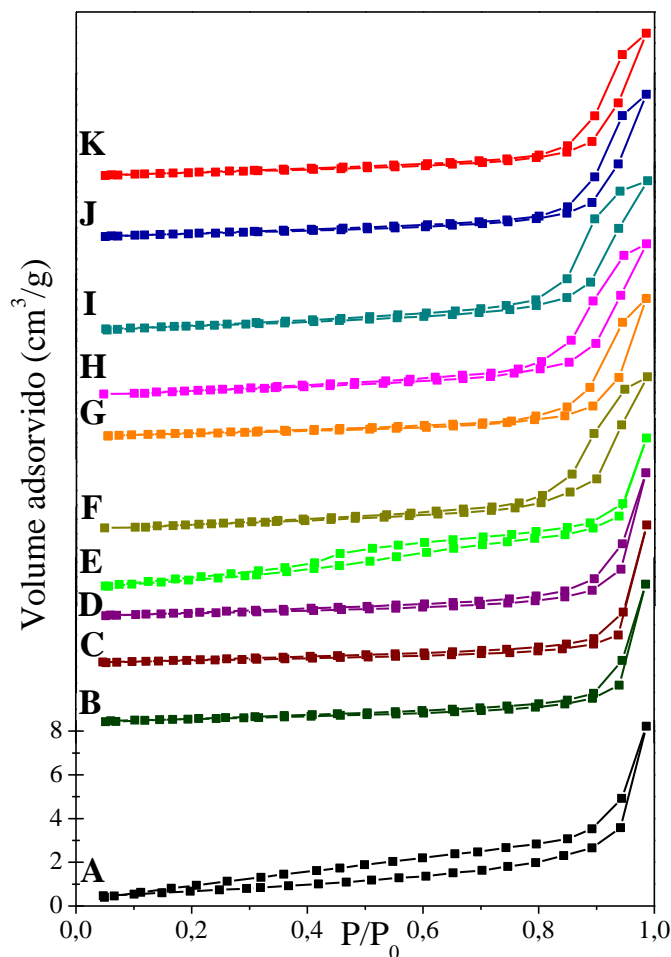
As análises químicas dos constituintes metálicos dos compósitos foram determinadas por ICP-MS e estão resumidas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química final, energia de band-gap ( $E_g$ ) e análises texturais dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Mg:Al:Ti	$Mg^{2+}/Al^{3+}$	Proporção metálica (%)	$E_g$ (eV)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume dos poros ( $cm^3/g$ )
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	3,20	48,4	0,0178
TiO <sub>2</sub> -Ag(2)	-	-	1,96	3,05	46,3	0,0161
TiO <sub>2</sub> -Cu(2)	-	-	1,97	3,09	46,6	0,0165
TiO <sub>2</sub> -Ni(2)	-	-	1,98	3,10	45,5	0,0158
HT	1,98:1,00:0	1,98	-	-	56,3	0,0292
HTC	1,94:1,00:0	1,94	-	-	160,1	0,0428
HTC/TiO <sub>2</sub>	1,95:1:1,06	1,95	-	3,12	100,5	0,0372
HT/TiO <sub>2</sub> -Ag(2)	1,96:1:1,07	1,96	1,94	-	53,6	0,0208
HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2)	1,96:1:1,07	1,96	1,94	3,04	99,1	0,0341
HTC/TiO <sub>2</sub> -Cu(2)	1,96:1:1,07	1,96	1,93	3,07	99,5	0,0346
HTC/TiO <sub>2</sub> -Ni(2)	1,96:1:1,07	1,96	1,94	3,09	98,8	0,0310

A proporção molar obtida entre Mg:Al:Ti se aproxima da proporção das soluções precursoras de 2:1:1. Embora a razão molar  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  seja constante e igual a 2, observou-se uma pequena redução na composição química final devido a uma incorporação incompleta dos cátions na formação da estrutura da hidrotalcita. Resultados semelhantes podem ser observados na literatura na qual os autores atribuem este fenômeno à precipitação preferencial dos cátions como hidróxido ou uma incompleta incorporação dos cátions dentro das lamelas [35,37]. A proporção das partículas metálicas impregnando o TiO<sub>2</sub> manteve-se constante (Tabela 1).

As isoteramas de adsorção-dessorção do N<sub>2</sub> para os fotocatalisadores estão reportadas na Fig. 2, e a área superficial (BET) e o volume dos poros obtido destas isoteramas estão listadas na Tabela 1.



**Fig. 2.** Isoteramas de adsorção-dessorção do N<sub>2</sub> dos fotocatalisadores: TiO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (B), TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (C), TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (D), HT (E), HTC (F), HT/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (G), HTC/TiO<sub>2</sub> (H), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (I), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (J), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (K).

A impregnação da superfície do TiO<sub>2</sub> com partículas metálicas resultou em uma diminuição na área superficial e no volume dos poros devido ao bloqueio de parte destes poros pelo metal [1,34]. A maior área superficial foi encontrada para a HTC, e a

menor para o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-X}(2)$  ( $X = \text{Ag}, \text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$ ), em concordância com os valores tabelados reportados na literatura [1,30,38].

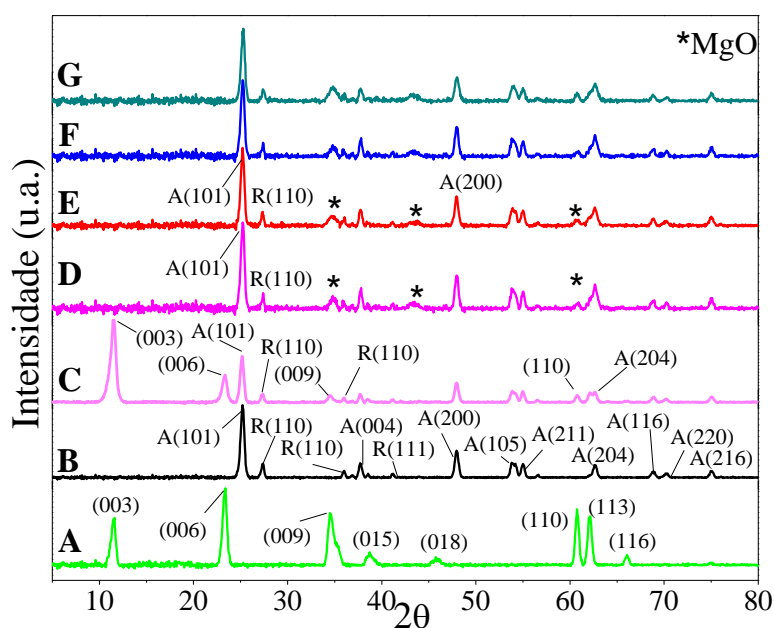
Os compósitos  $\text{HTC/TiO}_2\text{-X}(2)$  ( $X = \text{Ag}, \text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$ ) apresentaram uma área de superfície específica maior do que o  $\text{TiO}_2$  puro, devido à presença da hidrotalcita calcinada (HTC). O menor valor encontrado para a área superficial do compósito  $\text{HTC/TiO}_2\text{-X}(2)$  ( $X = \text{Ag}, \text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$ ), e em relação à HTC, foi por causa do bloqueio da superfície da hidrotalcita pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Isto também foi evidenciado em outro estudo com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [39].

### 3.1.2 Difração de raios-X

A Fig. 3 ilustra os espectros de DRX dos materiais preparados pelo método de coprecipitação em pH variável. A hidrotalcita (HT) (Fig. 3A) apresenta picos de difração com distâncias interplanares de 7,65 Å (003), 3,79 Å (006), 2,59 Å (009), 2,32 Å (015), 1,90 Å (018), 1,52 Å (110), 1,49 Å (113) e 1,41 Å (116)) semelhantes aos descritos na literatura [32,40,41]. Os picos de difração em  $2\theta$  referentes aos planos (003) e (006) são picos basais que confirmam o fato do sólido obtido ter uma estrutura em camada dupla, com alto grau de cristalinidade, correspondente ao material tipo hidrotalcita (JCPDS #22-0700) [41]. Os picos referentes ao  $\text{TiO}_2$  (Fig. 3B) foram denominados por A(hkl) (anatásio) e R(hkl) (rutilo), consistindo de uma mistura de fases semelhantes aos padrões cristalográficos relatados na literatura [5,42,43].

O compósito  $\text{HT/TiO}_2$  apresentou os picos de difração em  $2\theta$  referentes a HT nos planos (003), (006), (009), (110) e (113) e também picos de difração para o  $\text{TiO}_2$  (Fig. 3C). No entanto, ocorreu uma diminuição na intensidade dos picos de reflexão da hidrotalcita causada pela deposição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [20,21].

A hidrotalcita calcinada (HTC) (Fig. 3D-G) apresentou picos referentes à formação da fase periclásio tipo MgO (Mg(Al)O) indicados pelo símbolo asterisco (\*) [25,44–46]. Miyata relatou que na calcinação do HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a menos de 700 °C, os átomos de Al<sup>3+</sup> presentes na estrutura da hidrotalcita permanecem dentro do MgO formado, resultando em um produto sólido de óxido misto [47].



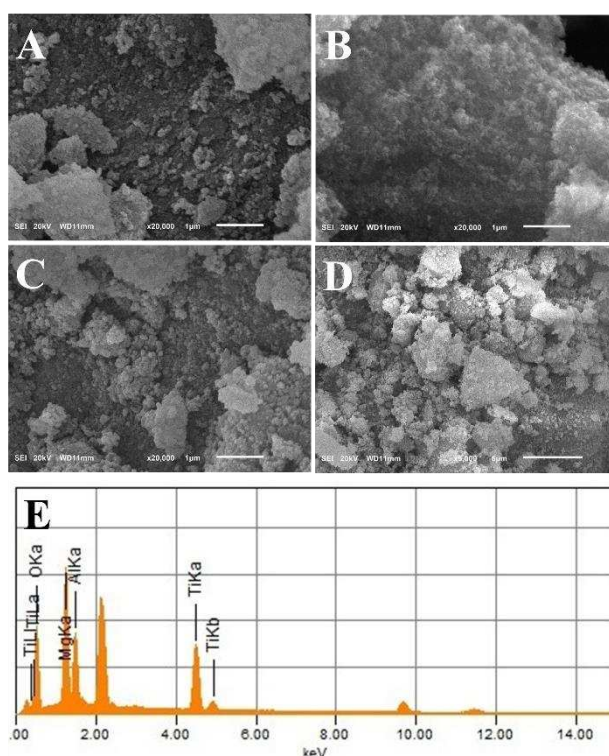
**Fig. 3.** Espectros de difração de raios-X das amostras: HT (A), TiO<sub>2</sub> (B), HT/TiO<sub>2</sub> (C), HTC/TiO<sub>2</sub> (D), HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (E), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) (F) e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2) (G).

Nos compósitos calcinados de HTC/TiO<sub>2</sub> com TiO<sub>2</sub> impregnado com partículas metálicas de Ag, Cu ou Ni (Fig 2E–G), não foram identificados picos de reflexão para estes metais, devido à baixa porcentagem depositada sobre o TiO<sub>2</sub> (2%, m/m) [48,49]. De acordo com os estudos de Zhu *et al.* [50], há um limite de detecção de 5% em peso de metais impregnando o TiO<sub>2</sub> para serem detectados pela técnica de DRX. Além disto, também podemos considerar o pequeno tamanho destas partículas metálicas na superfície do TiO<sub>2</sub> e que estão suportadas na hidrotalcita, não sendo possível, desta

forma, a detecção por esta técnica. Os difratogramas dos  $\text{TiO}_2$  impregnado com os metais Ag, Cu ou Ni não foram mostrados por serem similares ao  $\text{TiO}_2$ .

### 3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises das micrografias indicam que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estão aleatoriamente distribuídas na superfície da hidrotalcita (Fig. 4A) para formar o compósito HT/ $\text{TiO}_2$  (Fig. 4B) [21,51].



**Fig. 4.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras: HT (A), HT/ $\text{TiO}_2$  (B) e HTC/ $\text{TiO}_2$ -Ag(2) (C) (x20.000) e (D) (x5.000). Espectro de energia dispersiva para HTC/ $\text{TiO}_2$ -Ag(2) (E).

A calcinação provoca um colapso na estrutura lamelar da hidrotalcita e como resultado uma solução sólida de óxidos mistos com algumas partículas grandes é formada, provavelmente atribuída à agregação que ocorre durante a etapa de calcinação (Fig. 4C-D) [33]. No entanto, não foi possível observar uma diferença significativa na

superfície dos compósitos analisados devido à impregnação com diferentes metais sobre o  $\text{TiO}_2$ .

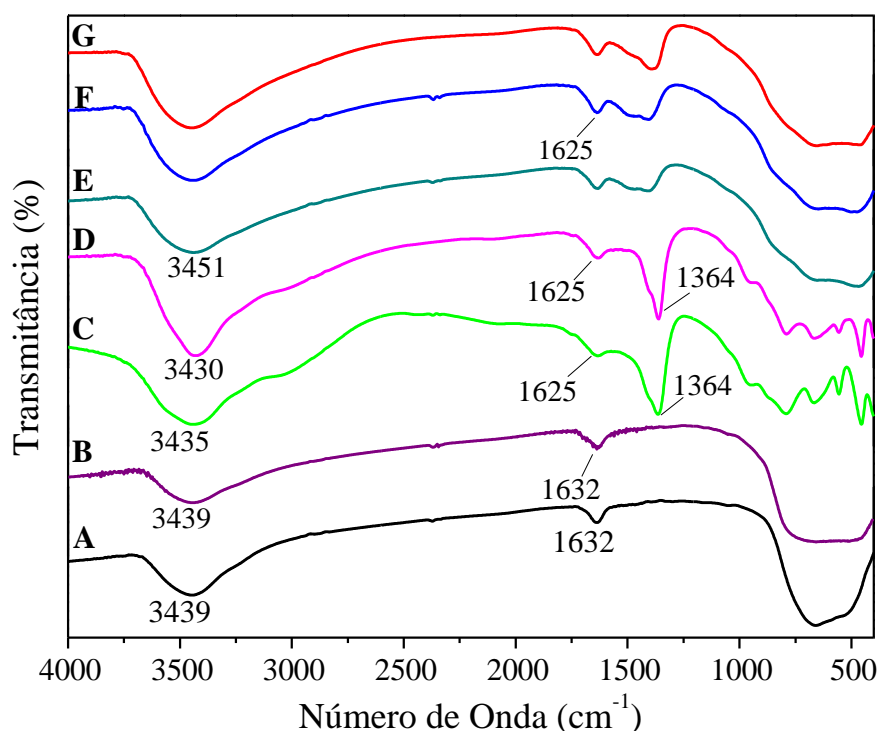
De acordo com os resultados de EDS pode-se confirmar uma perfeita correspondência na composição percentual atômica dos cátions no compósito de HTC/ $\text{TiO}_2$ -Ag(2), sendo de 17,78% Mg, 9,00% Al, 9,22% Ti, o que corresponde a uma relação molar de 1,97:1:1,02 (Fig. 3D). A relação molar determinada por EDS está de acordo com a proporção de 2:1:1 (Mg:Al:Ti) utilizada no preparo dos compósitos. Esta relação molar também foi confirmada pela técnica de ICP-MS (Tabela 1). Novamente, não foi possível detectar a presença dos metais Ag, Cu ou Ni devido à baixa concentração destes.

#### 3.1.4 Análise de espectroscopia de infravermelho

A Fig. 5A apresenta o espectro de infravermelho para o  $\text{TiO}_2$  com bandas de absorção na região de baixa frequência, 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionados com o modo de vibração Ti-O resultante da estrutura de ligações Ti-O-Ti [52]. A banda de absorção em 1632  $\text{cm}^{-1}$ , devido à presença de flexão de vibração da ligação O-H, devido à reabsorção da água da atmosfera pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Ti-OH) [53]. A banda de absorção em 3439  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O-H ( $\nu$  O-H). Após a impregnação com Ag (Fig. 5B), ocorreu uma diminuição da intensidade da banda na região de baixa frequência, 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente devido a formação da ligação Ag- $\text{TiO}_2$  [54]. Os espectros com Cu e Ni foram omitidos, pois não apresentaram diferenças significativas em relação ao  $\text{TiO}_2$ -Ag.

O espectro obtido para HT (Fig. 5C) apresentou uma banda larga de absorção em aproximadamente 3435  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento vibracional dos grupos O-H das camadas dos hidróxidos de metal e também das moléculas de água na região interlamelar [52]. Uma banda fraca por volta de 1625  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem devido ao modo de

flexão das moléculas de água presentes na hidrotalcita não-calcinada. A banda de absorção em torno de  $1364\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento simétrico dos íons carbonato interlamelar. Além disto, as bandas de absorção abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes a outros modos de espécies de carbonatos e à vibração do metal-oxigênio e metal-oxigênio-metal presente na camada tipo brucita [55].



**Fig. 5.** Espectros de infravermelho para as amostras:  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{TiO}_2\text{-Ag}(2)$  (B), HT (C),  $\text{HT/TiO}_2$  (D),  $\text{HTC/TiO}_2\text{-Ni}(2)$  (E),  $\text{HTC/TiO}_2\text{-Cu}(2)$  (F) e  $\text{HTC/TiO}_2\text{-Ag}(2)$  (G).

Os compósitos calcinados de  $\text{HTC/TiO}_2\text{-X}(2)$  ( $X = \text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$ ) apresentaram uma diminuição nas bandas referentes às hidroxilas ( $3439 - 3451\text{ cm}^{-1}$ ) e aos carbonatos ( $1364\text{ cm}^{-1}$ ), indicando perda de água e  $\text{CO}_2$ , como esperado. Não houve diferenças significativas entre os espectros dos compósitos devido à variação dos metais  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$  (Fig. 5E-G).

### 3.1.5 Determinação dos valores de band-gap

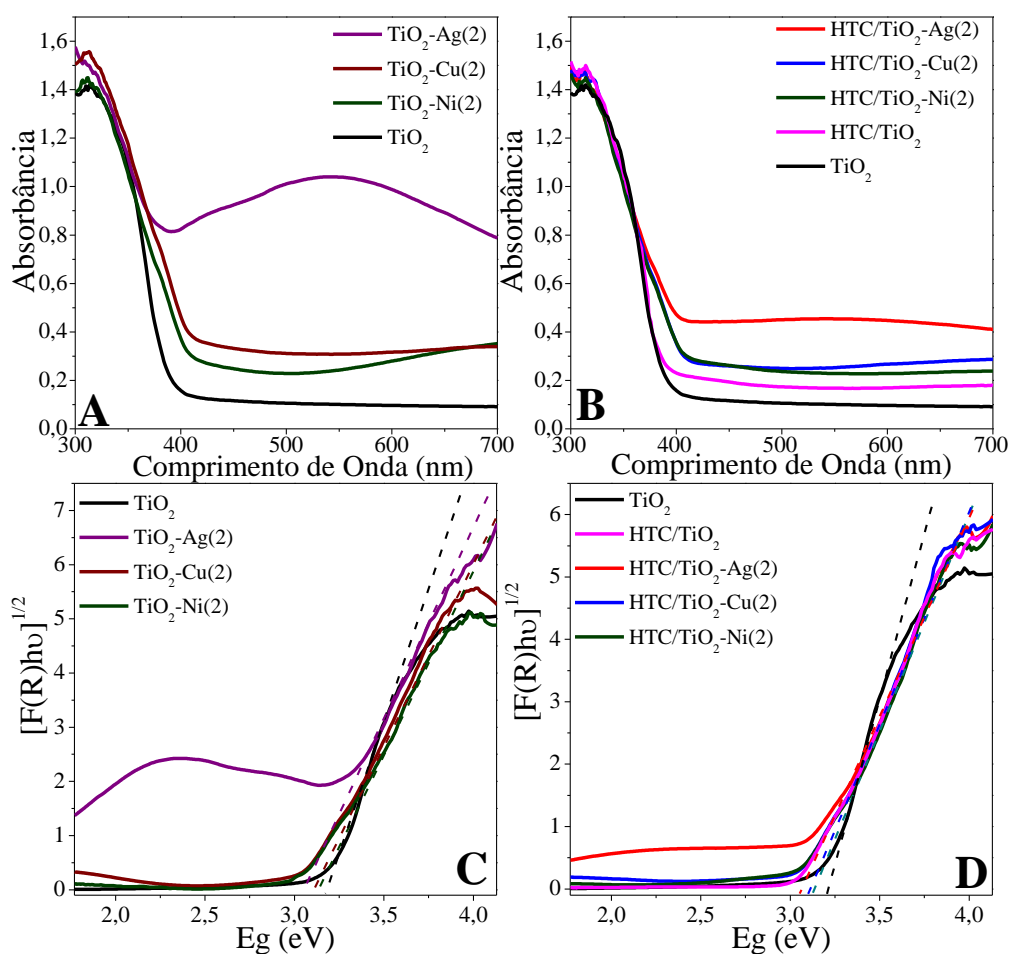
O espectro de absorbância obtido pela refletância difusa UV-Vis (Fig. 6A) mostra uma banda de absorção para o TiO<sub>2</sub> na região de alta frequência ( $\lambda > 387,5$  nm) similar a Li. *et al.* [56]. A impregnação de partículas de metal sobre o TiO<sub>2</sub> deslocou o máximo de absorção do TiO<sub>2</sub> para região do visível [1]. Isto pode ser atribuído à ressonância plasmônica de superfície (SPR) dos elétrons confinados nas nanopartículas metálicas [9–12]. Esse fenômeno permaneceu após o preparo dos compósitos HTC/TiO<sub>2</sub>-X (X = Ag, Cu ou Ni) (Fig. 6B).

A energia de band-gap ( $E_g$ ) foi calculada por meio da extrapolação da região linear para o eixo das abscissas utilizando a relação de Tauc, plotando  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  ( $E_g$ ), considerando em todos os casos as transições diretas (Fig. 6C-D) [8]. Foi utilizada a equação de Kubelka-Munk, onde R é a reflectância, expressa na Eq. (1) [30],

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

Os resultados mostraram que a presença das partículas metálicas na superfície do TiO<sub>2</sub> diminui a sua energia de band-gap de 3,2 eV para 3,05 eV (TiO<sub>2</sub>-Ag(2)), 3,09 eV (TiO<sub>2</sub>-Cu(2)) e 3,10 eV (TiO<sub>2</sub>-Ni(2)) (Fig. 4C) [1,34,56]. Isso foi atribuído à absorção de nanopartículas metálicas na região visível devido ao efeito de RPS das nanopartículas de Ag, Cu ou Ni impregnando o TiO<sub>2</sub> resultando na redução da energia de band-gap (Tabela 1) [9–12,19]. Portanto, é possível realizar a excitação eletrônica com radiações em comprimentos de ondas maiores (região do visível), ou seja, menos energética, resultando na diminuição da energia do band-gap (Tabela 1) [57]. Logo, uma menor energia é requerida para a atividade fotocatalítica [19]. Os compósitos calcinados mantiveram os valores de band-gap na mesma região (Fig. 6D), com valores de band-gap em 3,04, 3,07 e 3,09 eV para HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2),

HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2), respectivamente. A diminuição no valor de band-gap ocorreu devido à interação eletrônica entre os orbitais moleculares dos constituintes presentes no composto, isto é, o metal, o dióxido de titânio e o suporte HTC, formando um novo orbital molecular e, com isso, reduzindo a diferença entre a banda de valência/banda condução [19,51]. Fenômeno similar foi observado em outros compostos fotocatalisadores [15,19,33,58].



**Fig. 6.** Espectro absorção UV-Vis (A) e (B), determinação dos valores de band-gap (C) e (D) para os fotocatalisadores.

## 3.2. Atividade fotocatalítica

### 3.2.1 Limite de detecção e quantificação para o fenol

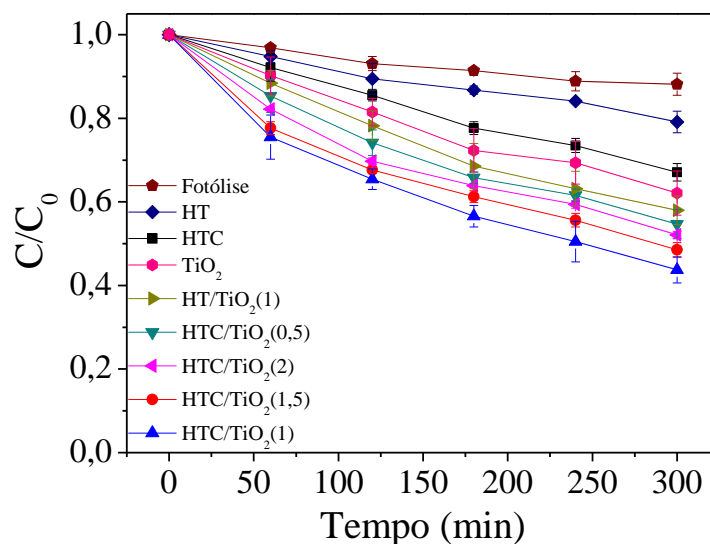
Antes da avaliação da atividade fotocatalítica foram realizados estudos para avaliar os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) nas condições cromatográficas estabelecidas. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos empregando-se o método baseado em parâmetros de curva analítica. Uma das maneiras de calcular o LD é pela razão entre os coeficientes linear e angular da curva analítica multiplicada por 3,3 [59]. Observou-se então que a quantidade mínima detectável para o fenol foi de 0,0364  $\mu\text{g/mL}$ . Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, mas multiplicado-se por 10 [59]. Verificou-se o LQ encontrado para o fenol foi de 0,1103  $\mu\text{g/mL}$ .

### 3.2.2 Avaliação da quantidade de $\text{TiO}_2$ suportada na hidrotalcita

A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  pode ser significativamente afetada pela quantidade de suas nanopartículas suportadas na hidrotalcita; portanto a relação HTC: $\text{TiO}_2$  deve ser otimizada. Como mostra a Fig. 7, depois de um período de 300 min, a eficiência da remoção de fenol pelo catalisador HTC/ $\text{TiO}_2(1)$  exibiu um grau mais elevado de atividade fotocatalítica ao se comparar com a HTC e os demais catalisadores com diferentes quantidades de  $\text{TiO}_2$ , HTC/ $\text{TiO}_2(0,5)$ ; HTC/ $\text{TiO}_2(1,5)$  e HTC/ $\text{TiO}_2(2)$ .

O  $\text{TiO}_2$  suportado na hidrotalcita gera mais pares elétrons-lacuna pela radiação de luz sobre os catalisadores, assegurando um aumento da taxa de fotodegradação [16]. Os grupos OH da superfície da hidrotalcita estão disponíveis para a  $\text{TiO}_2$  na geração de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) [16,19]. O excesso de  $\text{TiO}_2$  provavelmente não está entrando em contato com os grupos OH e, assim, não está contribuindo para a geração de radical hidroxila [19]. Quantidades de  $\text{TiO}_2$  mais elevadas dispersas pelo catalisador, acima do limite ideal, podem estar bloqueando a passagem de luz. Logo, um aumento adicional

na proporção de  $\text{TiO}_2$  não terá qualquer efeito adicional sobre a taxa de fotodegradação [21,60].

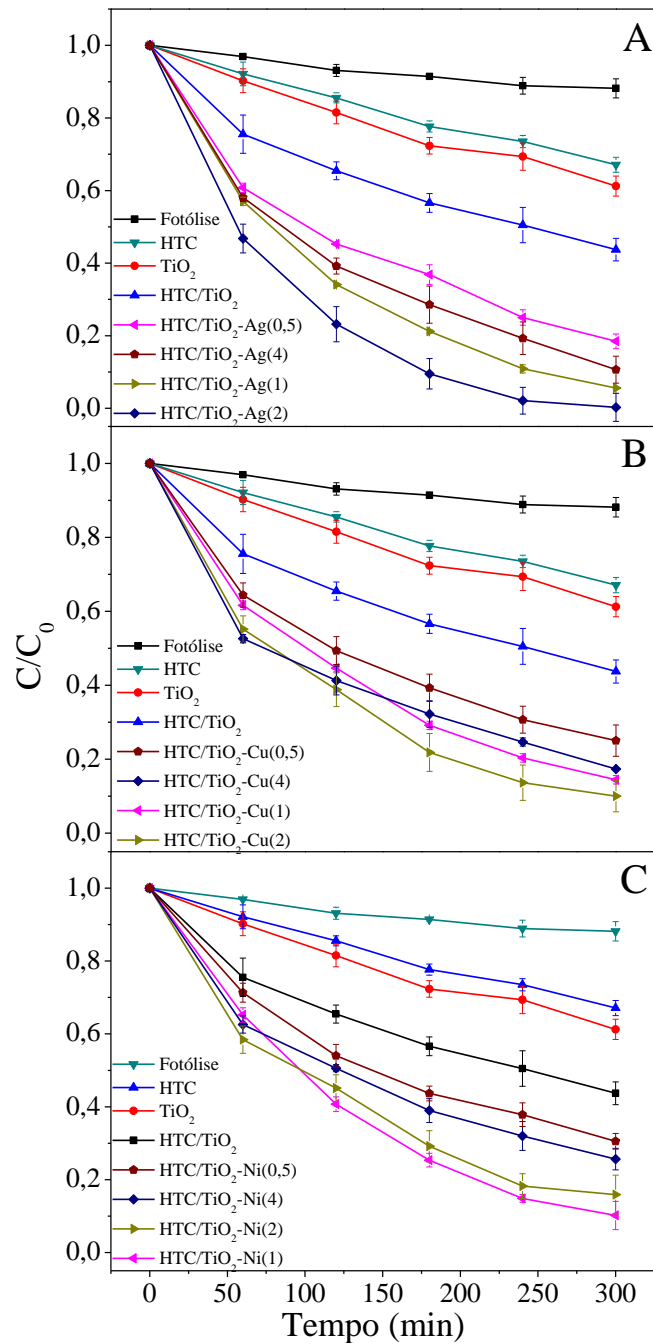


**Fig. 7.** Atividade fotocatalítica dos compostos calcinados com diferentes quantidades de  $\text{TiO}_2$  suportado na hidrotalcita. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg.

Para os estudos posteriores, foi omitida a numeração entre parênteses relacionada à melhor proporção de  $\text{TiO}_2$  avaliado por este estudo. Desta forma, HTC/ $\text{TiO}_2$ (1) foi denominado apenas por HTC/ $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.3 Avaliação da proporção de metal Ag, Cu ou Ni impregnando o $\text{TiO}_2$ no composto fotocatalisador

Após a avaliação da melhor proporção de  $\text{TiO}_2$  foram investigadas as proporções das diferentes partículas metálicas Ag, Cu ou Ni impregnando as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e suportadas na hidrotalcita (Fig. 8).



**Fig. 8.** Avaliação do efeito da impregnação com diferentes proporções de nanopartículas metálicas Ag (A), Cu (B) e Ni (C) nos compostos fotocatalisadores. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg.

Os resultados referentes aos ensaios com os compostos  $HTC/TiO_2-Ag(Y)$  ( $Y = 0,5, 1, 2$  e  $4\%$ ) são apresentados na Fig. 8A. O aumento na proporção de Ag de 0,5 até 2% (m/m) diminuiu o valor de  $C/C_0$  de 0,1831 para 0,0029, indicando que ~100% de

fenol foi removido pelo compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) em 300 min. Contudo, na proporção de 4%, houve uma diminuição na atividade fotocatalítica para 89%.

De acordo com a Fig. 8B, pode-se observar a influência do Cu. À medida que se aumentava o teor de Cu (0,5 até 2%, m/m), o valor de  $C/C_0$  diminuía de 0,2501 até 0,0097, indicando que quase 90% de fenol foi removido pelo compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) em 300 min. Contudo, quando o teor de Cu aumentou para 4%, a remoção decaiu para 83%.

Os resultados da impregnação do TiO<sub>2</sub> com as partículas de Ni são mostrados na Fig. 8C. O aumento na proporção de Ni de 0,5 a 1% diminuiu o valor de  $C/C_0$  de 0,3052 para 0,1017, respectivamente. Isto indica que ao aumentar-se o teor de Ni, aumenta-se a atividade fotocatalítica, na qual se obteve, para a quantidade de 1%, uma degradação de cerca de 90% de fenol. Porém, quando se aumentou a quantidade de Ni para 2% e 4%, a remoção de fenol diminuiu para 84% e 75%, respectivamente.

Portanto, o aumento no teor de nanopartículas de Ag, Cu ou Ni, além do ideal, pode provocar o bloqueio da luz que atinge a superfície do TiO<sub>2</sub>, e, desta forma, diminuir a eficiência de geração de radical hidroxila [34].

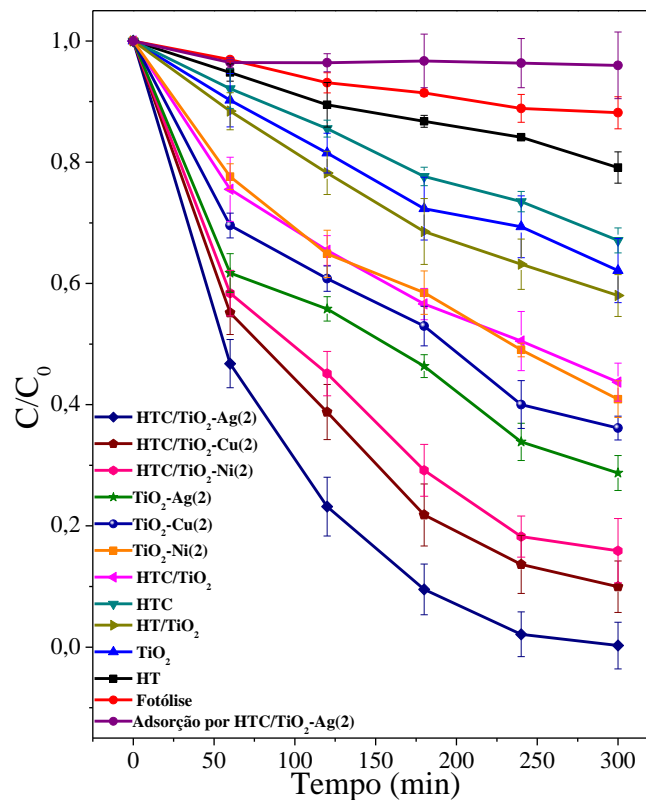
A melhor eficiência fotocatalítica foi obtida pelo compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) com valor de  $C/C_0$  igual a 0,00273, ou seja, uma remoção de fenol ~100%. O metal Ag na proporção de 2% (m/m) apresentou uma alta atividade fotocatalítica na degradação de fenol a partir de 240 min com 98%, chegando a ~100% em 300 min. Esta eficiência obtida foi superior à impregnação do TiO<sub>2</sub> com os outros metais (Cu e Ni) e a todas as proporções de metal avaliadas. Portanto, a concentração de metal igual a 2% (m/m) foi selecionada para estudos posteriores.

### 3.2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica dos compósitos HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2)

Para fins comparativos, está apresentada na Fig. 9 a avaliação dos compósitos contendo 2% (m/m) de metal impregnando o TiO<sub>2</sub>.

A remoção de fenol por fotólise ou adsorção foi pouco expressiva, ou seja, cerca de 12% e 4%, respectivamente. Observa-se que o equilíbrio de adsorção-desorção de fenol pelo catalizador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) ocorre a partir de 60 min. O pH inicial da solução de fenol na presença da hidrotalcita calcinada (HTC) ou dos compósitos calcinados de HTC/TiO<sub>2</sub>-X(2) (onde X = Ag, Cu ou Ni) aumentou de 5,2 para aproximadamente 9,5 após 30 min e gradualmente até aproximadamente 10,5. Este comportamento deve-se à reconstrução lamelar da estrutura da hidrotalcita [24,25], confirmado pelas análises de DRX do compósito reutilizado (Fig. 14B) por meio dos picos (003) e (006) [32,61]. A preferência para a intercalação das moléculas de fenol da solução pela HTC é reduzida, principalmente devido à presença de CO<sub>2</sub> na solução de reação. O contato da solução de reação com ar do ambiente promove a sua contaminação com CO<sub>2</sub>, principalmente sob condições básicas [25]. Desta forma, há preferência do HTC para reconstrução com o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, reduzindo a possibilidade de intercalação com as moléculas de fenol. No espectro de IV do compósito de HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2), após adsorção (Fig. 15A), pode-se observar a presença do pico em 1365 cm<sup>-1</sup> que é atribuído ao CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Além disto, o anel benzil em pH 10,5 é hidrofóbico e volumoso e, assim, não poderia proporcionar qualquer interação eletrostática com as camadas de hidróxidos presentes na hidrotalcita, bem como apresenta uma fraca afinidade pelo ânion fenolato [25]. No entanto, o fenol adsorvido é provavelmente situado apenas na superfície do material, não sendo intercalado entre as camadas da HTC [25].

De acordo com a Fig. 9, o compósito calcinado HTC/TiO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho para fotodegradação de fenol com aproximadamente 56%, quando comparado aos materiais utilizados de forma isolada, ou seja, TiO<sub>2</sub> e HTC com 38% e 33%, respectivamente. O óxido misto formado na hidrotalcita calcinada (HTC) demonstrou sua eficiência como material semiconductor [31], também evidenciado em outro estudo [30]. Contudo, fica evidente que existe um sinergismo entre os materiais que compõem o compósito de HTC/TiO<sub>2</sub> devido ao aumento na eficiência fotocatalítica em comparação aos materiais utilizados isoladamente, TiO<sub>2</sub> e HTC. Este comportamento também foi observado em outros estudos [14,15].



**Fig. 9.** Atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg.

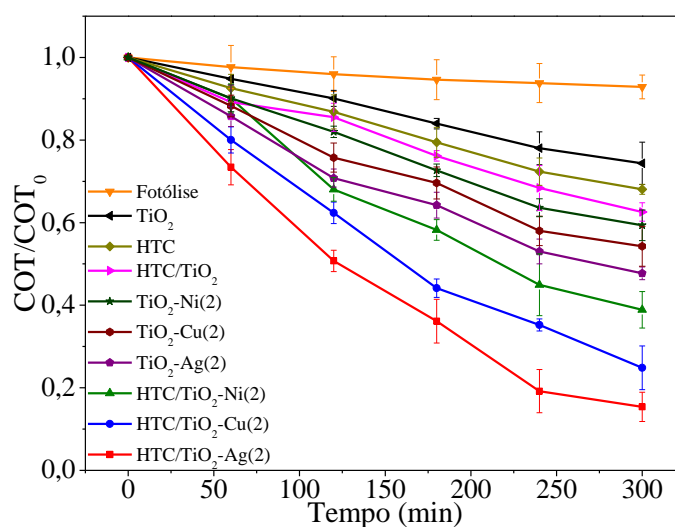
Os grupos OH, que constituem a estrutura da hidrotalcita em contato com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, na presença de radiação UV-Vis, podem contribuir para uma maior geração de radicais  $\bullet$ OH, aumentando a eficiência fotocatalítica [16]. Além disto, o uso das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> suportado na hidrotalcita calcinada (HTC) também aumenta a sua eficiência fotocatalítica pois há formação de um compósito com maior área superficial e volume de poros (Tabela 1), ocasionando maior exposição de TiO<sub>2</sub> à radiação UV-Vis [17]. Isto pode ser evidenciado ao se comparar a remoção de fenol entre os compósitos calcinados (HTC/TiO<sub>2</sub> e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2)) *versus* não-calcinados (HT/TiO<sub>2</sub> e HT/TiO<sub>2</sub>-Ag(2)), no qual há um maior rendimento fotocatalítico, ou seja, maior remoção de fenol entre os fotocatalisadores calcinados.

O comportamento do metal impregnando a superfície do TiO<sub>2</sub> também foi avaliado em relação ao TiO<sub>2</sub> puro (Fig. 9). O metal que exerceu maior remoção de fenol foi a prata (TiO<sub>2</sub>-Ag(2)), seguida pelo cobre (TiO<sub>2</sub>-Cu(2)) e níquel (TiO<sub>2</sub>-Ni(2)), com 70%, 64% e 59%, respectivamente.

Comparando a eficiência obtida na fotodegradação de fenol variando o metal (Ag, Cu ou Ni) impregnando o TiO<sub>2</sub>, com os valores de eletronegatividade e afinidade eletrônica, verifica-se que a prata apresenta os maiores valores (1,93 e 125,6 kJ/mol) seguida pelo cobre (1,90 e 118,4 kJ/mol) e pelo níquel (1,91 e 112 kJ/mol) [1]. Portanto, as nanopartículas metálicas de Ag, quando comparadas ao Cu e Ni, possibilitam uma maior transferência de carga eletrônica a partir do titânio, favorecendo a formação de uma maior quantidade de radical  $\bullet$ OH [1,10,62]. Além disto, a Ag impregnando a superfície do titânio mantém seu estado metálico e sua alta afinidade eletrônica. No caso do Cu e Ni ocorre maior tendência a oxidação durante a reação de fotodegradação, o que reduz a sua capacidade de atrair eficientemente os elétrons [1].

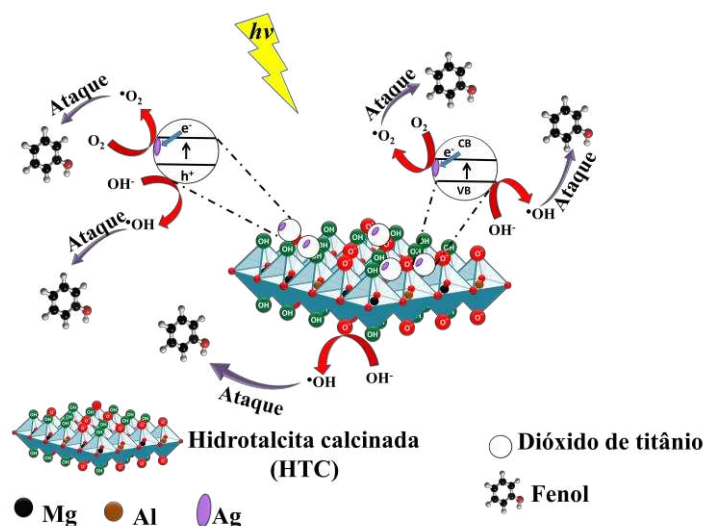
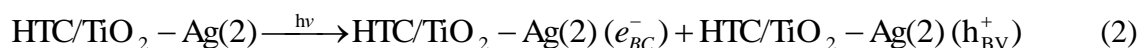
Em relação às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  modificadas com metais pode-se observar que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-X}(2)$  ( $X = \text{Ag}, \text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$ ), quando suportado na hidrotalcita calcinada, apresentou um aumento na eficiência fotocatalítica para a degradação da solução de fenol. Os compósitos apresentaram a seguinte ordem para fotodegradação de fenol: 84% ( $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Ni}(2)$ ), 91% ( $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Cu}(2)$ ) e  $\sim 100\%$  ( $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Ag}(2)$ ), respectivamente. Verifica-se que a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  foi maior com a impregnação metálica aliada aos benefícios do suporte hidrotalcita calcinada.

O grau de mineralização de fenol foi confirmado pelas análises de carbono orgânico total (COT), e elas estão apresentadas na Fig. 10. O catalisador  $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Ag}(2)$ , que produziu maior remoção de fenol (Fig. 9), também resultou na maior redução de COT, atingindo cerca de 85%, após 300 min.



**Fig. 10.** Análises de carbônio orgânico total (COT) da solução de fenol em função do tempo durante a fotodegradação. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L e dose do catalisador 300 mg.

O processo de fotodegradação e as possíveis vias de fotodegradação de fenol estão ilustrados na Fig. 11. Quando um fóton ( $h\nu$ ) com energia igual ou superior à energia de band-gap atinge o composto, um elétron na banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), levando a geração simultânea de uma lacuna na banda de valência ( $h^+$ ) e um excesso de elétrons na banda de condução ( $e^-$ ) de acordo com a Eq. (2) [5,8,19].



**Fig. 11.** Ilustração esquemática do fotocatalisador  $\text{HTC/TiO}_2\text{-Ag}(2)$  e a formação de radicais hidroxila em sua superfície.

Os elétrons foto gerados na BC do  $\text{TiO}_2$  podem migrar para a partícula de metal impregnando sua interface resultando em um aumento na atividade fotocatalítica [8]. As lacunas foto geradas pelo  $\text{HTC/TiO}_2\text{-Ag}(2)$  podem reagir com os íons  $\text{OH}^-$  (Eq. (3)) e também com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Eq. (4)) para geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) [58]





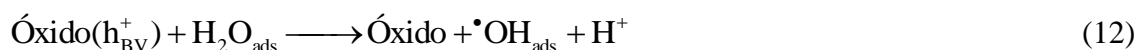
A combinação dos radicais hidroxila e as lacunas fotogeradas apresentam o potencial oxidativo capaz de degradar moléculas orgânicas (Eq. (5) e (6)).



Ânion superóxido pode ser gerado pela redução do oxigênio molecular na banda de condução (BC) (Eq. (7)), desencadeando uma série de reações radicalares que também proporcionam a geração de radicais hidroxila (Eqs. (8) – (10)) [19,26],



Os óxidos presentes nos compósitos calcinados também apresentam potencial para a fotodegradação e formação dos radicais hidroxila (Eq. (11) e (12)).



De acordo com a Eq. (13), os radicais hidroxila podem ser reduzidos pelos elétrons da banda de condução e, desta forma, promover a reconstrução da estrutura do óxido através da rehidroxilação [27].



É interessante comparar os resultados dos compósitos preparados com dados experimentais de outros fotocatalisadores. Na Tabela 2 há uma comparação de alguns trabalhos publicados. Pode-se observar que a percentagem de degradação de fenol pelo

novo catalisador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) proposto neste trabalho apresentou um desempenho satisfatório.

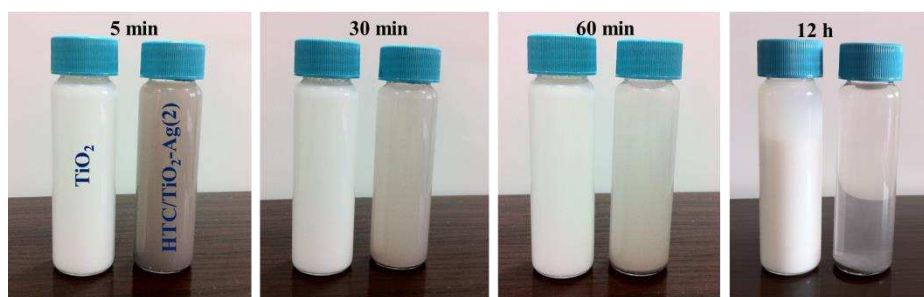
**Tabela 2.** Comparativo entre diferentes fotocatalisadores utilizados para a fotodegradação de fenol.

Fotocatalisador	Concentração inicial (mg/L)	Condição experimental	Dose	Degradação (%)	Ref
TiO <sub>2</sub> P25 (Evonik)	100	Lâmpada vapor Hg 125 W; ausência IV	1,5 g/L	19 h de irradiação: ~40	[63]
Mg-Zn-Al	40	Pen Ray Power Supply Lamp UV, 115W.	1,0 g/L	6 h de irradiação: ~70	[61]
TiO <sub>2</sub> /MgAl	50	Lâmpada fluorescência de luz negra, 8W; máximo de irradiação em 365 nm	TiO <sub>2</sub> /MgAl (calcinado) (1:1, m/m)	8 h de irradiação: 99	[16]
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> /TiO <sub>2</sub>	20	Lâmpada Xe 300 W; radiação > 400 nm	1,0 g/L	4 h de irradiação: ~96,9	[64]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag/TiO <sub>2</sub>	16,6	Lâmpada de vapor de Xe 300 W; radiação > 420 nm	1,0 g/L	6 h de irradiação: ~100	[65]
CeO <sub>2</sub> -ZnTi-LDHs	50	Pen Ray Power Supply Lamp UV.	1,0 g/L	7 h de irradiação: ~90	[66]
HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2)	50	Lâmpada vapor Hg 125 W; radiação > 300 nm	1,0 g/L	5 h de irradiação: ~100	<b>Este estudo</b>

A atividade fotocatalítica do HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) pode ser atribuída aos efeitos sinérgicos de 6 fatores: (1) HTC é um excelente dispersante e transportador para as

nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ; (2) a superfície da hidrotalcita é rica em grupos hidroxila que favorecem a geração de  $\bullet\text{OH}$  pela reação com as lacunas fotogeradas; (3) o efeito do metal, no presente estudo a prata, impregnando as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ; (4)  $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Ag}(2)$  deslocou a absorção de luz para comprimento de onda maior, assim é necessária menor energia para a atividade fotocatalítica; (5) baixa taxa de recombinação de pares elétron-lacunas com a impregnação de nanopartículas metálicas sobre o  $\text{TiO}_2$ ; e (6) menor agregação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  no suporte HTC.

Para complementar os estudos com o compósito fotocatalisador realizou-se experimentos de recuperação em comparação com o  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa P25), que é bem conhecido devido às dificuldades de separação do meio reacional [67]. Observou-se que o compósito  $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Ag}(2)$  pode ser mais facilmente separado por sedimentação em 12 h, enquanto que para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é necessário um tempo maior (Fig. 12). Portanto, o suporte hidrotalcita diminui os problemas relacionados à separação e à aglomeração das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .



**Fig. 12.** Experimento de separação por sedimentação do compósito fotocatalisador preparado de  $\text{HTC}/\text{TiO}_2\text{-Ag}(2)$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  comercial.

### 3.3 Cinética de fotodegradação de fenol

O modelo de Langmuir-Hinshelwood é comumente utilizado para descrever a cinética das reações fotocatalíticas de compostos orgânicos em soluções aquosas. Este

modelo relaciona a taxa de degradação  $r$  (mg/L min), tempo de reação  $t$  (min) e a concentração do composto orgânico  $C$  (mg/L), sendo expressa da seguinte forma (Eq.(14)) [68]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (14)$$

onde  $k_r$  é a constante de velocidade intrínseca e  $K_{ad}$  a constante de equilíbrio da adsorção.

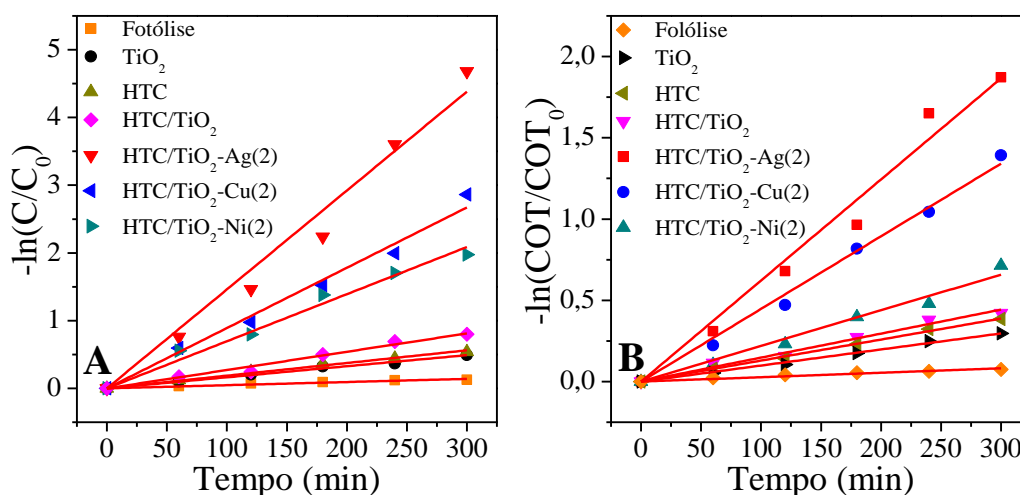
Quando a adsorção é relativamente fraca e a concentração de compostos orgânicos é baixa ( $C < 10^{-3}$  mol/L), o fator de  $K_{ad}C$  torna-se negligenciável e o modelo fica reduzido à Eq. (15), que descreve a cinética de pseudo-primeira-ordem no intervalo  $[C, C_0]$  [61,69],

$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} t \quad (15)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de fenol após o equilíbrio de adsorção-desorção no  $t = 0$  min e  $K_{app}$  é a constante de velocidade aparente ( $K_{app} = k_r K_{ad}$ ) [70]. Neste modelo a plotagem de  $-\ln (C/C_0)$  *versus* tempo ( $t$ ) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente ( $K_{app}$ ).

A Fig. 13 apresenta os resultados dos estudos de cinéticos da fotodegradação de fenol pelos fotocatalisadores que foram utilizados para determinar a constante de velocidade aparente ( $K_{app}$ ) e o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ). O tempo de meia-vida, no tempo de  $C = 0,5C_0$ , é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética pseudo-primeira-ordem (Eq. (16)) [71],

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (16)$$



**Fig. 13.** Cinética de degradação de pseudo-primeira-ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores, utilizado para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood. Fenol analisado por CLAE-DAD (A) e COT (B).

Os resultados de fotodegradação para o fenol analisado por CLAE-DAD (Fig. 13A) e mineralização por COT (Fig. 13B) ajustaram bem ao modelo de cinética de pseudo-primeira-ordem, com coeficientes de determinação,  $R^2$ , maiores que 0,98. A constante aparente, o tempo de meia-vida e o coeficiente de determinação estão resumidos na Tabela 3.

Os tempos de meia-vida de 256,76 min (fenol por CLAE-DAD) e 468,34 min (COT) foram encontrados na fotodegradação da solução de fenol pelo compósito com HTC/TiO<sub>2</sub>. Contudo, com o TiO<sub>2</sub> impregnado com partículas de metal, ocorreu um aumento na velocidade de fotodegradação. O compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) apresentou a melhor eficiência fotocatalítica, com redução no tempo de meia-vida para 47,44 min (fenol por CLAE-DAD) e 111,44 min (COT), correspondendo a um  $K_{app} = 0,01461 \text{ min}^{-1}$  (fenol por CLAE-DAD) e  $K_{app} = 0,00622 \text{ min}^{-1}$  (COT). Portanto, o

compósito fotocatalisador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) mostrou um desempenho cinético satisfatório com potencial para eliminar os compostos fenólicos em um meio aquoso.

**Tabela 3.** Constante aparente ( $K_{app}$ ), tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação de fenol de acordo com as análises via CLAE-DAD e COT.

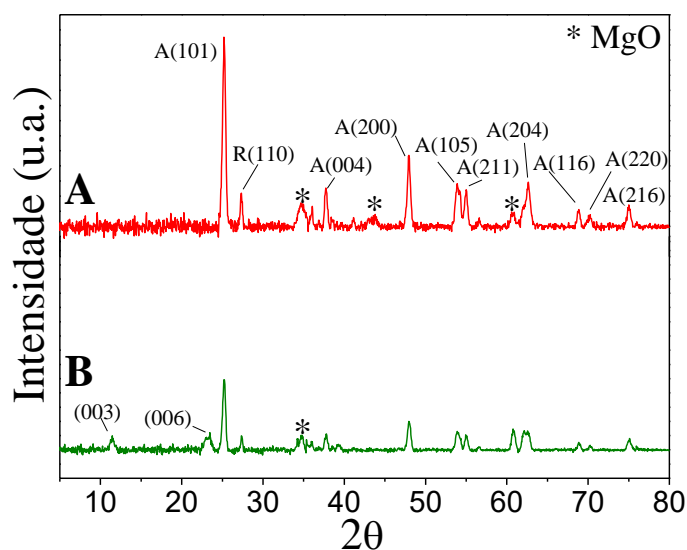
	Fenol (CLAE-DAD)			COT		
	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Fotólise	0,00049	1481,02	0,9861	0,00027	2549,43	0,9819
TiO <sub>2</sub>	0,00164	422,65	0,9963	0,00099	701,62	0,9977
HTC	0,00187	370,66	0,9971	0,00129	573,32	0,9986
HTC/TiO <sub>2</sub>	0,00270	256,72	0,9924	0,00148	468,34	0,9938
HTC/TiO <sub>2</sub> -Ag(2)	0,01461	47,44	0,9902	0,00622	111,44	0,9910
HTC/TiO <sub>2</sub> -Cu(2)	0,00890	77,88	0,9942	0,00447	155,07	0,9970
HTC/TiO <sub>2</sub> -Ni(2)	0,00695	99,73	0,9937	0,00219	316,50	0,9911

### 3.4 Reutilização

O compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) mostrou boa atividade fotocatalítica após cinco ciclos sucessivos. O rendimento para a degradação de fenol foi de 98%, 93%, 87%, 81% e 78% para os cinco testes, respectivamente, enquanto as análises de COT com os rendimentos do primeiro ao quinto ciclos foram de 80%, 75%, 74%, 70% e 63%, respectivamente.

Os espectros de difração de raios-X para o catalisador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) (Fig. 14) mostraram o reaparecimento de picos de HDL em  $2\theta$  igual a 11,53° (003) e 23,4° (006), depois de cinco ciclos de reutilização (Fig. 14B). O reaparecimento destes picos ocorreu devido à regeneração parcial da estrutura material calcinada em contato com a solução de fenol, um fenômeno conhecido como “efeito memória” [30]. O pico

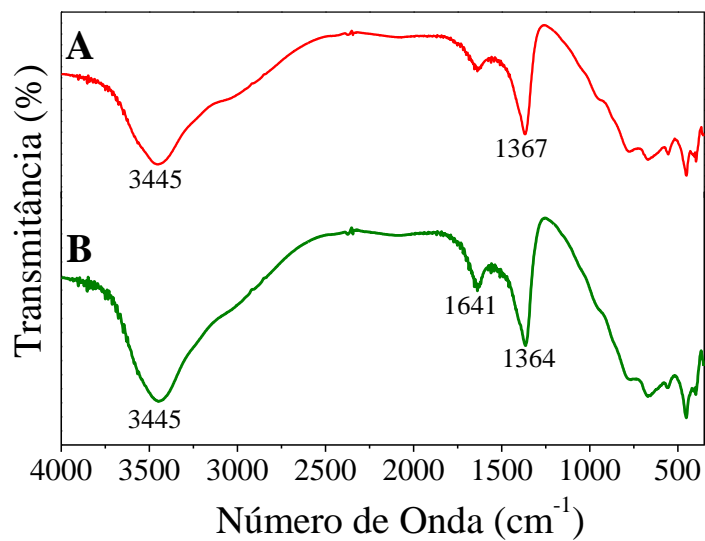
referente à fase periclásio MgO permaneceu após a reutilização, embora em menor intensidade (Fig. 12B).



**Fig. 14.** Espectros de difração de raios-X do compósito fotocatalisador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) antes (A) e após (B) cinco ciclos de reutilização.

O espectro de IV do fotocatalisador reutilizado (Fig. 15B) mostrou uma banda larga de absorção em aproximadamente 3445 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento vibracional dos grupos O-H e a uma banda por volta de 1641 cm<sup>-1</sup> atribuída à flexão de moléculas absorvidas pela água adsorvidas da solução de fenol. As bandas a 1367 e 1364 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas ao estiramento simétrico dos íons carbonato intercalados na estrutura do HDL e ao pico do Ti-O-Ti na região de baixa frequência, 400-800 cm<sup>-1</sup>.

Em uma avaliação entre os espectros de infravermelho do fotocatalisador somente hidratado (Fig. 15A) e após cinco ciclos de reutilização (Fig. 15B) não foram evidenciados picos correspondentes ao fenol ou a seus possíveis intermediários. Isto é mais um indicativo de que a molécula de fenol foi degradada pelo HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2).



**Fig. 15.** Espectros de infravermelho para o composto fotocatalisador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) antes (A) e após (B) cinco ciclos de reutilização.

#### 4. CONCLUSÕES

Os novos compósitos fotocatalisadores HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2), HTC/TiO<sub>2</sub>-Cu(2) e HTC/TiO<sub>2</sub>-Ni(2) foram preparados neste trabalho e suas atividades fotocatalíticas avaliadas na fotodegradação de fenol. Um efeito sinérgico entre o suporte hidrotalcita (HTC) e a fotoatividade do TiO<sub>2</sub> impregnado com nanopartículas metálicas (Ag, Cu ou Ni) foi observado. Os estudos mostraram que a relação molar de 2:1:1 (Mg:Al:Ti) foi suficiente para impregnar o HDL com TiO<sub>2</sub> sem perda de eficiência. A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi significativamente influenciada pela seguinte ordem das partículas metálicas Ag > Cu > Ni impregnando a superfície do TiO<sub>2</sub>. Devido a sua capacidade para reter o seu estado metálico, a sua elevada afinidade eletrônica e eletronegatividade, as nanopartículas de Ag depositado sobre o TiO<sub>2</sub> mostrou a melhor eficiências na degradação de fenol.

O compósito fotocatalisador HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) apresentou melhor resultado com ~ 100% de remoção de fenol e 85% de COT a partir de 300 mL de uma solução aquosa de fenol com concentração inicial igual a 50 mg/L, em 300 min. A remoção de fenol com o novo compósito catalisador foi maior do que a obtida com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25) devido à sua maior área superficial (99,1 *versus* 48,4 m<sup>2</sup>/g) e volume de poros (0,0341 *versus* 0,0178 cm<sup>3</sup>/g), redução das aglomerações das nanopartículas e menor energia band-gap (3,04 *versus* 3,20 eV). Uma vez que o HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) fotocatalisador deslocou a absorção de luz para maior comprimento de onda foi necessária menor energia para a atividade fotocatalítica, o que ocasionou um aumento na eficiência para a remoção de fenol. Os experimentos demonstram que o compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) pode ser mais facilmente separado por sedimentação ao final dos processos fotocatalíticos e, apresentou boa estabilidade até 5 ciclos de reutilização.

**5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-P25, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 28–35.
- [2] W. Low, V. Boonamnuayvitaya, Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> co-doping of graphene-Fe<sup>3+</sup> ions for formaldehyde removal, *J. Environ. Manage.* 127 (2013) 142–149.
- [3] Z. Boubberka, K.A. Benabbou, A. Khenifi, U. Maschke, Degradation by irradiation of an Acid Orange 7 on colloidal TiO<sub>2</sub>/(LDHs), *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 275 (2014) 21–29.
- [4] X. Guo, C. Chen, W. Song, X. Wang, W. Di, W. Qin, CdS embedded TiO<sub>2</sub> hybrid nanospheres for visible light photocatalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 387 (2014) 1–6.
- [5] B. Aysin, A. Ozturk, J. Park, Silver-loaded TiO<sub>2</sub> powders prepared through mechanical ball milling, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7119–7126.
- [6] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 266–271.
- [7] A. Bokare, M. Pai, A.A. Athawale, Surface modified Nd doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation, *Sol. Energy.* 91 (2013) 111–119.
- [8] J. Kaur, R. Singh, B. Pal, Influence of coinage and platinum group metal co-catalysis for the photocatalytic reduction of m-dinitrobenzene by P25 and rutile TiO<sub>2</sub>, *J. Mol. Catal. A Chem.* 397 (2015) 99–105.
- [9] S. Liu, N. Wang, Y. Zhang, Y. Li, Z. Han, P. Na, Efficient removal of radioactive iodide ions from water by three-dimensional Ag<sub>2</sub>O–Ag/TiO<sub>2</sub> composites under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 284 (2015) 171–181.
- [10] S. Yang, Y. Zhang, Y. Guan, S. Tan, J. Xu, S. Cheng, X. Zhang, Water uptake behavior of hydrogen-bonded PVPON-PAA LBL film, *Soft Matter.* 2 (2006) 699–704.
- [11] J. Zhao, Y. Li, Y. Zhu, Y. Wang, C. Wang, Enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction activity of black TiO<sub>2</sub>-coated Cu nanoparticles under visible light irradiation: role of metallic Cu, *Appl. Catal. A Gen.* 510 (2016) 34–41.
- [12] Y. Liu, Z. Wang, W. Fan, Z. Geng, L. Feng, Enhancement of the photocatalytic performance of Ni-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst under sunlight, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3887–3893.
- [13] E.M. Seftel, M. Niarchos, C. Mitropoulos, M. Mertens, E.F. Vansant, P. Cool, Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO<sub>2</sub>@LDH clay nanocomposites, *Catal. Today.* 252 (2014) 120–127.

- [14] E.M. Seftel, E. Popovici, E. Beyers, M. Mertens, H.Y. Zhu, E.F. Vansant, P. Cool, New TiO<sub>2</sub>/MgAl-LDH nanocomposites for the photocatalytic degradation of dyes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 1–7.
- [15] E.M. Seftel, M. Niarchos, N. Vordos, J.W. Nolan, M. Mertens, A.C. Mitropoulos, E.F. Vansant, P. Cool, LDH and TiO<sub>2</sub>/LDH-type nanocomposite systems: A systematic study on structural characteristics, *Microporous Mesoporous Mater.* 203 (2015) 208–215.
- [16] S.P. Paredes, M. A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, TiO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 914–919.
- [17] Š. Paušová, J. Krýsa, J. Jirkovský, G. Mailhot, V. Prevot, Photocatalytic behavior of nanosized TiO<sub>2</sub> immobilized on layered double hydroxides by delamination/restacking process, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3709–3718.
- [18] S.-H. Lee, K.-W. Kim, H. Choi, Y. Takahashi, Simultaneous photooxidation and sorptive removal of As(III) by TiO<sub>2</sub> supported layered double hydroxide, *J. Environ. Manage.* 161 (2015) 228–236.
- [19] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, J.L. Milagres, L.G. Moura, A.H. Munteer, M.F. de Almeida, Hydrotalcite-TiO<sub>2</sub> magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, *J. Environ. Manage.* 156 (2015) 225–235.
- [20] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, B. Mai, K.E. O'Shea, Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts, *Catal. Today.* 139 (2008) 69–76.
- [21] Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO<sub>2</sub> immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study, *J. Hazard. Mater.* 246–247 (2013) 70–8.
- [22] T.V. Toledo, C.R. Bellato, R. Henrique do Rosário, J. Oliveira Marques Neto, Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro, *Quim. Nova.* 34 (2011) 561–567.
- [23] A. Celaya-Sanfiz, N. Morales-Vega, M. De Marco, D. Iruretagoyena, M. Mokhtar, S.M. Bawaked, et al., Self-condensation of acetone over Mg–Al layered double hydroxide supported on multi-walled carbon nanotube catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 398 (2015) 50–57.
- [24] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P.F. Fontes, Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico, *Quim. Nova.* 36 (2013) 419–425.
- [25] S. Chen, Z.P. Xu, Q. Zhang, G.Q.M. Lu, Z.P. Hao, S. Liu, Studies on adsorption of

- phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 194–200.
- [26] F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, J.L. Rico, A. Mantilla, Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs, *Catal. Today*. 220-222 (2014) 56–60.
- [27] C. Alanis, R. Natividad, C. Barrera-Díaz, V. Martínez-Miranda, J. Prince, J.S. Valente, Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 140-141 (2013) 546–551.
- [28] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, G. Mendoza, R. Gómez, Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts, *Catal. Today*. 148 (2009) 119–123.
- [29] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, Layered Double Hydroxides, in: B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handb. Clay Sci. Dev. Clay Sci.*, Elsevier Ltd, Amsterdam, 2006: pp. 1021–1095.
- [30] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez, Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 277 (2014) 82–89.
- [31] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139–150.
- [32] G. Mendoza-Damián, F. Tzompantzi, A. Mantilla, A. Barrera, L. Lartundo-Rojas, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 67–72.
- [33] R. Lu, X. Xu, J. Chang, Y. Zhu, S. Xu, F. Zhang, Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 111-112 (2012) 389–396.
- [34] L. Gomathi Devi, K. Mohan Reddy, Photocatalytic performance of silver TiO<sub>2</sub>: Role of electronic energy levels, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6821–6828.
- [35] X. Wang, P. Wu, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, Z. Dang, NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 195–205.
- [36] J. Huang, M. Zheng, S. Pang, L. Liu, X. Zhao, L. Dong, X. Liu, Synthesis of N–Si co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the photodegradation of phenol, *React. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 281–292.
- [37] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-damián, F. Hernández-Beltrán, J.S. Valente, Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B, Environ.* 163 (2015) 352–360.

- [38] F. Oshani, R. Marandi, S. Rasouli, M.K. Farhoud, Photocatalytic investigations of TiO<sub>2</sub>-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 308–313.
- [39] X. Wang, W. Wang, X. Wang, J. Zhang, J. Zhao, Z. Gu, L. Zhou, Synthesis, structural characterization and evaluation of floating B-N codoped TiO<sub>2</sub>/expanded perlite composites with enhanced visible light photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 264–271.
- [40] M. Bouraada, F. Belhafaoui, M.S. Ouali, L.-C. de Ménorval, Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg-Al layered double hydroxides., *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 463–7.
- [41] M. Mokhtar, T.S. Saleh, S.N. Basahel, Mg-Al hydrotalcites as efficient catalysts for aza-Michael addition reaction : A green protocol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 353-354 (2012) 122–131.
- [42] Y. Yang, E. Liu, H. Dai, L. Kang, H. Wu, J. Fan, X. Hu, H. Liu, Photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 7664–7671.
- [43] N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, S. Anandan, High surface area Ag-TiO<sub>2</sub> nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftiofur sodium, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 541–9.
- [44] L. Lv, Y. Wang, M. Wei, J. Cheng, Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1130–1137.
- [45] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 627–632.
- [46] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 276–285.
- [47] S. Miyata, Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 50–56.
- [48] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, Silver and copper co-impregnated onto TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1207–1213.
- [49] H. Liu, X. Dong, T. Liu, Z. Zhu, In-situ fabrication of silver-modified TiO<sub>2</sub> microspheres for enhanced visible light driven photocatalytic activities, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 132 (2015) 86–93.
- [50] H. Zhu, Y. Wu, X. Zhao, H. Wan, L. Yang, J. Hong, et al., Influence of impregnation times on the dispersion of CuO on anatase, *J. Mol. Catal. A Chem.* 243 (2006) 24–30.

- [51] M.F. de Almeida, C.R. Bellato, A.H. Mounteer, S.O. Ferreira, J.L. Milagres, L.D.L. Miranda, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1765–1775.
- [52] C. Zhang, H. Chen, M. Ma, Z. Yang, Facile synthesis of magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/molecularly imprinted TiO<sub>2</sub> nanocomposites and its molecular cognitive photocatalytic degradation of target contaminant, *J. Mol. Catal. A Chem.* 402 (2015) 10–16.
- [53] B. Rajamannan, S. Mugundan, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, P. Praveen, Properties of sol-gel derived silver doped titania nanoparticles, *Int. J. Curr. Res.* 5 (2013) 2863–2867.
- [54] M.B. Suwarnkar, R.S. Dhabbe, A.N. Kadam, K.M. Garadkar, Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave assisted method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5489–5496.
- [55] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L.A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 88–97.
- [56] S.W. Lee, S. Obregón-Alfaro, V. Rodríguez-González, Photocatalytic coatings of silver–TiO<sub>2</sub> nanocomposites on foamed waste-glass prepared by sonochemical process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 221 (2011) 71–76.
- [57] V. Rodríguez-González, S.O. Alfaro, L.M. Torres-Martínez, S.-H. Cho, S.-W. Lee, Silver–TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 229–234.
- [58] C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, P. Sriprang, P. Meanha, Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5201–5207.
- [59] D. de B. Marthe, L.M. Bittencourt, M.E.L.R. de Queiroz, A.A. Neves, Desenvolvimento de metodologia para determinação de piretroides em manteiga, *Quim. Nova.* 33 (2010) 1389–1393.
- [60] X. Wang, P. Wu, Z. Huang, N. Zhu, J. Wu, P. Li, et al., Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 95–103.
- [61] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gomez, Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 330–338.
- [62] H. Peng, J. Cui, H. Zhan, X. Zhang, Improved photodegradation and detoxification of 2,4,6-trichlorophenol by lanthanum doped magnetic TiO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 316–321.

- [63] A.M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho- substituted phenolic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 30 (2001) 359–373.
- [64] Y. Li, L. Dang, L. Han, P. Li, J. Wang, Z. Li, Iodine-sensitized Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced photocatalytic activity on degradation of phenol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 379 (2013) 146–151.
- [65] Y. Chen, W. Huang, D. He, Y. Situ, H. Huang, Construction of Heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> Microspheres with Enhanced Photocatalysis Performance under Visible-Light Irradiation, *Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 14405–14414.
- [66] E.M. Seftel, M.C. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Assemblies of nanoparticles of CeO<sub>2</sub>–ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 150-151 (2014) 157–166.
- [67] E.M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, The influence of the Ti<sup>4+</sup> location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO<sub>2</sub> and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties, *Appl. Catal. B Environ.* 134-135 (2013) 274–285.
- [68] A.T. Nguyen, R.-S. Juang, Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions under UV irradiation, *J. Environ. Manage.* 147 (2015) 271–277.
- [69] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49–65.
- [70] O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, S. Sayadi, Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 414–420.
- [71] Y.A. Shaban, M.A. El Sayed, A.A. El Maradny, R.K. Al Farawati, M.I. Al Zobidi, Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations, *Chemosphere.* 91 (2013) 307–13.

## CAPÍTULO II

### ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO<sub>2</sub>-IMPREGNADO COM ÓXIDOS MISTOS DE MgZnAl OBTIDOS A PARTIR DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR PARA DEGRADAÇÃO DE FENOL

#### RESUMO

Uma série de fotocatalisadores TiO<sub>2</sub>/MgZnAl foi preparada com sucesso a partir do hidróxido duplo lamelar ternário (Mg, Zn e Al) impregnado com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo método de coprecipitação em pH variável com diferentes razões molares de Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>. Os compósitos fotocatalisadores foram calcinados a 500 °C obtendo-se, deste modo, o óxido de zinco na estrutura do HDL de MgZnAl. O efeito de sinergismo entre o ZnO e o TiO<sub>2</sub> levou ao significativo aumento da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>/MgZnAl. Os compósitos fotocatalisadores foram caracterizados por ICP-MS, isotermas de adsorção-dessorção do N<sub>2</sub>, DRX, MEV, EDS, IV e ERD. O fenol em solução aquosa (50 mg/L) foi utilizado como composto modelo para os ensaios da atividade fotocatalítica sob radiação UV-Vis ( $\lambda > 300$  nm). O fotocatalisador mais eficiente foi obtido pela razão molar Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> igual a 5%, identificado como TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5. Este compósito catalisador apresentou elevada atividade fotocatalítica, degradando completamente o fenol e removendo 80% do carbono orgânico total em solução após 360 min. O catalisador TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 permaneceu relativamente estável e apresentou 15% na diminuição da degradação do fenol até 5 ciclos fotocatalíticos consecutivos.

**Palavras-chave:** TiO<sub>2</sub>; Fotocatálise; hidróxido duplo lamelar; fenol; degradação; compósito semiconductor.

## 1. INTRODUÇÃO

O  $\text{TiO}_2$  é um fotocatalisador comumente utilizado devido a seu potencial oxidativo, fotoestabilidade e não toxicidade [1]. No entanto, a energia de band-gap relativamente alta da sua forma cristalina anatase (3,2 eV) limita a sua atividade fotocatalítica para a região UV, o que representa apenas 4-5% do espectro solar [2-4]. O  $\text{TiO}_2$  apresenta também uma limitação relacionada às recombinações eletrônicas que podem diminuir a sua eficiência fotocatalítica [2]. Sendo assim, é possível melhorar a eficiência do  $\text{TiO}_2$  associando-o a outro semicondutor [2,5,6], se ocorrer uma redução dos processos de recombinação eletrônica, e um deslocamento do máximo de absorção do  $\text{TiO}_2$  para a região do visível [2]. O  $\text{ZnO}$  pode ser combinado ao  $\text{TiO}_2$  com esta finalidade, devido ao seu poder de degradar diversos poluentes, natureza não-tóxica e o baixo custo [6,7].

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou materiais tipo hidrotalcita pertencem a uma classe de argilas minerais aniônicas e apresentam estrutura octaédrica derivada do mineral brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [8,9]. A fórmula geral do HDLs preparados com cátions ternários é representada por  $[\text{M}'_{1-x-y}{}^{2+} \text{M}''_y{}^{2+} \text{M}'''_x{}^{3+} (\text{OH})_2]^{x+y} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x+y}$ , onde  $\text{M}'^{2+}$  e  $\text{M}''^{2+}$  são dois cátions divalentes diferentes e  $\text{M}'''^{3+}$  é um cátion trivalente,  $\text{A}^{n-}$  um ânion de carga  $n$ , e as razões molares  $x$  e  $y$  podem ser definidas como  $x = \text{M}'''^{3+} / (\text{M}'''^{3+} + \text{M}'^{2+} + \text{M}''^{2+})$  e  $y = \text{M}''^{2+} / (\text{M}'''^{3+} + \text{M}'^{2+} + \text{M}''^{2+})$  [10]. Os cátions divalentes e trivalentes são principalmente aqueles a partir dos terceiro e quarto períodos da classificação periódica dos elementos, isto é, aqueles com raios iônicos semelhantes ao  $\text{Mg}^{2+}$  (0,072 nm) e que são capazes de ocupar os interstícios octaédricos dos retículos cristalinos semelhantes à brucita. Desta forma, é possível introduzir três ou mesmo quatro cátions metálicos nas camadas da brucita, como por exemplo, os cátions  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 nm) e  $\text{Al}^{3+}$  (0,054 nm), entre outros [11,12].

Os HDLs têm sido recentemente estudados como materiais que podem ser utilizados como fotocatalisadores ou suportes para fotocatalisadores [13–15]. Na decomposição térmica controlada (calcinação), há o colapso da estrutura em camada, levando a formação de óxidos mistos  $M^{2+}(M^{3+})O$  [12,16,17]. No trabalho de Prince *et al.* [12], o óxido de zinco foi obtido pela calcinação do HDL de Zn(Ga)Al, o qual foi aplicado na fotodegradação do fenol. Wang *et al.* obtiveram o ZnO pela calcinação do HDL de NiZnAl para a fotodegradação do corante Orange G [18], enquanto Tzompantzi *et al.* sintetizaram o hidróxido duplo lamelar calcinado de ZnAlLa aplicado para remoção de uma solução de fenol [16]. Os óxidos mistos com propriedades semicondutoras, obtidos pela calcinação dos HDLs, apresentam elevada área superficial, propriedades básicas em meio aquoso devido às superfícies altamente hidroxiladas, estabilidade térmica e estrutural, são economicamente viáveis e são fáceis de preparar e reutilizar [19]; todas propriedades desejáveis para fotocatalisadores.

Com efeito, os HDLs podem ser considerados uma alternativa interessante como dispersores e suporte para as nanopartículas de  $TiO_2$ , sem que isto promova perda das suas características de semicondutor [12,19,20]. Além disto, o uso do compósito fotocatalisador  $TiO_2$ /HDL mostra uma vantagem adicional relacionada à etapa de separação, pois são mais facilmente separados pela sedimentação em poucos minutos, enquanto as nanopartículas de  $TiO_2$  podem demorar diversos dias [21].

Na literatura, foram encontrados trabalhos visando a obtenção do óxido de zinco associado ao  $TiO_2$  [15,22–25]. No entanto, nenhuma menção até o momento relacionado ao óxido de zinco obtido pela calcinação do hidróxido duplo lamelar ternário (Mg, Zn e Al) impregnado com nanopartículas de  $TiO_2$  ( $TiO_2$ /MgZnAl).

No compósito calcinado de  $TiO_2$ /MgZnAl ocorrerá também a formação do óxido de zinco, com propriedades fotocatalíticas que poderão atuar em sinergismo com o

TiO<sub>2</sub>, melhorando, com isso, sua eficiência para a fotodegradação de compostos orgânicos. O efeito da variação da razão molar de Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> nos compósitos de TiO<sub>2</sub>/MgZnAl foi avaliado na fotodegradação de uma solução de fenol em um reator anular sob radiação UV-Vis (filtro de corte,  $\lambda > 300$  nm). Os fotocatalisadores calcinados preparados neste trabalho, TiO<sub>2</sub>/MgZnAl com diferentes razões molares Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> (1, 5, 10 e 15%), para o melhor do nosso conhecimento, não foram relatados na literatura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

O TiO<sub>2</sub> utilizado foi o P25 adquirido da Germany Degussa e consistia de 80% anatase e 20% rutilo. Os reagentes comerciais Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O foram obtidos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e de elevada pureza, produzidos com água deionizada do sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 2.2 Preparo do compósito fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/MgZnAl

Foram preparados os HDL de MgZnAl com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na razão molar (Zn+Mg):Al:Ti igual a 2:1:1 em presença de NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Para isto, 100 mL de uma solução contendo os sais de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foram adicionados gota a gota, numa taxa de 60 mL/h, a 100 mL de uma solução alcalina contendo a proporção fixa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (0,0255 mol de Ti), NaOH (2,45 mol/L) e o ânion a ser intercalado, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,23 mol/L), sob agitação vigorosa à temperatura ambiente. O precipitado gelatinoso contendo o TiO<sub>2</sub> permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por mais 140 min. Posteriormente o pH foi ajustado para 10-10,5. A mistura foi transferida para um cadinho de porcelana e mantida em estufa a 60 °C por 18 h. Posteriormente, a suspensão passou por vários ciclos de lavagem até alcançar o pH ≈ 7. O precipitado obtido foi seco a 80 °C por 16 h e, então, calcinado em forno mufla a 500 °C por 4 h. O compósito fotocatalisador calcinado foi designado pela fórmula TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-R, onde R representa o valor aproximado da razão molar em porcentagem de Zn<sup>2+</sup> em substituição a Mg<sup>2+</sup> (Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> = 1, 5, 10 ou 15%).

De acordo com este esquema proposto, os compósitos foram denominados por  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-1}$  ( $\text{TiO}_2/\text{Mg}_{0.0505}\text{Zn}_{0.0005}\text{Al}$ ),  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  ( $\text{TiO}_2/\text{Mg}_{0.0484}\text{Zn}_{0.0025}\text{Al}$ ),  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-10}$  ( $\text{TiO}_2/\text{Mg}_{0.0459}\text{Zn}_{0.0051}\text{Al}$ ) e  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-15}$  ( $\text{TiO}_2/\text{Mg}_{0.0433}\text{Zn}_{0.0076}\text{Al}$ ), respectivamente. As fórmulas químicas entre parênteses representam a composição inicial de preparação, em que x e y representam os teores de magnésio e zinco, respectivamente.

O compósito calcinado sem a presença de zinco foi denominado de  $\text{TiO}_2/\text{MgAl}$  ( $\text{TiO}_2/\text{Mg}_{0.0510}\text{Al}$ ). Os compósitos não-calcinados sem a presença de zinco foram denominados de  $\text{TiO}_2/\text{MgAl-CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-1}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-5}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-10}$  e  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-15}$ .

Os hidróxidos duplos lamelares de  $\text{MgAl-CO}_3$  ( $\text{Mg}_{0.0510}\text{Al-CO}_3$ ) e  $\text{MgZnAl-CO}_3\text{-5}$  ( $\text{Mg}_{0.0484}\text{Zn}_{0.0025}\text{Al-CO}_3\text{-5}$ ) foram preparados pelo procedimento descrito anteriormente, mas sem a incorporação de  $\text{TiO}_2$ . A hidrotalcita calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  foi denominada de  $\text{MgAl}$  ( $\text{Mg}_{0.0510}\text{Al}$ ).

### 2.3 Caracterização dos fotocatalisadores

A determinação da composição química dos fotocatalisadores foi realizada com a mistura de 0,100 g de amostra, 4 mL  $\text{HNO}_3$  (65%), 4 mL  $\text{HCl}$  (37%) e 1 mL  $\text{HF}$  (40%), sendo submetida à digestão em forno de micro-ondas industrial (Milestone ETHOS) pelo aquecimento até  $230\text{ }^\circ\text{C}$  em 15 min e manutenção desta temperatura por 25 min em 1200 W. As amostras digeridas foram diluídas, e a concentração dos metais foi determinada por ICP-MS, Perkin-Elmer modelo NexION 300D.

A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) e o volume dos poros foram analisados de acordo com as isotermas de adsorção-dessorção com  $\text{N}_2$  obtidas pelo analisador NOVA 2200E (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EUA). Antes das medições, as

amostras foram desgaseificada a 110 °C durante 4 h. A área superficial foi estimada pelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o tamanho dos poros pelo método Horváth-Kawazoe (HK).

As análises de difração de raios-X (DRX) foram obtidas em um sistema de difração de raios-X Bruker, modelo D8 Discover, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$ ) com variação angular de 5-80° ( $2\theta$ ) e uma taxa de varredura de 0,05° s<sup>-1</sup>. Foi utilizado, na identificação das fases cristalinas, o Powder Diffraction File (PDF) database (JCPDS, International Centre for Diffraction Data). As distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) dos compósitos foram calculadas de acordo com a equação de Bragg:  $\lambda = 2 d \sin\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios-X e  $\theta$  é o ângulo de difração [18].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas após as amostras serem metalizadas com ouro utilizando um microscópio JEOL JSM-6010/LA. O equipamento de MEV estava equipado com um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para analisar a composição química da amostra.

As análises de espectroscopia no infravermelho (IV) foram obtidas em um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR, equipado com acessório de refletância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros de refletância difusa (ERD) foram obtidos (com BaSO<sub>4</sub> como referência) em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC 20, modelo CINTRA, numa velocidade de varredura de 10 nm/min, com a refletância sendo adquirida de 0,5 em 0,5 nm, em uma largura de fenda de 2,0 mm.

#### **2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica**

A atividade fotocatalítica dos compósitos com diferentes razões molares de Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> foi avaliada por meio da fotodegradação de uma solução de fenol em um

fotorreator anular de bancada esquematicamente representado pela Fig. 1. O fotorreator consistia de um cilindro de pirex de vidro (40,0 cm de comprimento, 4,0 cm de diâmetro interno e filtro de corte para  $\lambda > 300$  nm) com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (HQL, Osram - sem o bulbo protetor) no seu centro, inserido dentro de um cilindro de vidro concêntrico (7 cm de diâmetro, 60 cm de altura, 1000 mL capacidade total) rodeado por um banho de água de recirculação mantida em  $30 \pm 2$  °C. As reações foram realizadas com 300 mL de uma solução fenol de 50 mg/L e 300 mg de catalisador magneticamente agitada no escuro durante 60 min para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção. Em seguida, os compósitos foram expostos à radiação UV-Vis durante 360 min.



**Fig. 1.** Esquema ilustrativo do fotorreator anular de bancada.

Três mililitros da solução de reação foram removidos através de uma seringa a cada 60 min durante 360 min e filtrados através de uma membrana de 0,45  $\mu$ m (Millipore) para quantificação de fenol remanescente (CLAE-DAD) e da mineralização por carbono orgânico total (COT).

Os monitoramentos das concentrações remanescentes de fenol foram realizados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando 1260 Infinity (Agilent Technologies) com detector de arranjo linear de fotodiodos (CLAE-DAD) em 270 nm, modo isocrático, coluna fase reversa Zorbax Eclipse Plus<sup>®</sup> C<sub>18</sub> (4,6 x 150 mm, 5,0 µm), volume injetado de 10 µL, temperatura da coluna de 30 °C e fluxo da fase móvel metanol:água (55:45, v/v) em 1,0 mL/min.

A avaliação da mineralização de fenol foi quantificada pelas análises de carbono orgânico total (COT) remanescente, empregando o analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-5000A.

A fotólise foi avaliada usando-se 300 mL de uma solução de fenol (50 mg/L) com radiação UV-Vis sem a presença do catalisador. Para os ensaios de adsorção, 300 mg de amostra foram adicionados a 300 mL de solução de fenol (50 mg/L) sem radiação UV-Vis. Fotólise e estudos de adsorção também foram executados por 360 min, e 3 mL foram removidos em intervalos de 60 min para a quantificação de fenol por CLAE-DAD. Todos os estudos foram realizados em triplicatas.

## **2.5 Ensaio de reutilização**

Os ensaios de reutilização foram realizados utilizando o mesmo compósito em vários ciclos de degradação de uma solução de fenol. Foram realizados testes fotocatalíticos sob radiação UV-Vis durante 360 min correspondente ao experimento. A concentração inicial e o volume da solução de fenol foram os mesmos utilizados no primeiro teste fotocatalítico. Foram realizados cinco ciclos de reutilização no total, com troca da solução de fenol a cada 360 min. As nanopartículas dos fotocatalisadores antes de cada ciclo de reutilização eram recuperadas por filtração, lavadas com água deionizada e, em seguida, secas em estufa a 100 °C.

Foram realizadas análises de caracterização através das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho antes e após os cinco ciclos de fotodegradação da solução de fenol, de modo a verificar a estabilidade dos compósitos fotocatalisadores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos fotocatalisadores

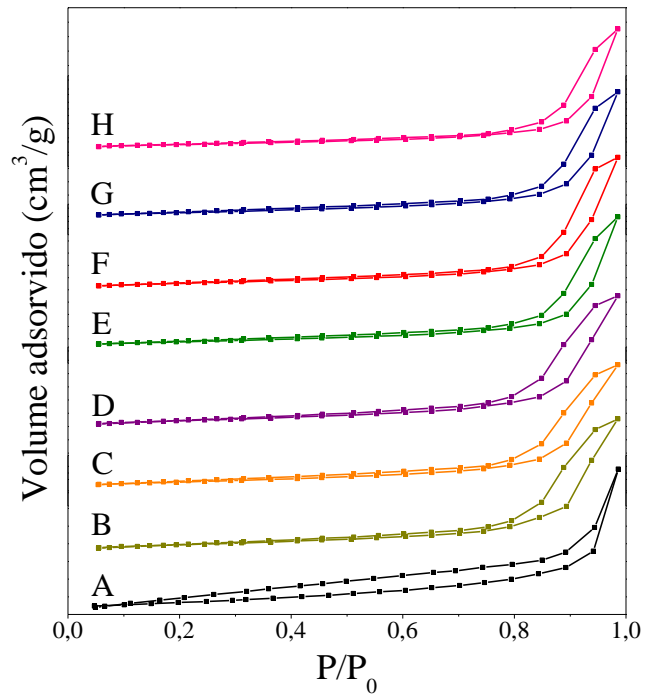
##### 3.1.1 Composição química e análise textural

A Tabela 1 apresenta a composição química final dos metais presentes nos catalisadores preparados. Os resultados mostram que os fotocatalisadores apresentaram razões molares  $(\text{Zn}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  menores que os valores teóricos de preparação. Esta diferença pode ser causada pela incompleta incorporação dos cátions no interior das lamelas do HDL ou pela precipitação preferencial de cátions como hidróxido [12,18,26]. Além disso, pode-se concluir que o processo de calcinação não acarretou perda significativa dos elementos metálicos.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  são mostradas na Fig. 2. Os materiais preparados apresentam isotermas tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, sendo classificados como materiais mesoporosos [17]. Os loops de histerese foram do tipo H3, indicando a presença de poros assimétricos (tamanho e forma não uniformes) criados pelo colapso das lamelas do HDL devido à calcinação [19].

As propriedades texturais de todas as amostras estão listadas na Tabela 1. A maior área superficial foi encontrada para MgAl, e a menor para o  $\text{TiO}_2$ . As propriedades texturais determinadas para MgAl e  $\text{TiO}_2$  estavam de acordo com os valores reportados na literatura [19,27]. O compósito  $\text{TiO}_2/\text{MgAl}$  tem uma área de superfície específica maior do que o  $\text{TiO}_2$  puro, devido à presença do suporte de hidrotalcita. Entretanto, a diferença entre a área superficial do compósito  $\text{TiO}_2/\text{MgAl}$  e MgAl foi causada pelo bloqueio de parte dos poros da superfície da hidrotalcita pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , resultado também observado por Aysin *et al.* [28]. Como mostrado na Tabela 1, a área superficial do compósito diminuiu gradativamente com o aumento do teor de zinco  $(\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ , correlacionando com outros estudos [8,17,29]. O

compósito TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 apresentou uma boa área superficial e maior volume de poros dos fotocatalisadores contendo zinco (Tabela 1).



**Fig. 2.** Isotermas de adsorção-desorção do N<sub>2</sub> dos fotocatalisadores: TiO<sub>2</sub> (A), MgAl (B), TiO<sub>2</sub>/MgAl (C), MgZnAl-5 (D), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-1 (E), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 (F), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-10 (G) e TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-15 (H).

**Tabela 1.** Composição química inicial e final, razão molar final e análise textural dos fotocatalisadores sintetizados.

Amostra	Composição química		Razão molar (final)			$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume dos poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
	Inicial	Final	$\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$	$\frac{\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{Al}^{3+}}$	$\frac{\text{Ti}^{4+}}{\text{Al}^{3+}}$		
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	48,4	0,0178
MgAl	Mg <sub>0.0510</sub> Al <sub>0.0255</sub>	Mg <sub>0.0402</sub> Al <sub>0.0210</sub>	-	1,91	-	160,1	0,0428
MgZnAl-5	Mg <sub>0.0484</sub> Zn <sub>0.0025</sub> Al <sub>0.0255</sub>	Mg <sub>0.0442</sub> Zn <sub>0.0021</sub> Al <sub>0.0260</sub>	4,75	1,78	-	123,3	0,0495
TiO <sub>2</sub> /MgAl	TiO <sub>2(0.0255)</sub> /Mg <sub>0.0510</sub> Al <sub>0.0255</sub>	TiO <sub>2(0.0208)</sub> /Mg <sub>0.0504</sub> Al <sub>0.0281</sub>	-	1,80	0,74	100,5	0,0321
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-1	TiO <sub>2(0.0255)</sub> /Mg <sub>0.0505</sub> Zn <sub>0.0005</sub> Al <sub>0.0255</sub>	TiO <sub>2(0.0166)</sub> /Mg <sub>0.0418</sub> Zn <sub>0.0004</sub> Al <sub>0.0221</sub>	0,92	1,91	0,75	99,4	0,0398
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5	TiO <sub>2(0.0255)</sub> /Mg <sub>0.0484</sub> Zn <sub>0.0025</sub> Al <sub>0.0255</sub>	TiO <sub>2(0.0193)</sub> /Mg <sub>0.0470</sub> Zn <sub>0.0022</sub> Al <sub>0.0270</sub>	4,68	1,82	0,71	89,7	0,0406
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-10	TiO <sub>2(0.0255)</sub> /Mg <sub>0.0459</sub> Zn <sub>0.0051</sub> Al <sub>0.0255</sub>	TiO <sub>2(0.0187)</sub> /Mg <sub>0.0436</sub> Zn <sub>0.0041</sub> Al <sub>0.0269</sub>	9,41	1,77	0,69	85,0	0,0353
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-15	TiO <sub>2(0.0255)</sub> /Mg <sub>0.0433</sub> Zn <sub>0.0076</sub> Al <sub>0.0255</sub>	TiO <sub>2(0.0236)</sub> /Mg <sub>0.0496</sub> Zn <sub>0.0071</sub> Al <sub>0.0324</sub>	14,30	1,75	0,73	79,9	0,0307

<sup>a</sup> Razão molar  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  em porcentagem.

<sup>b</sup> As razões molares  $(\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  foram mantidas constantes.

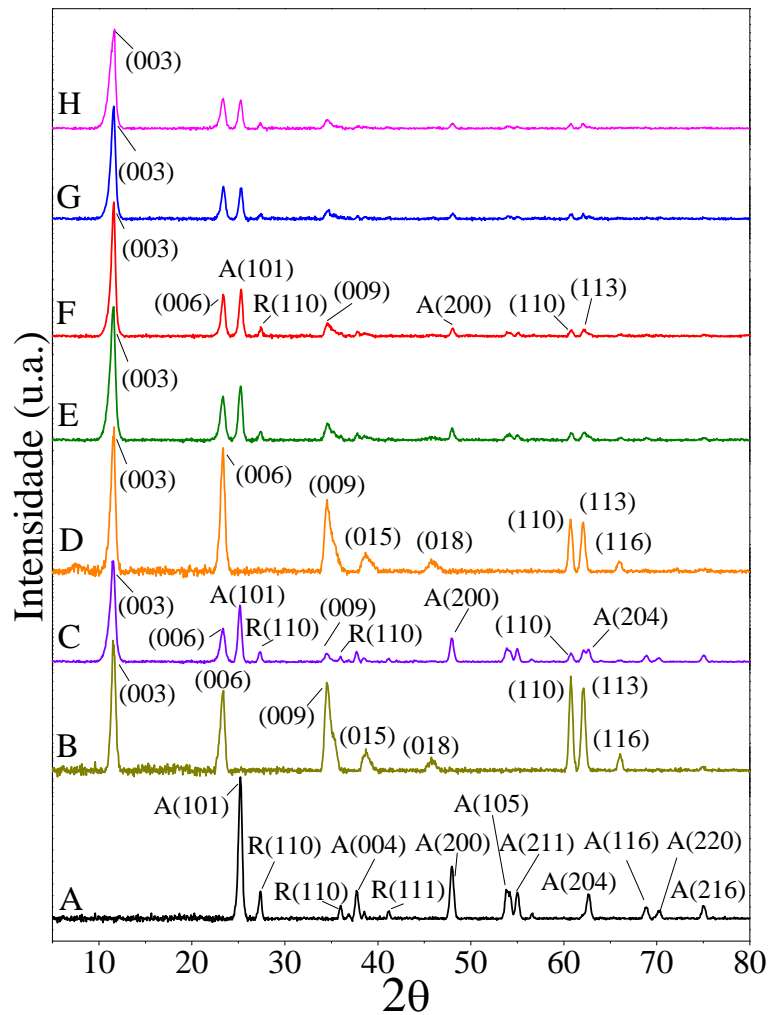
### 3.1.2 Difração de raios-X

Os espectros de DRX obtidos para as amostras não-calcinadas são mostrados na Fig. 3. Na Fig. 3A são mostrados os principais picos para o  $\text{TiO}_2$  que foram denominados de A(hkl) ou R(hkl), sendo relacionados à fase anatase (JCPDS #21-1272) ou rutilo (JCPDS #21-1276), respectivamente. Os referidos picos estão em concordância com os padrões cristalográficos encontrados na literatura [27–29].

O hidróxido duplo lamelar de  $\text{MgAl-CO}_3$  (Fig. 3B) apresentou picos com distâncias interplanares de 7,69 Å (003), 3,79 Å (006), 2,59 Å (009), 2,32 Å (015), 1,90 Å (018), 1,52 Å (110), 1,49 Å (113) e 1,41 Å (116), semelhantes aos picos encontrados na literatura [30–32]. Os picos de difração em  $2\theta$  referentes aos planos (003) e (006) são os picos basais que confirmam que o sólido obtido tem uma estrutura em camada dupla, com alto grau de cristalinidade, e que corresponde ao material tipo hidrotalcita (JCPDS #22-0700) [32]. O HDL ternário de  $\text{MgZnAl-CO}_3\cdot 5$  (Fig. 3D) mostrou picos com distâncias interplanares de 7,59 Å (003), 3,80 Å (006), 2,59 Å (009), 2,33 Å (015), 1,90 Å (012), 1,52 Å (110) e 1,49 Å (113), semelhantes aos picos descritos na literatura [33].

No compósito preparado com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  impregnado na hidrotalcita (Fig. 3C e Fig. 3E-H) pode-se observar picos de difração para a hidrotalcita ( $2\theta = 11,6; 23,4; 34,6; 60,7$  e  $62^\circ$ ) e também para o  $\text{TiO}_2$  na sua fase anatase e rutilo. No entanto, há uma diminuição na intensidade dos picos de reflexão correspondentes à hidrotalcita. Para a formação de picos intensos, é necessária a organização altamente estruturada e orientada das camadas de brucita. No entanto, no processo de preparo dos compósitos, a imobilização das partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície das camadas do HDL, ordenadas por afinidade de interface, ocorre de modo aleatório, e, desta forma, um compósito híbrido mais desordenado foi formado. A desordem provocada pela

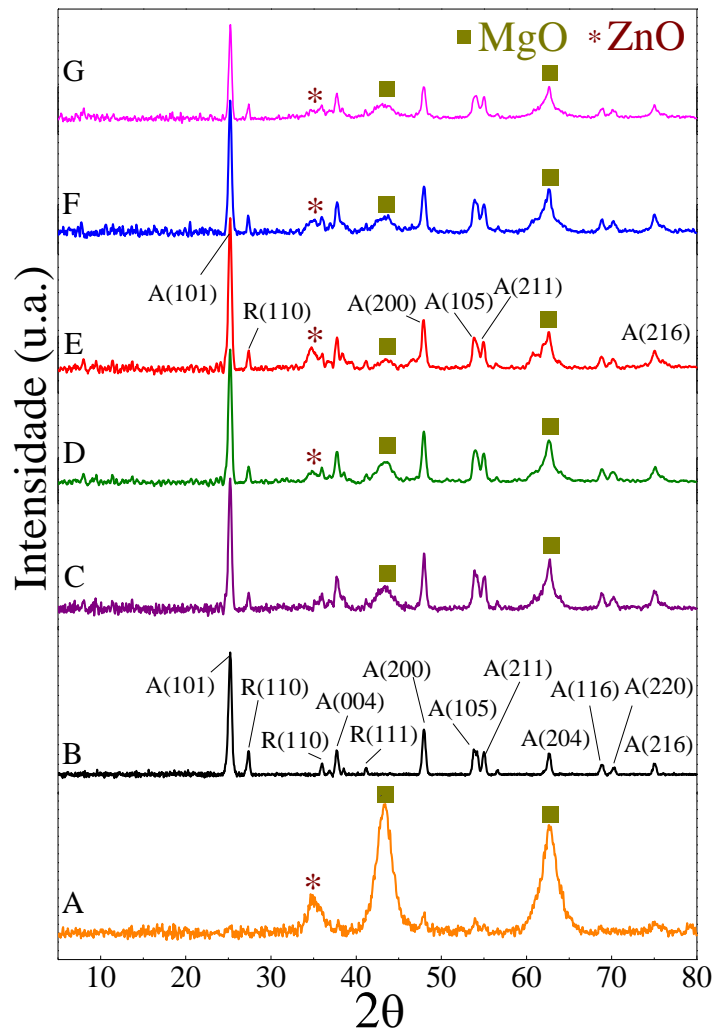
incorporação do  $\text{TiO}_2$  pode levar a picos largos e de baixa intensidade [20,21,34,35]. Além disso, há um aumento na distância interlamelar provocado pela incorporação do  $\text{TiO}_2$  que pode ser evidenciado comparando o pico com plano de difração (003) do HDL de  $\text{MgAl-CO}_3$  (7,69 Å) e o do composto de  $\text{TiO}_2/\text{MgAl-CO}_3$  (7,72 Å). Isto também foi evidenciado entre o HDL de  $\text{MgZnAl-5}$  (7,59 Å) e o  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-5}$  (7,62 Å)



**Fig. 3.** Espectros de difração de raios-X das amostras não-calcinadas:  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{MgAl-CO}_3$  (B),  $\text{TiO}_2/\text{MgAl-CO}_3$  (C),  $\text{MgZnAl-CO}_3\text{-5}$  (D),  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-1}$  (E),  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-5}$  (F),  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-10}$  (G) e  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3\text{-15}$  (H). A, anatásio; R, rutilo.

A substituição do  $Mg^{2+}$  pelo  $Zn^{2+}$  nas lamelas da hidrotalcita provocou uma diminuição na distância interlamelar de 7,72 no  $TiO_2/MgAl-CO_3$  para 7,66 Å no fotocatalisador  $TiO_2/MgZnAl-CO_3-1$ . A diminuição na distância interlamelar continuou com o aumento na razão molar de  $Zn^{2+}/Mg^{2+}$  nos compósitos de  $TiO_2/MgZnAl-CO_3-5$  (7,62 Å),  $TiO_2/MgZnAl-CO_3-10$  (7,60 Å) e  $TiO_2/MgZnAl-CO_3-15$  (7,56 Å). Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da densidade de carga na camada, devido à maior eletronegatividade do zinco em comparação ao magnésio [33]. Deste modo, introduzir um cátion com maior eletronegatividade aumenta as forças de atração e diminui as distâncias interlamelares entre as camadas de hidrotalcita [33].

Após a calcinação, há o colapso da estrutura do HDL formando óxidos mistos dos metais (Fig. 4) [33,36]. O HDL de  $MgZnAl-5$  (Fig. 4B) apresenta picos intensos relacionados ao ZnO e também MgO (periclase) semelhantes aos padrões cristalográficos descritos na literatura [8,30,37,38]. No compósito de  $TiO_2/MgAl$  (Fig. 3C) pode-se notar picos relacionados tanto ao  $TiO_2$  quanto ao óxido de magnésio. Já nos compósitos com a presença do zinco (Fig. 3D-G), observa-se a formação de pico relacionado ao ZnO devido à presença do cátion de zinco nas camadas da hidrotalcita [37]. No entanto, há uma suave diminuição no pico relacionado ao MgO provocado pelo aumento da razão molar de zinco na estrutura do HDL de  $MgAl$  em  $2\theta$  igual a  $43,2^\circ$  e  $62,8^\circ$  [38]. Uma diminuição no pico MgO também foi observada por Huang *et al.* após o aumento na proporção molar de zinco no HDL calcinado de  $MgZnIn$  [8].

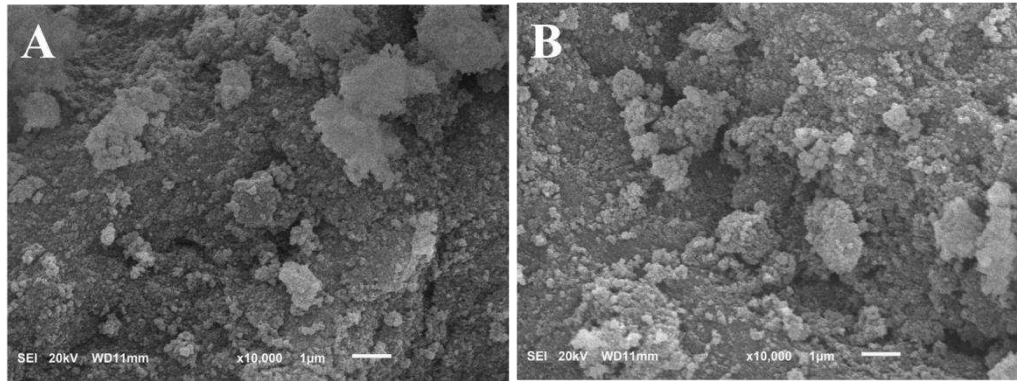


**Fig. 4.** Espectros de difração de raios-X das amostras calcinadas: MgZnAl-5 (A), TiO<sub>2</sub> (B), TiO<sub>2</sub>/MgAl (C), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-1 (D), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 (E), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-10 (F) e TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-15 (G). A, anatásio; R, rutilo.

### 3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

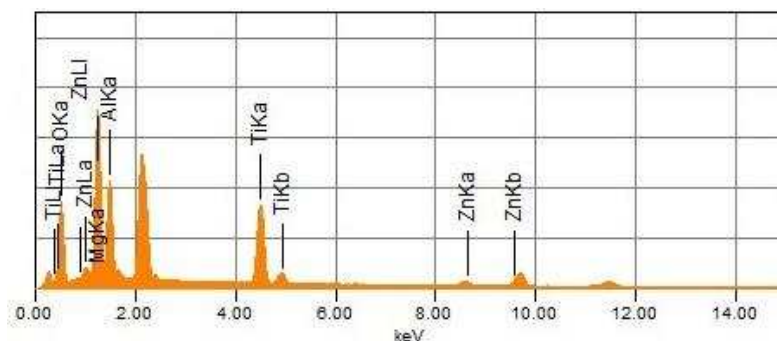
Na Fig. 3A é mostrada a micrografia do fotocatalisador não-calcinado TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-CO<sub>3</sub>-5. Pode-se observar o recobrimento aleatório do HDL de MgZnAl-5 com nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, formando aglomerados de aparência esponjosa que são responsáveis pelo aumento da heterogeneidade da superfície dos fotocatalisadores [35,39]. Após a calcinação (Fig. 4B), a estrutura lamelar colapsa e uma solução sólida de óxidos mistos com partículas grandes foi formada, aumentando ainda mais a

heterogeneidade da superfície. Provavelmente, isto pode ser atribuído à agregação das lamelas que ocorre durante a etapa de calcinação [26], conforme pode ser observado pela ausência dos picos (003) e (006) nos resultados de DRX [35].



**Fig. 5.** Imagem de MEV dos compostos de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-CO}_3-5$  (A) e  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  (B).

De acordo com a análise de EDS apresentada na Fig. 6 foi possível confirmar uma correspondência na composição percentual atômica dos metais no composto de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  de 15,2% Mg, 0,71% Zn, 7,52% Al, 7,86% Ti, correspondente à relação (Mg+Zn):Al:Ti de 2,01:1:1,04 e à razão molar  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  de 4,68%. A relação percentual atômica encontrada pela análise de EDS está em concordância com a utilizada no preparo do composto (2:1:1) e confirmada pela técnica de ICP-MS (Tabela 1).



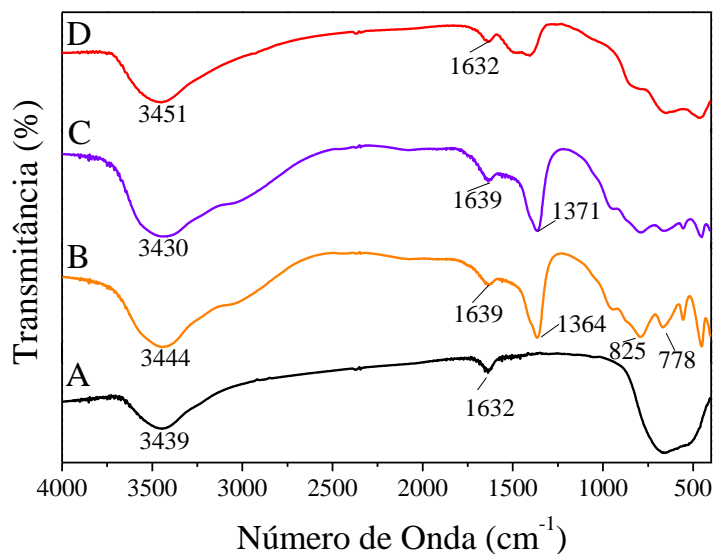
**Fig. 6.** Espectroscopia de energia dispersiva para  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ .

### 3.1.4 Análise espectroscopia de Infravermelho

A Fig. 7A mostra o espectro obtido para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , no qual existe uma banda de absorção na região de baixa frequência entre  $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  associada ao modo de vibração Ti-O, resultante da estrutura de ligações Ti-O-Ti. A banda de absorção em  $1632\text{ cm}^{-1}$ , devido à presença de flexão de vibração da ligação O-H, devido à reabsorção da água da atmosfera pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Ti-OH) [40].

Na Fig. 7B, a banda de absorção larga em  $3444\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos O-H (v O-H) das moléculas de água intercamadas e também dos hidróxidos de metais nas camadas que compõem  $\text{MgZnAl-CO}_3\text{-}5$  [18]. A banda fraca próxima a  $1632\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de flexão das moléculas de água. Uma banda em  $1364\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico dos íons carbonatos. Além disso, bandas de absorção abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são correspondente principalmente a vibrações de metal-oxigênio e metal-oxigênio-metal nas camadas de HDL do tipo brucita. De acordo com a literatura, as bandas centradas em  $778\text{ cm}^{-1}$  e  $825\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a HDL de MgAl e ZnAl, respectivamente [18,41].

De acordo com a Fig. 7C, percebe-se que a incorporação do  $\text{TiO}_2$  ao HDL de  $\text{MgZnAl-}5$  não prejudicou a formação das lamelas, pois ainda há presença de bandas em  $825$  e  $778\text{ cm}^{-1}$ . Após o tratamento térmico à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 7D), percebe-se uma diminuição nas bandas referentes às hidroxilas ( $3451\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonatos ( $1371\text{ cm}^{-1}$ ), indicando perda de água e  $\text{CO}_2$ , como esperado. A presença do  $\text{TiO}_2$  no compósito calcinado de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-}5$  pode ser evidenciada pelo ombro da ligação O-Ti-O em  $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ . A variação na razão molar de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  apresentou nenhuma diferença significativa nos espectros de infravermelho.

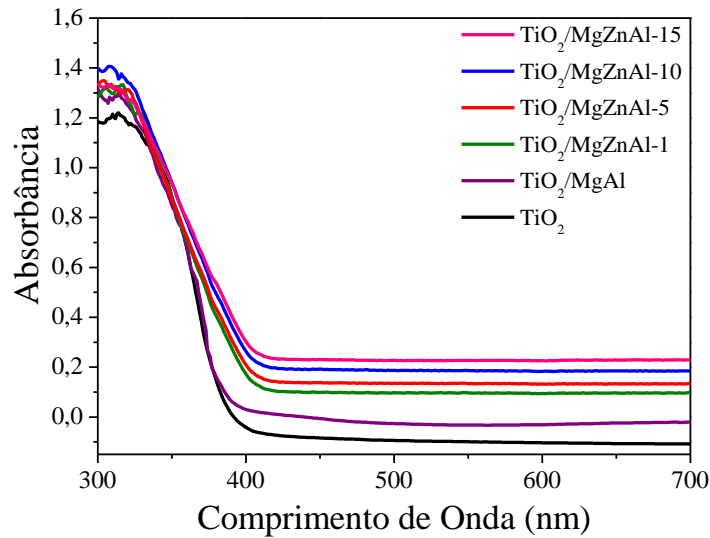


**Fig. 7.** Espectros de infravermelho das amostras: TiO<sub>2</sub> (A), MgZnAl-CO<sub>3</sub>-5 (B), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-CO<sub>3</sub>-5 (C) e TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 (D).

### 3.1.5 Determinação dos valores de band-gap

A Fig. 8 mostra os espectros de absorção dos fotocatalisadores obtidos pela reflectância difusa UV-Vis. O TiO<sub>2</sub> apresenta uma intensa banda de absorção na região UV abaixo de 385 nm, que tem origem na transição de transferência eletrônica que ocorre entre o orbital 2p do átomo de oxigênio para o 3d do Ti [42]. O deslocamento no máximo de absorção para maiores comprimentos de onda nos compósitos calcinados com maior razão molar de Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> indica que menor energia foi necessária para a atividade fotocatalítica. O deslocamento no máximo de absorção é suposto ser devido às interações eletrônicas entre os orbitais moleculares dos átomos de Zn, Mg e Al, com o TiO<sub>2</sub>, construindo um novo orbital molecular e, desta forma, reduzindo a diferença na banda de energia.

Pode-se observar fenômenos similares entre o TiO<sub>2</sub> associado a outros compostos como: óxido de zinco [43], óxido de grafeno [44], nanotubos de carbono-grafeno [45] e hidróxido duplo lamelar – MgAl [35].



**Fig. 8.** Espectro de absorção UV-Vis dos fotocatalisadores.

A energia de band-gap ( $E_g$ ) foi determinada pela relação de Tauc, utilizando a função Kubelka–Munk transformada de acordo com as Eq. (1) – (3) [46]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

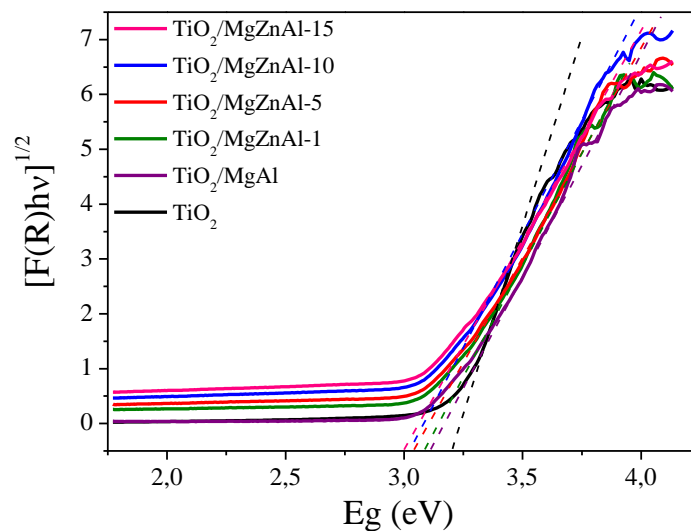
$$[F(R)h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de vibração, o coeficiente  $A$  é uma constante,  $E_g$  é o valor de band-gap,  $R$  é a reflectância difusa, e o valor  $n$  é igual a  $1/2$  para transições diretas.

A energia de band-gap para os fotocatalisadores foi calculada através da extrapolação da região linear até o eixo das abcissas, plotando a função Kubelka-Munk

transformada  $[F(R)hv]^{1/2}$  versus a energia de band-gap ( $h\nu$ ), tal como mostrado na Fig. 9. Pode-se observar que a energia de band-gap do  $TiO_2$  diminuiu de 3,2 eV para 3,12 eV no compósito  $TiO_2/MgAl$ . No entanto, com a substituição do Mg pelo cátion Zn na estrutura da hidrotalcita, o band-gap deslocou ainda mais a região do visível. Isto pode ser atribuído à formação do óxido de zinco através da calcinação nos compósitos, pois este apresenta valor de band-gap aproximadamente 3,0 eV e, combinado ao  $TiO_2$  (3,2 eV), ocorreu uma diminuição nos valores de band-gap [6,47]. Desta forma, observa-se que o aumento na razão molar de  $Zn^{2+}/Mg^{2+}$  no compósito diminui a energia de band-gap de 3,12 eV do  $TiO_2/MgAl$  para 3,08 eV ( $TiO_2/MgZnAl-1$ ), 3,06 eV ( $TiO_2/MgZnAl-5$ ), 3,04 eV ( $TiO_2/MgZnAl-10$ ) e 3,00 eV ( $TiO_2/MgZnAl-15$ ). Comportamento similar foi observado em outros estudos devido ao aumento na razão molar de Zn com a diminuição nos valores de band-gap [17,33].



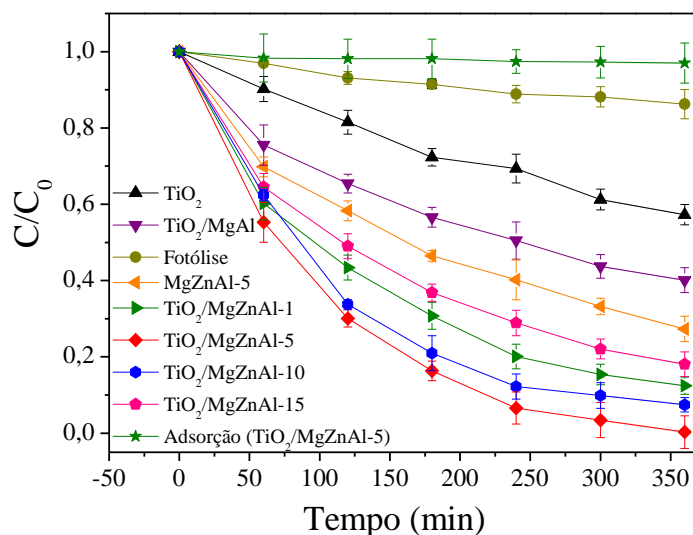
**Fig. 9.** Determinação dos valores de band-gap ( $E_g$ ) para os fotocatalisadores.

### 3.2 Atividade fotocatalítica

Antes da avaliação da atividade fotocatalítica foram realizados estudos para avaliar os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), que foram obtidos empregando-se o método baseado em parâmetros de curva analítica. Uma das maneiras de calcular o LD é pela razão entre os coeficientes linear e angular da curva analítica multiplicada por 3,3 [48]. Observou-se então que a quantidade mínima detectável para o fenol foi de 0,0364 µg/mL. Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, mas multiplicado-se por 10 [48]. Verificou-se o LQ encontrado para o fenol foi de 0,1103 µg/mL.

De acordo com a Fig. 10, o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 adsorveu apenas 3% do fenol em solução após 360 min na ausência de radiação UV-Vis. Em todos os ensaios de (foto)degradação, o pH da solução de fenol aumentou de 5,2 para 9,7 após 30 minutos e gradualmente até 10,6 após 360 min. O aumento no valor de pH durante os experimentos fornece evidências para a reconstrução lamelar da hidrotalcita calcinada, também observada em outros estudos [30,33]. De acordo com Chen *et al.*, durante a reconstrução lamelar da hidrotalcita, a intercalação com a molécula de fenol é reduzida. O anel benzil do fenol em pH 10,7 é hidrofóbico e volumoso e, com isso, não proporciona qualquer interação eletrostática com as camadas de hidróxidos presentes nas camadas dos compósitos; há, também, uma fraca afinidade pelo ânion fenolato. Estes autores sugerem que a afinidade do HDL pelo fenolato deve ser mais fraca do que pelo íon hidroxila (OH<sup>-</sup>). Apesar de mais de 60% do fenol estar dissociado em ânion fenolato em pH 10 – 11 (pK<sub>a</sub> = 9,8), o grau de intercalação do fenolato é baixo, permanecendo a maior parte em fase aquosa [49]. Aliado a isto, há preferência na reconstrução do HDL pelo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, principalmente sob condições básicas, reduzindo, assim, a possibilidade na intercalação com a molécula de fenol [49]. Pode-se avaliar a

presença do carbonato presente no fotocatalisador de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  através do espectro de IV do material reutilizado (Fig. 15C), no qual há uma banda em  $1365\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao carbonato.



**Fig. 10.** Concentração de fenol remanescente em função do tempo por diferentes fotocatalisadores. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador.

A fotólise através da irradiação por UV-Vis degradou 14% do fenol inicial, enquanto a adição dos fotocatalisadores aumentou a porcentagem de degradação. O catalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgAl}$  removeu 60% do fenol; contudo os fotocatalisadores contendo zinco produziram maior fotodegradação do fenol. Como mostrado na Fig. 10, com o aumento na razão molar de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  de 1% para 5%, ocorre um aumento na fotodegradação de fenol de 88 para aproximadamente 100%. Já o aumento na razão molar de Zn de 10% para 15% proporcionou diminuição na quantidade de fenol removido de 93 e 82%, respectivamente.

Tais resultados devem-se à maior área superficial, ao volume dos poros (Tabela 1) e à adição de uma ótima quantidade óxido de zinco nas camadas da hidrotalcita que compõem o compósito  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ , o que implica em maior quantidade de sítios disponíveis para interagir com  $\text{TiO}_2$ , melhorando, desta forma, as propriedades fotocatalíticas. Uma grande área superficial nos compósitos fotocatalisadores pode produzir mais pares elétron-lacuna e, assim, aumentar a formação de radicais hidroxila na fotodegradação de fenol [50]. Nos compósitos preparados com uma menor razão molar de zinco (1% e 5% *versus* 10% e 15%), este elemento encontra-se melhor distribuído ao longo das camadas da hidrotalcita [33]. A incorporação de um excesso do cátion Zn (10 e 15% zinco, como neste estudo) em substituição ao Mg nas camadas da hidrotalcita pode provocar um aumento da tensão na estrutura cristalina da hidrotalcita devido às diferenças entre os raios iônicos do Zn (0,074 nm) e Mg (0,072 nm) [11,51]. Portanto, a incorporação de Zn na estrutura da camada é limitada, caso contrário, a estrutura irá ser danificada causando uma menor área superficial e volume dos poros [8].

Menor concentração do cátion  $\text{Mg}^{2+}$  na estrutura de hidrotalcita pode levar a uma menor área de superfície, volume de poros e uma distribuição irregular do zinco, como observado neste estudo (Tabela 1) e evidenciado por Valente *et al.* [33], Alanis *et al.* [17] e Sánchez-Cantú *et al.* [52]. A presença de Mg no compósito pode melhorar a estabilidade do fotocatalisador, semelhante a outros HDLs ternários [8,53] e contribuir para uma melhor dispersão do ZnO sobre a superfície das amostras calcinadas [8].

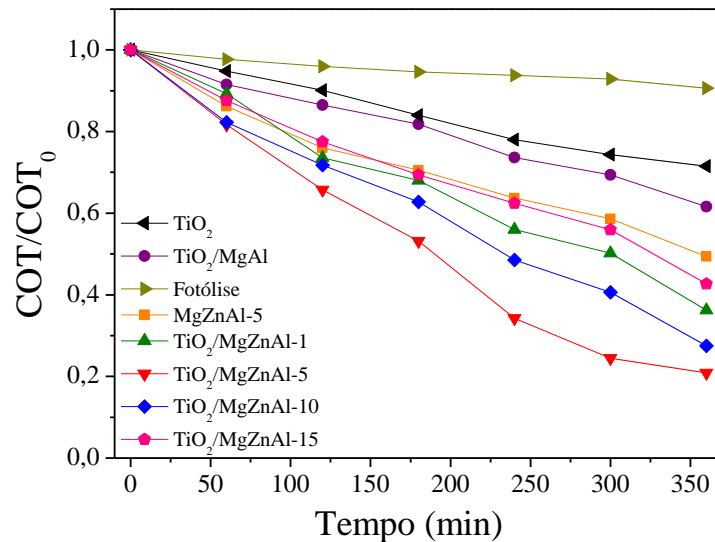
Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os estudos de Valente *et al.* [33] na síntese de um fotocatalisador de Mg-Zn-Al, na qual um valor acima de 5% (m/m) de zinco no HDL diminuía a eficiência fotocatalítica do catalisador na fotodegradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético e do fenol. De acordo com estes

autores a superioridade da hidrotalcita com 5% de Zn deve-se ao aumento dos sítios cataliticamente ativos e a uma melhor distribuição do ZnO ao longo das camadas da brucita, uma vez que a distribuição de um segundo cátion bivalente (Zn) não é uniforme após a reconstrução do HDL calcinado. Huang *et al.* estudaram o HDL ternário de Mg-Zn-In para fotodegradação do azul de metileno e observaram a existência de uma relação molar adequada entre  $Mg^{2+}/Zn^{2+}$  para se obter uma área superficial máxima resultando numa maior eficiência fotocatalítica [8].

Tzompantzi *et al.* [47] encontraram que a razão molar de Zn/Al de 1,47 resulta em um aumento na eficiência fotocatalítica, enquanto que com maiores valores, 1,67 e 3,81, têm-se uma diminuição na degradação. Este comportamento ficou evidente nos compósitos preparados neste trabalho. Diversos estudos mostraram que o aumento na proporção de Zn em relação ao  $TiO_2$  não acarretou aumento na eficiência fotocatalítica do processo [6,7,54,55]. Segundo Zhao *et al.*, o excesso de Zn associado ao  $TiO_2$  pode conduzir a formação excessiva de vacância de oxigênio superficial, que age como armadilhas de elétrons e, assim, retardada as transferências eletrônicas, reduzindo as atividades fotocatalíticas [56]. Desta forma, um excesso de zinco presente na estrutura da hidrotalcita pode estar reduzindo a eficiência fotocatalítica do  $TiO_2$ .

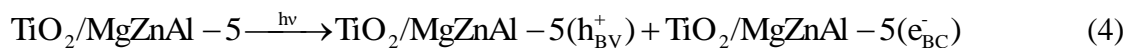
O fotocatalisador MgZnAl-5 produziu 73% de remoção do fenol, enquanto combinado com  $TiO_2$  ( $TiO_2$ /MgZnAl-5) aumentou a remoção em 27%, resultando em uma eficiência fotocatalítica ~100%. Esta eficiência foi influenciada pelo aumento na geração do radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) devido à formação de mais pares elétrons-lacunas gerados sob radiação dos compósitos contendo  $TiO_2$ . Portanto, é necessário ter uma relação molar apropriada entre os átomos de Zn, Mg, Al e  $TiO_2$ , com a finalidade de atingir uma eficiente degradação fotocatalítica do fenol.

A remoção de COT foi quantificada para medir o grau de mineralização do fenol (Fig. 11). O catalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  que produziu a maior remoção de fenol (Fig. 10) também resultou na maior redução de COT, cerca de 80% em 360 min.



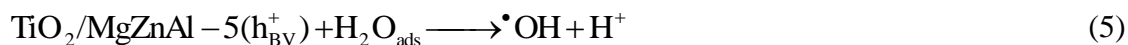
**Fig. 11.** Análises de COT para a fotodegradação da solução de fenol. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador.

O esquema proposto para a degradação do fenol pelo composto fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  apresentado na Fig. 12 pode ser resumido da seguinte forma: quando um fóton ( $h\nu$ ) de energia igual ou maior à energia de band-gap incide sobre as partículas do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ , um elétron da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), levando à geração simultânea de uma lacuna na banda de valência ( $h^+$ ) e de um excesso de elétrons na banda de condução ( $e^-$ ) (Eq. (4)) [57]

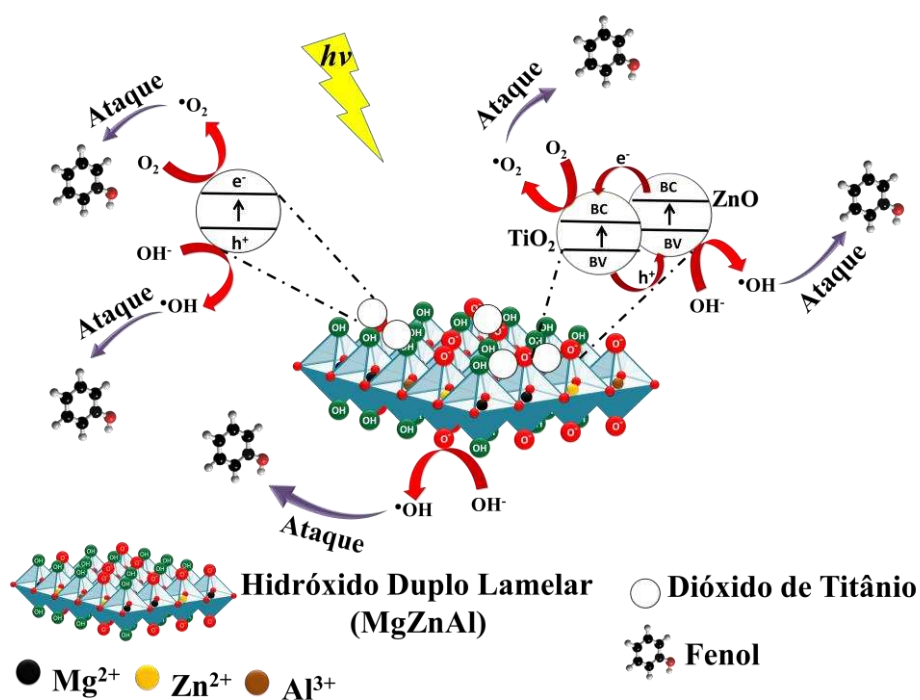


As lacunas fotogeradas ( $h^+$ ) possuem potenciais suficientemente positivos para gerar radical  $\bullet\text{OH}$  a partir de moléculas de água adsorvidas em sua superfície (Eq. (5))

ou através de íons hidroxila (Eq. (6)), os quais podem posteriormente oxidar poluentes orgânicos (Eq.(7) e (8)) [16,57,58].



Aliado a isto, os grupos hidroxila presentes na estrutura do HDL podem reagir com as lacunas foto geradas na BV do  $\text{TiO}_2$ , e assim promover a produção de  $\cdot\text{OH}$  [35,39,58].

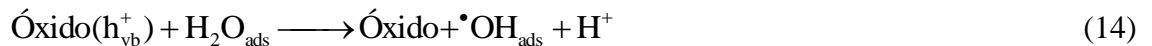


**Fig. 12.** Ilustração esquemática dos prováveis processos fotocatalíticos que ocorrem na superfície do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ .

A presença do oxigênio na BC pode gerar ânion superperóxido (Eq. (9)), o qual pode produzir peróxido orgânico (Eq. 10) e peróxido de hidrogênio (Eq. (11)), que também proporcionam a geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  (Eq. (12)) [16,57–59].



A presença dos óxidos obtidos pela calcinação do HDL pode exercer influência para a geração do radical hidroxila (Eq. (13) e (14)). De acordo com a Eq. (15), o radical hidroxila pode ser reduzido pelos elétrons da banda de condução e, desta forma, promover a reconstrução da estrutura do óxido através da rehidroxilação [17,18].



A combinação do semiconductor ZnO obtido pela calcinação do HDL com o  $\text{TiO}_2$  possibilitou a utilização da radiação visível em processos fotocatalíticos (Fig. 7) [60]. Com a absorção da radiação pelo ZnO, pode ocorrer a passagem de um elétron da BV para sua BC. Este elétron migra para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , sendo possível promover o processo catalítico na superfície do  $\text{TiO}_2$  presente no compósito (Eq. (16)) [56,61].



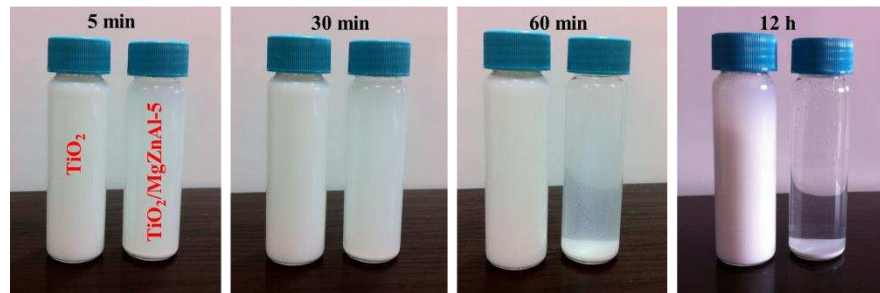
A Tabela 2 apresenta um breve resumo de estudos de degradação fotocatalítica do fenol publicados na literatura. Pode-se observar que a degradação do fenol pelo

catalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  mostrou um desempenho satisfatório em comparação a outros catalisadores anteriormente relatados.

**Tabela 2.** Comparativo entre diferentes fotocatalisadores utilizados para fotodegradação do fenol.

Fotocatalisador	Concentração inicial (mg/L)	Condição Experimental	Dose (g/L)	Taxa (%) de degradação	Refs
Fe- $\text{TiO}_2$	33,5	Lâmpada de alta pressão, 125 W; UV-Vis	1,0	8 h de irradiação: ~ 66	[62]
N-Si codopando $\text{TiO}_2$	10	Lâmpada Xenônio 500 W; UV-Vis	1,0	8 h de irradiação: ~ 99	[63]
ZnO/ $\text{La}_2\text{O}_3$ (dopado com K)	20	Lâmpada halogênio 300 W; UV-Vis	1,0	2,5 h de irradiação: 98,5	[64]
$\text{CeO}_2$ -ZnTi-LDHs	50	Lâmpada Hg; 300 W	1,0	Após 7 h de irradiação: ~ 90	[65]
ZnAlLa	40	Lâmpada Hg, 300 W; radiação UV-Vis	1,0	5 h de irradiação: ~ 100	[16]
$\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$	30	350W; radiação 300-2500 nm	2,0	3 h de irradiação: 96,2	[66]
$\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$	50	Lâmpada Hg 125 W; radiação > 300 nm,	1,0	Após 6 h de irradiação ~100	<b>Este estudo</b>

A Fig. 13 ilustra os ensaios de separação por sedimentação onde o  $\text{TiO}_2$  impregnado na hidrotalcita formando o composto  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  pode ser mais facilmente separado do meio aquoso que o  $\text{TiO}_2$  comercial. Esta é uma importante propriedade dos fotocatalisadores para poderem serem utilizados nas aplicações práticas [67].



**Fig. 13.** Experimentos de separação por sedimentação do composto fotocatalisador preparado de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  comercial.

### 3.3 Cinética de fotodegradação do fenol

O modelo de Langmuir-Hinshelwood é comumente utilizado para descrever a cinética de pseudo-primeira-ordem da degradação dos poluentes orgânicos, que ocorrem na interface sólido-líquido [18]. Este modelo relaciona a taxa de degradação do fenol  $r$  (mg/L min), tempo de reação  $t$  (min) e a concentração do composto orgânico  $C$  (mg/L) como expressado na Eq. (17) [68]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (17)$$

onde  $k_r$  é a constante de velocidade intrínseca e  $K_{ad}$  é a constante de equilíbrio da adsorção. Em baixas concentrações dos compostos orgânicos  $K_{ad}C$  é negligenciável [33,69] e o modelo se reduz à Eq. (18) e pode ser descrito como cinética de pseudo-primeira-ordem no intervalo  $[C, C_0]$ .

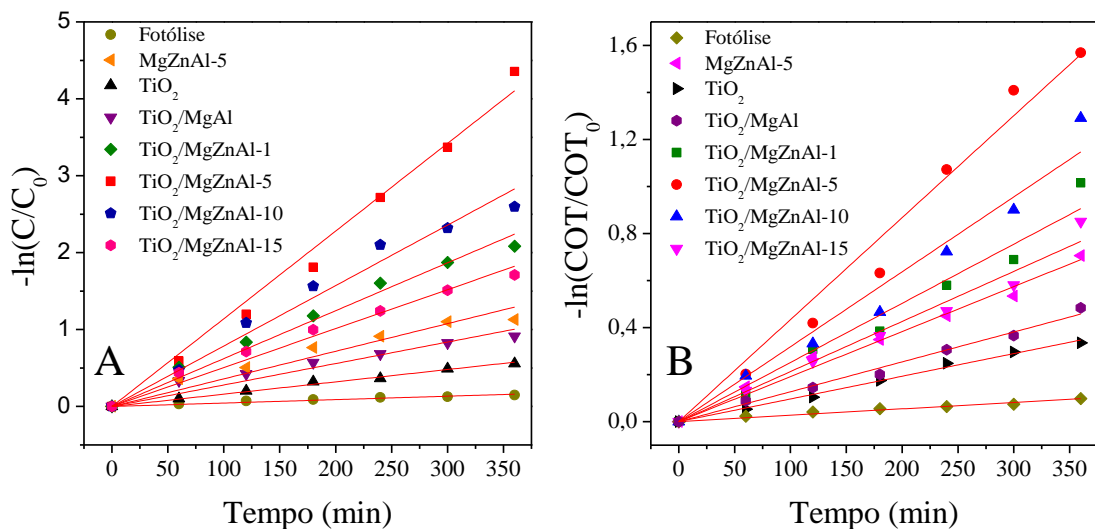
$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} t \quad (18)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de fenol após o equilíbrio de adsorção-dessorção no  $t = 0$  min e  $K_{app}$  é a constante de velocidade aparente ( $K_{app} = k_r K_{ad}$ ) [70]. Neste modelo

a plotagem de  $-\ln(C/C_0)$  versus tempo (t) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente ( $K_{app}$ ).

A Fig. 14 apresenta os estudos cinéticos da fotodegradação do fenol pelos fotocatalisadores que foram utilizados para determinar a constante de velocidade aparente ( $K_{app}$ ) e o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ). O tempo de meia-vida, no tempo de  $C = 0,5C_0$ , é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de pseudo-primeira-ordem (Eq. (19)) [46],

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (19)$$



**Fig. 14.** Cinética de degradação de pseudo-primeira-ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores, usados para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood. Fenol analisado por CLAE-DAD (A) e COT (B).

Os resultados de fotodegradação para o fenol (Fig. 14A) e COT (Fig. 14B) ajustaram bem ao modelo de cinética de pseudo-primeira-ordem, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) maiores que 0,98. A constante aparente, o tempo de meia-vida e o coeficiente de determinação estão resumidos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Constante aparente ( $K_{app}$ ), tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação do fenol de acordo com as análises via CLAE-DAD e COT.

	Fenol (CLAE-DAD)			COT		
	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Fotólise	0,0005	1556,1	0,9865	0,0003	2539,0	0,9894
MgZnAl-5	0,0036	193,8	0,9809	0,0019	362,9	0,9950
TiO <sub>2</sub>	0,0016	433,2	0,9969	0,0009	718,3	0,9976
TiO <sub>2</sub> /MgAl	0,0028	248,4	0,9880	0,0013	545,8	0,9958
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-1	0,0062	111,3	0,9940	0,0025	275,1	0,9873
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-5	0,0114	60,8	0,9956	0,0040	159,7	0,9910
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-10	0,0079	88,2	0,9918	0,0032	217,3	0,9913
TiO <sub>2</sub> /MgZnAl-15	0,0051	136,9	0,9930	0,0022	325,4	0,9903

Os tempos de meia-vida de 248,4 min (fenol por CLAE-DAD) e 545,8 min (COT) foram encontrados para o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/MgAl. Entretanto, com o preparo de compósitos contendo Zn nas camadas da hidrotalcita ocorre um aumento na degradação. O compósito TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 reduziu os tempos de meia-vida para 60,8 min (fenol por CLAE-DAD) e 248,4 min (COT), o que corresponde a  $K_{app} = 0,0114 \text{ min}^{-1}$  (fenol por CLAE-DAD) e  $K_{app} = 0,0040 \text{ min}^{-1}$  (COT), respectivamente.

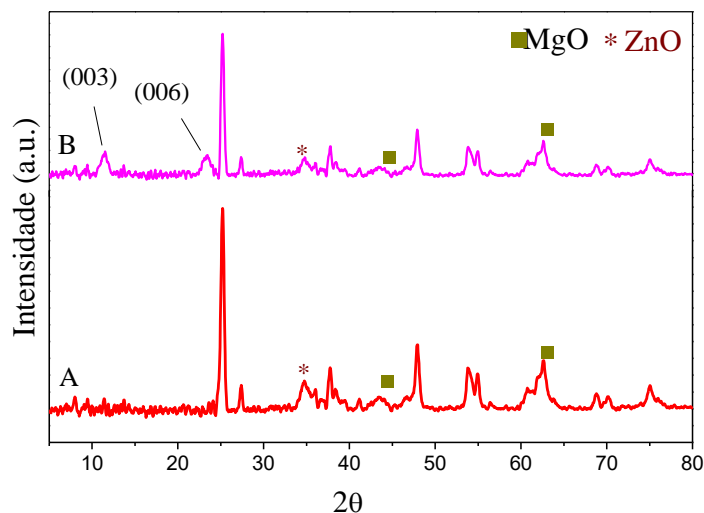
Como comparativo, o estudo feito por Valente *et al.* [33] com HDL de Mg-Zn-Al apresentou uma degradação de fenol próxima a 70% (concentração inicial de 40 mg/L), em 6 h com  $K_{app} = 0,199 \text{ min}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 208,2 \text{ min}$ , enquanto Prince *et al.* na degradação do fenol obtiveram próximo a 80% de remoção da solução inicial de 40 mg/L utilizando o HDL de 3ZnAl-c, em 6 h com  $K_{app} = 0,0044 \text{ min}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 156,0 \text{ min}$  [12]. Estes mesmos autores utilizando o HDL calcinado de Zn(Ga)Al-5c obtiveram 60% de remoção do fenol em 6 h, partindo de uma solução de 80 mg/L com  $K_{app} = 0,0039 \text{ min}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 174,0 \text{ min}$  [12]. No trabalho de Chwein-Huann *et al.* [71], o

fenol foi degradado em 180 min com  $K_{app} = 0,014 \text{ min}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 49,3 \text{ min}$  (concentração inicial de 50 mg/L, 1 g/L de  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P25)), porém foi requerida a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,05 mg/L) e uma lâmpada UV de 400 W. Portanto, pode-se concluir que o compósito fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  mostrou uma performance cinética satisfatória, com potencial para eliminar compostos fenólicos em meio aquoso.

### 3.4 Reutilização

Para efeito de aplicação prática, é essencial avaliar a reutilização e estabilidade do fotocatalisador. Os experimentos foram realizados com a recuperação (300 mg) e reutilização do material, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes. Os resultados revelaram que o compósito de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  mostrou boa atividade fotocatalítica para os cinco ciclos sucessivos. O rendimento para a degradação do fenol foi de 96%, 90%, 88%, 86% e 81%, para os cinco ensaios, respectivamente, enquanto pelas análises de COT, os rendimentos do primeiro ao quinto ciclos foram de 77%, 74%, 70%, 68% e 65%, respectivamente.

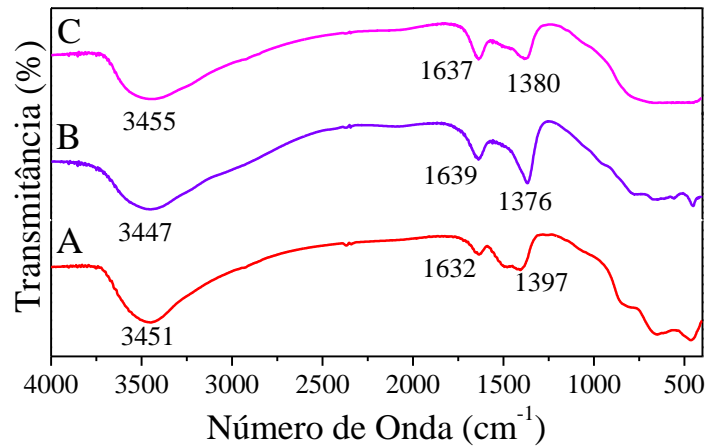
As análises de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho foram utilizadas para investigar a estabilidade do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ . De acordo com as análises de DRX apresentadas na Fig. 15B, nota-se o reaparecimento principalmente dos picos referentes ao HDL em  $2\theta$  igual a  $11,53^\circ$  (003) e  $23,4^\circ$  (006) em relação ao material calcinado (Fig. 15A). O aparecimento destes picos ocorre devido à estrutura do HDL compondo o compósito calcinado de  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ , ser capaz de se regenerar parcialmente ou completamente quando colocado em contato com água ou solução, fenômeno este conhecido como “efeito memória” [19]. Além disto, vale ressaltar a presença dos picos referentes ao óxido de zinco e ao óxido de magnésio, porém com menores intensidades (Fig. 15B).



**Fig. 15.** Espectro de difração de raios-X do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$  antes (A) e após (B) cinco ciclos de reutilização. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador.

De acordo com os espectros de IV do fotocatalisador reutilizado (Fig. 16C), pode-se observar a presença de uma banda larga por volta de  $3455\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento O-H e em  $1637\text{ cm}^{-1}$  ao modo de flexão das moléculas de água adsorvidas pelo contato com a solução aquosa de fenol. As bandas  $1397$ ,  $1380$  e  $1376\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento simétrico dos íons carbonato intercalados no HDL [20].

Pelas análises do espectro de infravermelho do fotocatalisador em meio aquoso (Fig. 16B) e comparando com o espectro do material calcinado (Fig. 16C) pode-se perceber que não existem picos correspondentes ao fenol, bem como aos seus possíveis intermediários. Isto é mais um indicativo que as moléculas de fenol podem ter sido mineralizadas pelo  $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ .



**Fig. 16.** Espectro de infravermelho do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 calcinado (A), TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 hidratado (B) e TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 (C) após os cinco ciclos de reutilização. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg/L, dose de 300 mg fotocatalisador.

#### 4. CONCLUSÕES

Novos fotocatalisadores contendo óxidos de zinco obtidos pela calcinação do hidróxido duplo lamelar ternário (Mg, Zn e Al) impregnados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram preparados com sucesso. Os fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub>/MgZnAl foram utilizados na fotodegradação de fenol em solução aquosa sob radiação UV-Vis ( $\lambda > 300$  nm), apresentando uma alta atividade fotocatalítica. A melhor razão molar Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> obtida foi de 5%, e o compósito fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 resultou numa remoção de aproximadamente 100% de fenol e 80% de COT de uma solução inicial de fenol igual 50 mg/L (300 mL) após 360 min. O TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 apresentou boa estabilidade após 5 ciclos de reuso, mostrando assim um potencial promissor para aplicações práticas. A remoção do fenol com o novo fotocatalisador foi superior ao obtido pelo TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa, P25). Isto se deve ao seu menor valor de band-gap (3,06 eV *vs* 3,2 eV) e, provavelmente, a diminuição nas taxas de recombinação de pares elétrons-lacunas devido a presença do óxido de zinco. Desta forma, o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 deslocou a absorção de luz para maior comprimento de onda, sendo necessária menor energia para a atividade fotocatalítica, o que ocasionou um aumento na eficiência para a remoção do fenol. Os novos fotocatalisadores apresentaram um efeito de sinergismo ocasionado pelo suporte da hidrotalcita, presença do óxido de zinco associada à fotoatividade do TiO<sub>2</sub> e, como resultado, a formação de um compósito com alta capacidade fotocatalítica. Além disto, os novos compósitos fotocatalisadores podem ser separados mais facilmente por sedimentação do que o TiO<sub>2</sub> comercial.

**5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] G. Zhang, F. Teng, C. Zhao, L. Chen, P. Zhang, Y. Wang, et al., Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/carbon@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposite prepared by two-step hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 384–390.
- [2] W. Li, D. Wu, Y. Yu, P. Zhang, J. Yuan, Y. Cao, J. Xu, Investigation on a novel ZnO/TiO<sub>2</sub>-B photocatalyst with enhanced visible photocatalytic activity, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 58 (2014) 118–123.
- [3] X. Guo, C. Chen, W. Song, X. Wang, W. Di, W. Qin, CdS embedded TiO<sub>2</sub> hybrid nanospheres for visible light photocatalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 387 (2014) 1–6.
- [4] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-P25, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 28–35.
- [5] Y. Cao, T. He, Y. Chen, Y. Cao, Fabrication of rutile TiO<sub>2</sub>-Sn/Anatase TiO<sub>2</sub>-N heterostructure and its application in visible-light photocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3627–3633.
- [6] G.S. Pozan, A. Kambur, Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO<sub>2</sub> catalysts for 4-chlorophenol degradation, *Chemosphere.* 105 (2014) 152–159.
- [7] Y. Chen, C. Zhang, W. Huang, C. Yang, T. Huang, Y. Situ, H. Huang, Synthesis of porous ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 531–538.
- [8] L. Huang, S. Chu, J. Wang, F. Kong, L. Luo, Y. Wang, Z. Zou, Novel visible light driven Mg-Zn-In ternary layered materials for photocatalytic degradation of methylene blue, *Catal. Today.* 212 (2013) 81–88.
- [9] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P.F. Fontes, Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico, *Quim. Nova.* 36 (2013) 419–425.
- [10] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Hussein, Influence of sodium dodecyl sulfate concentration on the photocatalytic activity and dielectric properties of intercalated sodium dodecyl sulfate into Zn-Cd-Al layered double hydroxide, *Mater. Res. Bull.* 62 (2015) 122–131.
- [11] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139–150.
- [12] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-damián, F. Hernández-Beltrán, J.S. Valente, Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B, Environ.* 163 (2015) 352–360.
- [13] Š. Paušová, J. Krýsa, J. Jirkovský, G. Mailhot, V. Prevot, Photocatalytic behavior

- of nanosized TiO<sub>2</sub> immobilized on layered double hydroxides by delamination/restacking process, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3709–3718.
- [14] O. Rudic, J. Ranogajec, T. Vulic, S. Vucetic, D. Cjepa, D. Lazar, Photo-induced properties of TiO<sub>2</sub>/ZnAl layered double hydroxide coating onto porous mineral substrates, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9445–9455.
- [15] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO<sub>2</sub>-Zn-Al LDH based photocatalysts, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1624–1633.
- [16] F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, J.L. Rico, A. Mantilla, Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs, *Catal. Today.* 220-222 (2014) 56–60.
- [17] C. Alanis, R. Natividad, C. Barrera-Diaz, V. Martínez-Miranda, J. Prince, J.S. Valente, Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 140-141 (2013) 546–551.
- [18] X. Wang, P. Wu, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, Z. Dang, NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 195–205.
- [19] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez, Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 277 (2014) 82–89.
- [20] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L.A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 88–97.
- [21] E.M. Seftel, M. Niarchos, N. Vordos, J.W. Nolan, M. Mertens, A.C. Mitropoulos, E.F. Vansant, P. Cool, LDH and TiO<sub>2</sub>/LDH-type nanocomposite systems: A systematic study on structural characteristics, *Microporous Mesoporous Mater.* 203 (2015) 208–215.
- [22] M.-H. Liao, C.-H. Hsu, D.-H. Chen, Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2020–2026.
- [23] Z. He, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 376–382.
- [24] N.M. Bahadur, T. Furusawa, M. Sato, F. Kurayama, N. Suzuki, Rapid synthesis, characterization and optical properties of TiO<sub>2</sub> coated ZnO nanocomposite particles by a novel microwave irradiation method, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1383–1388.
- [25] X. Zheng, D. Li, X. Li, J. Chen, C. Cao, J. Fang, J. Wang, Y. He, Y. Zheng,

- Construction of ZnO/TiO<sub>2</sub> photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties, *Appl. Catal. B Environ.* 168-169 (2015) 408–415.
- [26] R. Lu, X. Xu, J. Chang, Y. Zhu, S. Xu, F. Zhang, Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 111-112 (2012) 389–396.
- [27] B. Aysin, A. Ozturk, J. Park, Silver-loaded TiO<sub>2</sub> powders prepared through mechanical ball milling, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7119–7126.
- [28] Y. Yang, E. Liu, H. Dai, L. Kang, H. Wu, J. Fan, X. Hu, H. Liu, Photocatalytic activity of Ag–TiO<sub>2</sub>-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 7664–7671.
- [29] N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, S. Anandan, High surface area Ag-TiO<sub>2</sub> nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftiofur sodium, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 541–9.
- [30] G. Mendoza-Damián, F. Tzompantzi, A. Mantilla, A. Barrera, L. Lartundo-Rojas, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 67–72.
- [31] M. Bouraada, F. Belhafaoui, M.S. Ouali, L.-C. de Ménorval, Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg-Al layered double hydroxides., *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 463–7.
- [32] M. Mokhtar, T.S. Saleh, S.N. Basahel, Mg – Al hydrotalcites as efficient catalysts for aza-Michael addition reaction : A green protocol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 353-354 (2012) 122–131.
- [33] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gomez, Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 330–338.
- [34] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, B. Mai, K.E. O'Shea, Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts, *Catal. Today.* 139 (2008) 69–76.
- [35] Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO<sub>2</sub> immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study, *J. Hazard. Mater.* 246-247 (2013) 70–8.
- [36] S. Yuan, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, ZnO nanorods decorated calcined Mg-Al layered double hydroxides as photocatalysts with a high adsorptive capacity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 348 (2009) 76–81.
- [37] C. Gomez-Solís, J.C. Ballesteros, L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, L.A. Díaz Torres, M. Elvira Zarazua-Morin, S. W. Lee, Rapid synthesis of ZnO nanocorns from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl

- orange, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 298 (2015) 49–54.
- [38] J.M. Hidalgo, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, Delaminated layered double hydroxides as catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 470 (2014) 311–317.
- [39] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, J.L. Milagres, L.G. Moura, A.H. Mounteer, M.F. de Almeida, Hydrotalcite-TiO<sub>2</sub> magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, *J. Environ. Manage.* 156 (2015) 225–235.
- [40] B. Rajamannan, S. Mugundan, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, P. Praveen, Properties of sol-gel derived silver doped titania nanoparticles, *Int. J. Curr. Res.* 5 (2013) 2863–2867.
- [41] C.G. Silva, Y. Bouizi, V. Fornés, H. Garcia, Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water, *J. American Chem. Soc.* 131 (2009) 13833–13839.
- [42] Y. Xiaodan, W. Qingyin, J. Shicheng, G. Yihang, Nanoscale ZnS/TiO<sub>2</sub> composites: Preparation, characterization, and visible-light photocatalytic activity, *Mater. Charact.* 57 (2006) 333–341.
- [43] H. Xu, W. Liu, L. Cao, G. Su, R. Duan, Preparation of porous TiO<sub>2</sub>/ZnO composite film and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 301 (2014) 508–514.
- [44] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 361–368.
- [45] C. Wang, M. Cao, P. Wang, Y. Ao, J. Hou, J. Qian, Preparation of graphene-carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity for the removal of dye and Cr (VI), *Appl. Catal. A Gen.* 473 (2014) 83–89.
- [46] Y.A. Shaban, M.A. El Sayed, A.A. El Maradny, R.K. Al Farawati, M.I. Al Zobidi, Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations, *Chemosphere.* 91 (2013) 307–13.
- [47] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J.L. Fernández, R. Gómez, Improved Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds With ZnAl Mixed Oxides Obtained from LDH Materials, *Top. Catal.* 54 (2011) 257–263.
- [48] D. de B. Marthe, L.M. Bittencourt, M.E.L.R. de Queiroz, A.A. Neves, Desenvolvimento de metodologia para determinação de piretroides em manteiga, *Quim. Nova.* 33 (2010) 1389–1393.
- [49] S. Chen, Z.P. Xu, Q. Zhang, G.Q.M. Lu, Z.P. Hao, S. Liu, Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 194–200.

- [50] L. Zou, F. Li, X. Xiang, D.G. Evans, X. Duan, Self-generated template pathway to high-surface-area zinc aluminate spinel with mesopore network from a single-source inorganic precursor, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5852–5859. doi:10.1021/cm0606124.
- [51] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 967–974.
- [52] M. Sánchez-Cantú, L.M. Pérez-Díaz, E. Rubio-Rosas, V.H. Abril-Sandoval, J.G. Merino-Aguirre, F.M. Reyes-Cruz, L. Orea, MgZnAl hydrotalcite-like compounds preparation by a green method: effect of zinc content, *Chem. Pap.* 68 (2014) 638–649.
- [53] M. Crivello, C. Pérez, J. Fernández, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodríguez-Castellón, Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol, *Appl. Catal. A Gen.* 317 (2007) 11–19.
- [54] S.S. Silva, F. Magalhães, T.C. Sansiviero, Nanocompósitos semicondutores de ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes Fotocatalíticos, *Quim. Nova.* 33 (2010) 85–89.
- [55] S. Moradi, P. Aberoomand-Azar, S. Raeis-Farshid, S. Abedini-Khorrami, M.H. Givianrad, The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite, *J. Saudi Chem. Soc.* (2012) 2–7.
- [56] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H.L. Du, L. Shi, Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen-oxygen diffusion flame, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 208–215.
- [57] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 266–271.
- [58] S.P. Paredes, M. a. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, TiO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 914–919.
- [59] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review., *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027.
- [60] S. Yang, Y. Zhang, Y. Guan, S. Tan, J. Xu, S. Cheng, X. Zhang, Water uptake behavior of hydrogen-bonded PVPON-PAA LBL film, *Soft Matter.* 2 (2006) 699–704.
- [61] E. Topkaya, M. Konyar, H.C. Yatmaz, K. Öztürk, Pure ZnO and composite ZnO/TiO<sub>2</sub> catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 430 (2014) 6–11.

- [62] K. Naeem, F. Ouyang, Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 221–226.
- [63] J. Huang, M. Zheng, S. Pang, L. Liu, X. Zhao, L. Dong, X. Liu, Synthesis of N–Si co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the photodegradation of phenol, *React. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 281–292.
- [64] C. Li, R. Hu, L. Qin, R. Ding, X. Li, H. Wu, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite modified by potassium for phenol degradation, *Mater. Lett.* 113 (2013) 190–194.
- [65] E.M. Seftel, M.C. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Assemblies of nanoparticles of CeO<sub>2</sub>–ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 150-151 (2014) 157–166.
- [66] C. Hao, J. Li, Z. Zhang, Y. Ji, H. Zhan, F. Xiao, D. Wang, B. Liu, F. Su, Enhancement of photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with CeO<sub>2</sub> and supported on SiO<sub>2</sub> for phenol degradation, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 17–26.
- [67] E.M. Seftel, E. Popovici, E. Beyers, M. Mertens, H.Y. Zhu, E.F. Vansant, P. Cool, New TiO<sub>2</sub>/MgAl-LDH nanocomposites for the photocatalytic degradation of dyes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 1–7.
- [68] B. Ozturk, G.S. Pozan SOYLU, Synthesis of surfactant-assisted FeVO<sub>4</sub> nanostructure: Characterization and photocatalytic degradation of phenol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 398 (2015) 65–71.
- [69] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49–65.
- [70] O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, S. Sayadi, Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 414–420.
- [71] C.-H. Chiou, C.-Y. Wu, R.-S. Juang, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 322–329.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os estudos mostraram que a remoção de fenol com os novos compósitos fotocatalisadores HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) e TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 foi maior do que a obtida com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), devido à maior área superficial e volume de poros, redução das aglomerações das nanopartículas e deslocamento do máximo de absorção na direção da região do visível.

O compósito HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) apresentou uma capacidade de degradação, ~100%, do fenol em um tempo menor (300 min) do que o TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 (360 min). Estes compósitos fotocatalisadores apresentaram potencial de reutilização por pelo menos 5 ciclos consecutivos. No entanto, o preparo do compósito de TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 mostrou ser mais simples, considerando o tempo de preparo (menos etapas) e a necessidade de menor número de reagentes.

Os compósitos HTC/TiO<sub>2</sub>-Ag(2) e TiO<sub>2</sub>/MgZnAl-5 apresentaram um efeito de sinergismo entre os materiais que os compõem, pois houve aumento na geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, aumento na degradação do fenol, comparados com cada componente utilizado separadamente.

Ambos os compósitos fotocatalisadores apresentaram atividade fotocatalítica superior e podem ser separados mais facilmente por sedimentação do que o TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa, P25). Desta forma, eles apresentam potencial para serem utilizados na eliminação de compostos fenólicos em meio aquoso.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

A continuidade desta pesquisa poderia ser direcionada aos seguintes temas:

- Estudo da degradação fotocatalítica do fenol sob radiação solar;
- Estudo da degradação fotocatalítica aplicada a efluente industrial real;
- Estudo da degradação fotocatalítica aplicada em outros compostos orgânicos tais como: pesticidas, herbicidas, corantes, etc.
- Associar às partículas dos fotocatalisadores uma fase com atividade magnética, como maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) gerando um composto que poderia ser submetido à ação de um campo magnético para realizar a etapa de separação após o uso do catalisador;
- Desenvolvimento de fotocatalisadores suportados para evitar a etapa de recuperação da solução;
- Testar conjuntamente compostos de diferentes naturezas químicas no sentido de elucidar os efeitos mútuos destes compostos nas suas taxas de degradação;
- Estudar outros tipos de metais que podem compor o HDL, como os elementos terras-raras;
- Estudar partículas bimetálicas co-dopando o  $\text{TiO}_2$  no preparo dos compostos.