

PALOMA VIANA FERREIRA DE SOUSA

**PREPARO E AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR MgZnAl-Fe
CALCINADO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO – FOTODEGRADAÇÃO DO
CORANTE ALARANJADO DE METILA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

S725p
2015

Sousa, Paloma Viana Ferreira de, 1984-

Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção – fotodegradação do corante alaranjado de metila / Paloma Viana Ferreira de Sousa. – Viçosa, MG, 2015.

xiv,73f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.62-73.

1. Química analítica. 2. Hidróxido duplo lamelar. 3. Óxido de ferro. 4. Adsorção. 5. Degradação fotoquímica. 6. Corantes. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543

PALOMA VIANA FERREIRA DE SOUSA

**PREPARO E AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR MgZnAl-Fe
CALCINADO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO – FOTODEGRADAÇÃO DO
CORANTE ALARANJADO DE METILA**

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

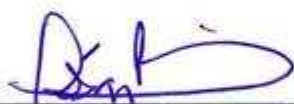
APROVADA: 20 de fevereiro de 2015.



André Fernando de Oliveira



Ann Honor Mounteer



César Reis
(Coorientador)



Sukarno Olavo Ferreira
(Coorientador)



Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Aos meus pais Antonio Ferreira de Sousa e Nadir Viana de Sousa, pelo amor, carinho, por tornarem possíveis a minha educação e formação profissional.

*"Enquanto houver vontade de lutar haverá esperança de vencer."
(Santo Agostinho)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte de todas as forças, que me encoraja a prosseguir e não desanimar.

Aos meus pais Antonio e Nadir pelo amor, incentivo, orações e por acreditarem que meus sonhos poderiam se tornar realidade. Agradeço aos meus irmãos Karine e Aloísio, minha cunhada Rosária e meu sobrinho Felipe, por todo carinho e apoio.

Ao José Neto pelo amor, companheirismo, compreensão e apoio emocional nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Carlos Roberto Bellato pela paciência, ensinamentos, confiança e apoio.

Aos professores César Reis e Sukarno Olavo Ferreira por aceitarem o convite para serem meus coorientadores.

Aos professores Ann Honor Munteer e André Fernando de Oliveira por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta dissertação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química, ao Laboratório de Raios-X (Departamento de Física - UFV), ao LESA – Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (Departamento de Engenharia Civil - UFV), ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (Departamento de Física - UFV) pelos serviços prestados assim como pelas condições materiais para realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Jaderson e Marciano por compartilharem seus conhecimentos e estarem sempre prontos a me ajudar. Ao Carlos Henrique, Claudinéia, Rogério, Renata, Junielly, Ana Paula, Danilo, Cristiane, Isadora, Liany e Camila pela amizade, convívio e aprendizado.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	4
2.1.1. Estrutura.....	4
2.1.2. Aplicações.....	7
2.2. ADSORÇÃO.....	7
2.2.1. Isotermas de adsorção.....	8
2.2.2. Cinética de adsorção.....	10
2.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	11
2.3.1. O óxido de zinco.....	13
2.3.2. Propriedades fotocatalíticas dos HDLs.....	14
2.4. CORANTES SINTÉTICOS.....	15
2.4.1 O alaranjado de metila como composto modelo.....	17
2.4.2. Tratamento de efluentes contendo corantes azos.....	18
2.4.3. Quantificação de corantes em água.....	19
3. OBJETIVOS.....	20
3.1. OBJETIVO GERAL.....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1. PREPARAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	21
4.1.1. Materiais.....	21
4.1.2. Preparo do óxido de ferro.....	21
4.1.3. Preparo dos hidróxidos duplos lamelares MgZnAl e MgZnAl-Fe.....	21
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	23
4.2.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV).....	23
4.2.2. Análise por difração de raios-X.....	23
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
4.2.4. Determinação da razão molar dos metais constituintes do HDL.....	24
4.2.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	24

4.2.6. Reflectância difusa	25
4.3. ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ARTIFICIAL	25
4.4. APLICAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NA ADSORÇÃO-FOTODEGRADAÇÃO DO ALARANJADO DE METILA	26
4.4.1. Quantificação do alaranjado de metila por espectrofotometria na região do UV-visível	26
4.4.2. Estudos de variação molar de zinco e da massa de óxido de ferro	27
4.4.3. Estudos de variação de pH	27
4.4.4. Estudos de dose do catalisador	28
4.4.5. Estudo da reutilização do compósito de MgZnAl-Fe	28
4.4.6. Cinética de adsorção	28
4.4.7. Isotermas de adsorção	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO MGZNAL-FE.....	30
5.1.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)	30
5.1.2. Análise por difração de raios-X	32
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
5.1.4. Determinação da razão molar dos metais constituintes do HDL	38
5.1.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	39
5.1.6. Reflectância difusa	39
5.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO-FOTODEGRADAÇÃO DO ALARANJADO DE METILA	41
5.2.1. Efeito da proporção molar de Zn no MgZnAl.....	41
5.2.2. Efeito da massa de ferro no MgZnAl- Fe.....	43
5.2.3. Efeito do pH	45
5.2.4. Efeito da dose do compósito MgZnAl-Fe.....	47
5.2.5. Estudo de reutilização do compósito magnético MgZnAl-Fe	48
5.2.6. Avaliação da remoção de Carbono Orgânico Total (COT)	51
5.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO ALARANJADO DE METILA.....	57
5.3.1. Cinética de adsorção.....	57
5.3.2. Isoterma de adsorção.....	58
6. CONCLUSÕES	60
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Alaranjado de metila

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DRX – Difractometria de Raios-X

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

Eg – Energia de *band gap*

HDL – Hidróxido duplo lamelar

IV – Espectroscopia de infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

·OH – Radical hidroxila

PZC – ponto de carga zero

UV – Radiação ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura do HDL constituído de sua unidade octaédrica (adaptado de GOH <i>et al.</i> , 2008).....	05
Figura 2. Representação esquemática da superfície de um semiconductor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).....	12
Figura 3. Estrutura química do sal sódico alaranjado de metila.....	17
Figura 4. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos.....	26
Figura 5. Curva analítica empregada na quantificação do alaranjado de metila.....	27
Figura 6. Espectro de IV das amostras (1) não calcinadas e (2) calcinadas: (a) óxido de ferro, (b) MgZnAl, (c) MgZnAl- Fe.....	31
Figura 7. Padrões de difração de raios-X das amostras não calcinadas: (a) MgZnAl-1, (b) MgZnAl-5, (c) MgZnAl-10, (d) MgZnAl-15.....	32
Figura 8. Padrões de difração de raios-X das amostras calcinadas: (a) MgZnAl-1, (b) MgZnAl-5, (c) MgZnAl-10, (d) MgZnAl-15.....	34
Figura 9. Padrões de difração de raios-X das amostras (1) não calcinadas e (2) calcinadas: (a) MgZnAl, (b) óxido de ferro, (c) MgZnAl- Fe.....	35
Figura 10. Padrões de difração de raios-X MgZnAl-Fe após reconstrução lamelar.....	36
Figura 11. Micrografias (a) MgZnAl e do (b) compósito magnético MgZnAl-Fe.....	37

- Figura 12.** Ponto de carga zero do compósito MgZnAl-Fe. Condições experimentais: 1,0000 g de MgZnAl-Fe, 50 mL de KNO₃ 0,01 e 0,1 mol L⁻¹, tempo de agitação de 48 horas e temperatura 25 °C.....39
- Figura 13.** (a) Espectro de reflectância difusa UV-visível; (b) Espectro de reflectância difusa UV-Visível usado para determinação da energia de *band gap* do MgAl, MgZnAl, óxido de ferro e MgZnAl-Fe.....40
- Figura 14.** Efeito do MgZnAl-10 na adsorção e fotodegradação na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração do alaranjado de metila de 100 mg L⁻¹; dose do fotocatalisador de 0,15 g L⁻¹; n = 3.....41
- Figura 15.** Efeito da variação da razão molar de Zn na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração do alaranjado de metila de 100 mg L⁻¹; dose do fotocatalisador de 0,15 g L⁻¹; n = 3.....42
- Figura 16.** Efeito da variação da massa de óxido de ferro na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L⁻¹; dose de MgZnAl-Fe de 0,15 g L⁻¹; n = 3.....44
- Figura 17.** Efeito da variação do pH na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L⁻¹; dose de MgZnAl-Fe de 0,15 g L⁻¹; n = 3.....45
- Figura 18.** Equilíbrio ácido-base do corante alaranjado de metila.....46
- Figura 19.** Efeito da variação da dose na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L⁻¹; pH 4,0; n = 3.....47

Figura 20. Ciclos de reutilização do composto MgZnAl-Fe na degradação do corante alaranjado de metila. Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L ⁻¹ ; pH 4,0; tempo de experimento: 120 minutos; n = 3.....	49
Figura 21. Padrões de raios-X do MgZnAl-Fe : (a) após a primeira utilização e (b) não calcinado.....	50
Figura 22. Espectro de IV das amostras de MgZnAl-Fe após 100 minutos de adsorção; após 25, 50, 75 e 100 minutos de fotodegradação.....	51
Figura 23. Variação no teor de Carbono Orgânico Total (COT) da solução durante a fotodegradação do corante alaranjado de metila.....	52
Figura 24. (a) Espectro de absorção UV-visível para a degradação do alaranjado de metila usando o catalisador MgZnAl-Fe e (b) Solução do alaranjado de metila, antes e após a fotodegradação.....	54
Figura 25. Cinética de adsorção de AM pelo MgZnAl-Fe: (a) Modelo pseudoprimeira- ordem, (b) Modelo pseudosegunda-ordem.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDLs.....	06
Tabela 2. Proporções diferentes de Zn^{2+} em relação ao Mg^{2+} no preparo do HDL- MgZnAl	22
Tabela 3. Porcentagem molar de Zn^{2+} em relação ao Mg^{2+} e razão molar de cátions divalentes por trivalentes ($Zn^{2+} + Mg^{2+} / Al^{3+}$), obtidos por espectrometria de absorção atômica.....	38
Tabela 4. Degradação do corante alaranjado de metila por diferentes catalisadores.....	56
Tabela 5. Parâmetros dos modelos de cinética para adsorção do AM pelo MgZnAl-Fe	57
Tabela 6. Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção do AM pelo MgZnAl-Fe	58

RESUMO

SOUSA, Paloma Viana Ferreira de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção – fotodegradação do corante alaranjado de metila.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: César Reis e Sukarno Olavo Ferreira.

Neste trabalho foi preparado o HDL magnético calcinado MgZnAl-Fe e caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Absorção Atômica e Reflectância Difusa. O desempenho fotocatalítico do MgZnAl-Fe foi avaliado utilizando o corante alaranjado de metila (corante do tipo azo) como composto modelo. Estudos fotocatalíticos com o MgZnAl-Fe foram feitos empregando-se uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} do corante alaranjado de metila e uma dose de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ do fotocalisador em um fotorreator de bancada. Este fotorreator foi constituído de uma lâmpada à vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, envolta por um cilindro de vidro (Filtro de corte para $\lambda > 300 \text{ nm}$) que foi mergulhado em um recipiente contendo 300 mL de solução de alaranjado de metila. Estudos foram realizados variando a quantidade dos constituintes do MgZnAl-Fe, onde verificou-se que uma quantidade de zinco de (4,31% m/m) e de ferro (5,23% m/m) proporcionou a maior eficiência fotocatalítica. Verificou-se que a incorporação de óxido de ferro além de proporcionar propriedades magnéticas ao compósito diminuiu a sua energia de *band gap*. O menor valor de *band gap* possibilitou que o catalisador MgZnAl-Fe deslocasse a absorção de luz para maior comprimento de onda, sendo necessário menor energia para a sua atividade fotocatalítica. Assim o menor valor de *band gap* obtido para o MgZnAl-Fe possibilitou empregar nos experimentos radiação com comprimento de onda superior a 300 nm. O fotocatalisador MgZnAl-Fe mostrou-se bastante eficiente na degradação do alaranjado de metila, com uma remoção de 93,4 % de cor e 91,9% do Carbono Orgânico Total (COT), após 120 minutos de reação. Nos estudos de reutilização do MgZnAl-Fe houve uma redução na porcentagem de degradação do alaranjado de metila. A atividade fotocatalítica foi reduzida de 93,4% para 78,8, 74,6, 68,9 e 63,8 %, do primeiro ao quarto ciclo de reutilização, respectivamente, mostrando um bom potencial para aplicações práticas. Desta forma, o MgZnAl-Fe apresentou um desempenho satisfatório, sendo promissor

para uso em processos de fotocatalise heterogênea visando a remoção de compostos orgânicos, além de ser facilmente removido de soluções aquosas por simples processos magnéticos.

ABSTRACT

SOUSA, Paloma Viana Ferreira de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Preparation and evaluation of calcined MgZnAl-Fe layered double hydroxide in the adsorption - photodegradation process of methyl orange dye.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: César Reis and Sukarno Olavo Ferreira.

In this work the calcinated MgZnAl-Fe magnetic LDH was prepared and characterized by Infrared Spectroscopy (IR), X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Atomic Absorption Spectrometry and Diffuse Reflectance. The photocatalytic performance of MgZnAl Fe was evaluated using methyl orange dye (azo dye) as the model compound. Photocatalytic studies with MgZnAl-Fe were performed using an initial concentration of 100 mg L⁻¹ of methyl orange dye and a dose of 0.2 g L⁻¹ of the photocatalyst in a bench photoreactor. The photoreactor consisted of a 125 W mercury vapor lamp without the bulb shield, surrounded by a glass cylinder (cutoff for $\lambda > 300$ nm) which was dipped in a recipient containing 300 mL of the methyl orange solution. Studies were performed by varying the amount of each of the constituents of the MgZnAl-Fe, where it was found that the quantities of zinc (4.31% w/w) and iron (5.23% w/w) resulted in highest photocatalytic efficiency. It was found that the incorporation of iron oxide not only provided magnetic properties to the composite but also decreased its band gap energy. The lower band gap value permitted that the catalyst MgZnAl-Fe displace the absorption of light to a greater wavelength, requiring less energy for its photocatalytic activity. Thus the lower band gap value obtained for MgZnAl-Fe allowed for using radiation with a wavelength greater than 300 nm in the experiments. The MgZnAl-Fe photocatalyst proved to be very efficient in methyl orange degradation, with a 93.4% removal of color and 91.9% removal of Total Organic Carbon (TOC) after 120 minutes of the experiment. In studies of MgZnAl-Fe reutilization, there was a small reduction in the percentage of methyl orange degradation. The photocatalytic activity was reduced from 93.4% to 78.8, 74.6, 68.9 and 63.8% in the first to fourth reuse cycle, respectively, showing good potential for practical applications. Thus, the MgZnAl-Fe showed satisfactory performance, are promising for use in heterogeneous photocatalytic processes for removing organic compounds, and is also easily removed from aqueous solutions by a simple magnetic process.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico possibilitou avanços nas diferentes áreas do conhecimento. Entretanto a ação do homem sem a devida preocupação com o meio ambiente traz consequências prejudiciais ao mesmo, inclusive com danos à própria saúde, devido à exploração inadequada dos recursos naturais (BRASIL, 2009). A exploração econômica desenfreada aliada ao descarte indevido dos resíduos sólidos, efluentes e emissões gasosas vem causando o aparecimento de novas ameaças à saúde e o retorno de doenças consideradas sob controle (VALLE, 2004).

A preocupação com os impactos ambientais oriundos do lançamento de efluentes em ambientes aquosos tem despertado a atenção de pesquisadores. Dentro deste panorama destacam-se os corantes sintéticos azóicos, devido à toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (RALF *et al.*, 2011). Desta forma, liberação destes corantes no ambiente pode afetar diretamente o equilíbrio dos ecossistemas e ameaçar a saúde dos seres humanos através da contaminação de águas (JIA *et al.*, 2014).

Além disso, corantes azos com alta concentração são difíceis de tratar usando métodos de tratamento convencionais devido à complexidade das estruturas moleculares aromáticas (LI *et al.*, 2015). Muitos estudos são realizados com o intuito de desenvolver métodos de tratamento capazes de remover corantes azos de ambientes aquosos, tais como floculação, coagulação (LAU *et al.*, 2014), adsorção (WANG, 2012), filtração por membrana (AL-BASTAKI, 2004), ozonização (ZHANG *et al.*, 2013), biodegradação (PARSHETTI *et al.*, 2010) e fotocatalise heterogênea (SEFTEL *et al.*, 2013).

Dentre os métodos, a adsorção e fotocatalise têm despertado maior interesse devido a sua eficácia e reutilização dos materiais empregados, além do fato de poder empregar catalisadores e adsorventes de baixo custo como argilas e biopolímeros (KYZAS *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2012).

Uma variedade de materiais adsorventes tem sido empregada na remoção de corantes do grupo azo, dentre eles os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) (ZHANG *et al.*, 2012).

Os HDLs pertencem a uma classe de compostos com fórmula geral $([M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O)$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions bivalentes e

trivalentes, respectivamente, e A^{m-} representa o ânion que ocupa a região interlamelar, desta forma existem HDLs com diferentes composições e propriedades variadas.

Embora os HDLs tenham sido largamente empregados como adsorventes na remoção de corantes e outros contaminantes, a aplicação destes compostos como semicondutores para fotocatalise também tem sido relatada, sendo estes materiais bastante promissores na degradação de poluentes em processos oxidativos avançados (MOHAPATRA *et al.*, 2012).

Os HDLs contendo metais e derivados de óxidos duplos lamelares (obtidos após a calcinação do HDL) são semicondutores, com a diferença de banda normalmente variando de 2,0-3,4 eV, e, portanto, são potenciais fotocatalisadores usando UV ou luz solar como fonte de irradiação. Desta forma, há uma série de esforços dedicados a investigar as propriedades fotocatalíticas de materiais à base de HDL e sua possível aplicação no tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos (XU *et al.*, 2011).

Apesar do bom desempenho na adsorção e fotodegradação, a remoção dos HDLs da solução aquosa é difícil de ser realizada, o que dificulta a sua aplicação diretamente em efluentes industriais ou tratamento de águas superficiais. A tecnologia de separação magnética tem atraído atenção por ser um processo de separação fácil e de alta eficiência através da aplicação de um campo magnético externo (SHAN *et al.*, 2014).

Nanopartículas de óxido de ferro são preparadas e amplamente utilizadas devido à sua resposta magnética e grande área superficial. Portanto, a combinação de nanopartículas de óxido de ferro e HDL tem sido desenvolvida para melhorar a separação do HDL em solução aquosa (CHEN *et al.*, 2012; TOLEDO *et al.*, 2013).

Este trabalho apresenta o preparo inédito de um compósito contendo três cátions (Mg, Zn e Al) associado às propriedades magnéticas do óxido de ferro. No material calcinado de MgZnAl-Fe ocorreu a formação de ZnO e de MgO, sendo que o ZnO apresenta propriedades fotocatalíticas. O fotocatalisador calcinado preparado neste trabalho, MgZnAl-Fe, não foi relatado na literatura com potenciais para fotodegradação de espécies orgânicas em solução aquosa. O desempenho fotocatalítico do MgZnAl-Fe foi avaliado

utilizando o corante alaranjado de metila (corante do tipo azo) como composto modelo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Hidróxidos duplos lamelares

Nas últimas décadas, uma classe de argilas aniônicas conhecida como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou “compostos do tipo hidrotalcita” tem atraído a atenção tanto de indústrias quanto de pesquisadores.

As argilas aniônicas são minerais descritos pelos mineralogistas desde o início do século XX e de acordo com a composição e simetria recebem diferentes nomes, tais como: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), estictita (hidroxicarbonato de magnésio e cromo), reevesita (hidroxicarbonato de ferro e níquel) (CREPALDI e VALIM, 1998).

Embora de ocorrência natural em minerais, os HDLs também podem ser sintetizados de forma simples e econômica. A primeira síntese de HDLs ocorreu em 1933 realizada por Feitknetcht e baseava-se na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos em uma solução alcalina (KHAN *et al.*, 2012).

Atualmente os HDLs podem ser obtidos através de diferentes modelos de síntese, tais como: método de coprecipitação ou sal-base, método do sal-óxido, método sol-gel, síntese hidrotérmica, troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, método de substituição aniônica por regeneração do precursor calcinado e substituição por fase dupla (CARDOSO, 2006). Destes, o método de coprecipitação ou método do sal-base é mais utilizado, sendo empregado de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável (CREPALDI, 1998).

De acordo com o método de síntese e condições experimentais os HDLs podem apresentar propriedades variadas. As propriedades mais interessantes dos HDLs incluem boa estabilidade térmica, grande área superficial e porosidade e alta capacidade de troca aniônica, o que tem possibilitado a aplicação deste material em diferentes áreas.

2.1.1. Estrutura

A estrutura dos HDLs pode ser descrita como derivada do mineral brucita ($Mg(OH)_2$), onde os cátions bivalentes estão coordenados

octaédricamente por grupos hidroxila. As unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita. Os cátions bivalentes podem ser substituídos isomorficamente por cátions trivalentes, sendo a carga positiva compensada por ânions na região interlamelar (GOH *et al.*, 2008). A estrutura do HDL e uma típica unidade octaédrica são representadas na Figura 1.

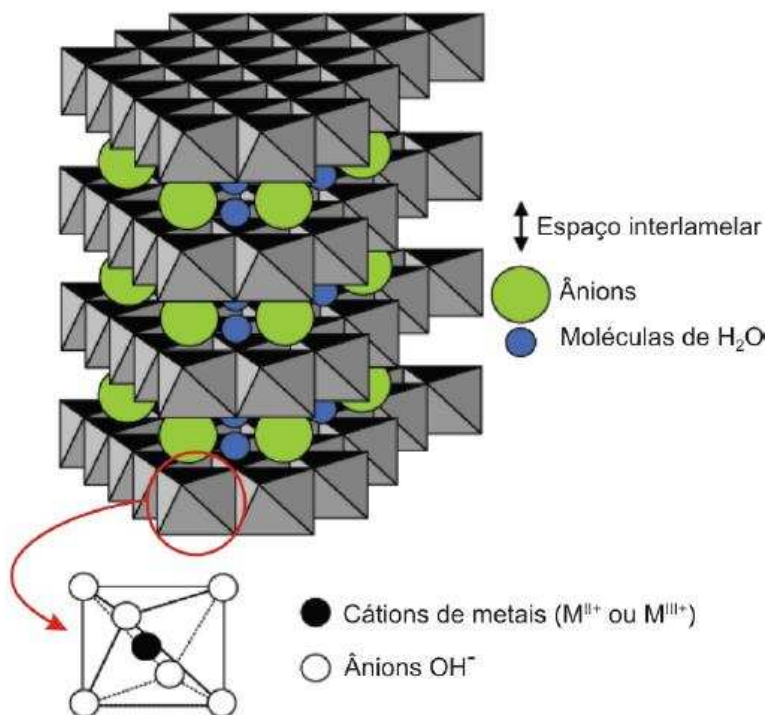
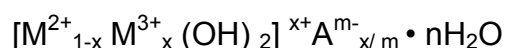


Figura 1. Representação esquemática da estrutura do HDL constituído de sua unidade octaédrica (adaptado de GOH *et al.*, 2008).

As unidades octaédricas de M²⁺ ou M³⁺ são coordenadas por seis hidroxilas formando camadas. Estas camadas são empilhadas em cima uma da outra e são mantidas juntas por ligação de hidrogênio.

Os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde: M²⁺ representa um cátion metálico bivalente

M³⁺ representa um cátion metálico trivalente

A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m⁻.

x representa a razão entre os cátions di e trivalentes

n representa o número de moléculas de água intercaladas

As identidades de M^{2+} , M^{3+} , x e A^{m-} podem variar dando origem a uma grande classe de materiais com propriedades físico-químicas variadas (EVANS e DUAN, 2006). A Tabela 1 mostra as combinações de cátions bi e trivalentes que já foram estudadas e possibilitaram a formação dos HDLs (CREPALDI, 1998).

A razão molar entre cátions bivalentes e trivalentes x pode variar de 1 a 8, correspondendo a uma faixa de $0,14 \leq x \leq 0,5$. Essa razão determina a densidade de carga do composto, influenciando a cristalinidade e a capacidade de troca iônica dos materiais. Valores fora deste intervalo produzem hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais utilizados e uma redução deste valor aumenta a densidade de carga das camadas e conseqüentemente a intercalação de uma quantidade maior de ânions (CREPALDI, 1998).

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDLs.

Cátion	<i>Trivalente</i>														
<i>bivalente</i>	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr**	Ti**
Mg	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X			X						
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X						X
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X													
Ca	X														
Li*	X														
Cd	X														

*monovalente, **tetraivalente

Diferentes ânions A^{m-} são capazes de preencher o espaço interlamelar e aumentar a estabilização da estrutura lamelar, podendo ser orgânicos (dodecil-sulfato, peptídeos, porfirinas, benzoato, etc.) e inorgânicos (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , CrO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, etc.) (XU, et al., 2011).

Diferentes arranjos de empilhamento das camadas têm sido observados. As camadas podem ser empilhadas com duas camadas por célula unitária em simetria hexagonal (manasseita) ou com três camadas por célula unitária em simetria romboédrica (hidrotalcita), ou ainda, em arranjos simétricos menores.

2.1.2. Aplicações

Os HDLs têm sido intensivamente investigados nos últimos anos, como catalisadores em sínteses orgânicas (PARIDA *et al.*, 2010; VALENTE *et al.*, 2010), em áreas da medicina e da agricultura, sendo empregados como matrizes para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico (CUNHA *et al.*, 2010) e liberação lenta de fertilizantes (SILVA *et al.*, 2014).

Também tem havido um interesse considerável na utilização de HDLs para remover contaminantes ambientais. Progressos significativos foram alcançados na pesquisa e desenvolvimento de HDLs de aplicação ambiental, como catalisadores e adsorventes na remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos em ambientes aquosos (GOH *et al.*, 2008). Dentre os estudos realizados podem ser citados adsorção de corantes laranja ácido 10 (EXTREMERÁ *et al.*, 2012) e marrom ácido 14 (GUO *et al.*, 2013), Cr(VI) (TOLEDO *et al.*, 2013 e DUDEK *et al.*, 2012), As(V) (TOLEDO *et al.*, 2011), As(III) (CAPORALE *et al.*, 2013), azul de metileno, (MIRANDA *et al.*, 2014), bem como a fotodegradação de fenol (TZOMPANTZI *et al.*, 2014), 2,4-diclorofenol (MENDOZA-DAMIÁN *et al.*, 2013), azul de metileno e rodamina B (SAHU *et al.*, 2013), azul de metileno e alaranjado de metila (XIA *et al.*, 2014).

2.2. Adsorção

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, sólido-líquido ou gás-sólido. A substância que se acumula na interface é chamado adsorvato e o sólido sobre o qual ocorre a adsorção é o

adsorvente. A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química ocorre através da formação de fortes interações químicas entre moléculas ou íons do adsorvato na superfície do adsorvente, como exemplo a formação de ligações covalentes e iônicas, portanto, a adsorção química geralmente é irreversível. Já a adsorção física é caracterizada por interações fracas de van der Waals entre adsorvato e adsorvente, portanto é reversível na maioria dos casos (YAGUB *et al.*, 2014).

Alguns fatores podem influenciar a eficiência de adsorção como: pH, temperatura, área superficial do adsorvente, dose do adsorvente e tempo de contato (GOH *et al.*, 2008).

As grandes vantagens da adsorção sobre os outros processos estão relacionadas à alta capacidade de reutilização do adsorvente, baixo custo e baixa quantidade de resíduo gerado podendo ser utilizada para remover certas classes de contaminantes químicos das águas, especialmente aqueles que não são eliminados por tratamentos convencionais de efluentes (RODRIGUES *et al.*, 2009; VITALLI *et al.*, 2008).

Os estudos relatam o desenvolvimento de diferentes materiais com propriedades adsorventes tais como: nanotubos de carbono (YU *et al.*, 2014), alginato (HASSAN *et al.*, 2014), quitosana, (LI *et al.*, 2009), minerais (zeólitas, bentonita, vermiculita) (MALAMIS e KATSOU, 2013), hidróxidos duplos lamelares (AHMED e GASSER, 2012) e alternativos como subprodutos da agricultura (YAGUB *et al.*, 2014).

Os materiais adsorventes são amplamente aplicados na remoção de diferentes compostos como corantes (YAGUB *et al.*, 2014), metais de transição (KAMEDA, 2014), fármacos (SUI *et al.*, 2012), pesticidas, fenol e aminas aromáticas (YU *et al.*, 2014).

2.2.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante, e são importantes para indicar a capacidade de adsorção e a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. Portanto, elas desempenham um papel importante na compreensão do mecanismo de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014).

Vários modelos de isotermas são apresentados na literatura. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para descrever a isoterma de adsorção (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir assume que a superfície do adsorvente seja coberta por sítios ativos, e que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida, sendo todos os sítios equivalentes e considerando que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, nem mudam de um sítio para o outro. Ao final do processo de adsorção, todos os sítios estão ocupados e corresponde a uma monocamada de adsorvato (SOUZA, 2008). A equação de Langmuir é expressa pela Equação 1:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Onde, q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich considera a superfície de adsorção heterogênea, com sítios ativos disponíveis desiguais e com diferentes energias de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014). A adsorção ocorre em multicamadas e descreve o comportamento de moléculas pequenas em baixas concentrações (SOUZA, 2008). O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich é representado pela Equação 2:

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

K_F é a constante de Freundlich que é um parâmetro de afinidade e $1/n$ é um indicativo da adsorção que depende do grau de heterogeneidade do sistema. A magnitude do expoente n indica se a isoterma é favorável e informa a

capacidade do adsorvente. Valores de n no intervalo de 1 a 10 indicam condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

2.2.2. Cinética de adsorção

O mecanismo de adsorção frequentemente envolve a reação química entre os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e o adsorvato. A ordem de interações adsorbato-adsorvente tem sido descrito utilizando vários modelos cinéticos. O modelo cinético mostra além da velocidade de reação, características de possíveis mecanismos que ocorrem durante o processo de adsorção, tais como: transferência de massa, difusão intrapartícula e quimiosorção (SUI *et al.*, 2012).

Os modelos cinéticos mais utilizados são: difusão intrapartícula de Weber e Morris, pseudoprimeira-ordem de Lagergren e pseudosegunda-ordem de Ho e Mckay (SPINELLI *et al.*, 2005).

Os modelos de pseudoprimeira-ordem e pseudosegunda-ordem assumem que a adsorção é um fenômeno químico onde a velocidade de adsorção pode ser determinada por equações de primeira e segunda ordem. Apresentam a quimiossorção como etapa controle da velocidade da reação. O modelo de difusão intrapartícula mostra a etapa de difusão como determinante da velocidade de reação (SOUZA, 2008).

O modelo de pseudoprimeira-ordem pode ser descrito pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Em que k_1 (h^{-1}) é a constante da taxa de adsorção pseudo-primeira-ordem, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg L^{-1}$) e q_t a quantidade adsorvida ($mg L^{-1}$), no tempo t .

Após a integração e aplicação das condições $t_t = 0$ a $t_t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ tem-se a Equação 4:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (4)$$

A análise do modelo é realizada plotando o gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t , sendo que a aplicabilidade é avaliada pela correlação dos dados obtidos.

O modelo de pseudosegunda-ordem pode ser expresso na forma da Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 3, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 6:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6)$$

A equação 6 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 7.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante da taxa de pseudo-primeira-ordem e q_e podem ser obtidos do gráfico de (t/q_t) versus t .

O modelo de difusão intrapartícula considera que a quantidade de adsorção varia quase que proporcionalmente com $t^{1/2}$ e pode ser expresso pela equação simplificada (Equação 8):

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C' \quad (8)$$

Onde k_{in} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) é a constante de difusão intrapartícula e C' (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

2.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo que envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo

a região entre elas chamada de *band gap* (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Uma representação esquemática do que ocorre na partícula do semiconductor é mostrada na Figura 2.

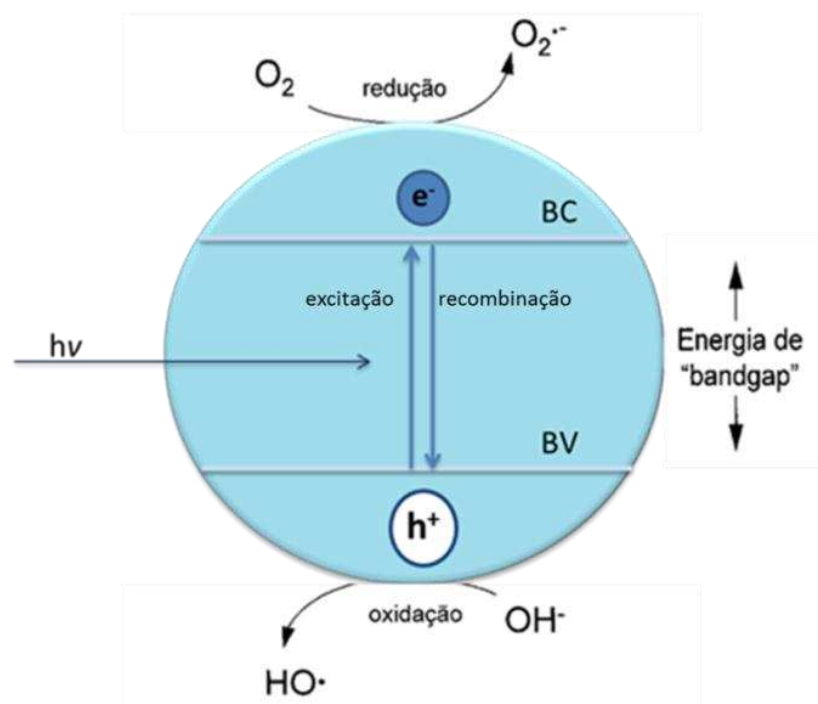


Figura 2. Representação esquemática da superfície de um semiconductor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV, capazes de gerar radicais hidroxilas a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor ou oxidar diretamente os compostos de interesse. Enquanto o elétron na banda de condução reduz o oxigênio adsorvido sobre a superfície do catalisador formando outras espécies radiculares derivadas do oxigênio ($O_2^{\cdot-}$, HO_2^\cdot) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; RAUF e ASHRAF, 2009). A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor ou emissão de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A fotocatalise tem sido estudada devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e

pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de muitas substâncias, promovendo a mineralização total formando água e dióxido de carbono (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; MELO *et al.*, 2009).

Os parâmetros que afetam a fotocatalise dos compostos são descritos por Rauf *et al.* (2009), tais como: a intensidade da luz e do comprimento de onda, a concentração inicial do analito de interesse, a dose do catalisador, pH do meio, interferência de substâncias concomitantes, influência de aceptores de elétrons ou oxidantes, temperatura de calcinação, dopagem no preparo nos catalisadores e mistura de semicondutores. Outros estudos complementares são realizados tais como: remoção de carbono orgânico total (COT) para acompanhar o processo de mineralização e toxicidade, quando não ocorre mineralização dos compostos de interesse, sendo necessário medir a eficiência do tratamento em relação aos efeitos nocivos dos subprodutos gerados com a degradação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

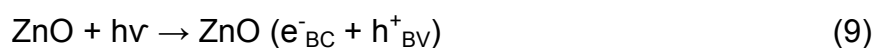
Dentro deste contexto, muitos semicondutores podem ser citados, tais como: TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS , Pt / CdS , ZnTe , ZrTiO_4 , MoS_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , Sn/SbO_2 , CeO_2 , WO_3 , e Nb_2O_5 (FECHETE *et al.*, 2012). Inúmeras aplicações de fotocatalise são relatadas na literatura, sendo este processo aplicado em diversas áreas tais como: tratamento de água para eliminação de odor, degradação de óleo derramado em sistemas de águas superficiais, bem como a degradação de compostos orgânicos, tais como herbicidas, pesticidas, corantes (FECHETE *et al.*, 2012).

2.3.1. O óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) tem sido largamente utilizado como fotocatalisador como também em células voltaicas e sensores de gás. Esta ampla aplicação torna-se possível devido á facilidade em modificar as nanoestruturas de ZnO com diferentes óxidos metálicos (DAI *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2013a; ZHANG *et al.*, 2013b; MINAMI *et al.*, 2006). A morfologia, estrutura e dimensão das nanoestruturas pode desempenhar um papel importante na atividade fotocatalítica, dessa forma a síntese de nanoestruturas de ZnO com diferentes morfologias e suas aplicações à decomposição de moléculas orgânicas tem sido extensivamente estudadas recentemente (RIZWAN *et al.*, 2014).

O ZnO vem atraindo atenção mundial devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas (*band gap* = 3,37 eV), baixo custo, alta atividade fotocatalítica, estabilidade química e não-toxicidade (RAIZADA *et al.*, 2014). Este material tem sido usado com sucesso como fotocatalisador para o tratamento de poluentes orgânicos (PARDESHI *et al.*, 2008; ANJU *et al.*, 2012) e corantes (YU *et al.*, 2004; KHAN *et al.*, 2014a).

O mecanismo geral de fotocatalise do ZnO é descrito pela Equação 9, onde o semicondutor é excitado pelo fóton, formando um par elétron-lacuna na superfície do catalisador. O elevado potencial oxidativo da lacuna (h^+_{VB}) no catalisador permite a oxidação direta de materiais orgânicos (MO) em produtos intermediários (Equação 10) ou a formação de radicais hidroxilas através da decomposição da água (Equação 11). O radical hidroxila é um oxidante muito forte, não seletivo, que leva a degradação dos compostos orgânicos (KHATAEE *et al.*, 2011).



2.3.2. Propriedades fotocatalíticas dos HDLs

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares quando exposta a calcinação perde progressivamente moléculas de água, grupos hidroxila e ânions interlamelares. Desta forma, a estrutura em camadas do HDL é destruída, formando uma mistura de óxidos mistos. Estes óxidos mistos apresentam grandes áreas superficiais, estabilidade térmica e interações sinérgicas entre seus elementos (PRINCE *et al.*, 2015).

Alguns metais contidos em HDL e óxidos mistos derivados de HDL são semicondutores e são potenciais fotocatalisadores usando como fonte de irradiação luz ultravioleta ou luz solar (XU *et al.*, 2011).

Várias têm sido as pesquisas empregando óxidos metálicos mistos derivados de HDLs e HDLs na fotodegradação de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Seftel *et al.*, (2008) estudou a atividade fotocatalítica dos óxidos mistos derivados de ZnAl na degradação do alaranjado de metila (13 mg L^{-1}) obtendo 93% de remoção deste corante. O óxido misto ZnAlTi empregado por Wang *et al.* (2014a) também apresentou bom resultado na fotodegradação do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) utilizando luz solar, obtendo 99% de remoção.

Mantilla *et al.* (2010) prepararam óxidos mistos ZnAlFe e constatou que o semicondutor apresentou energia de *band gap* com valores entre 2,54-2,04 eV. A atividade fotocatalítica deste material foi testada para a fotodegradação de soluções aquosas contendo fenol (40 mg L^{-1}) e p-cresol (40 mg L^{-1}), em presença de uma fonte de luz UV. Neste estudo obtiveram-se 98% de fotodegradação de fenol e 100% de p-cresol em 6 e 4 horas, respectivamente.

Alanis *et al.* (2013) estudaram a influência do teor de zinco nos óxidos mistos derivados de MgZnAl e MgAl na adsorção e fotorredução de cromo (VI) de soluções aquosas ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$). O MgZnAl com 5 % de zinco (m/m) apresentou melhor resultado, sendo capaz de remover 99,5% do cromo (VI) da solução pelo processo combinado adsorção-fotorredução.

Outros autores trabalharam com HDL sem calcinar alcançando bons resultados. Parida *et al.* (2012) avaliou o efeito de diferentes ânions interlamelares (NO_3^- , Cl^- e CO_3^{2-}) na estrutura do HDL-ZnFe na fotodegradação dos corantes verde de malaquita (100 mg L^{-1}) e violeta de metila (100 mg L^{-1}) sob irradiação de luz solar. O HDL intercalado com carbonato mostrou maior atividade fotocatalítica em comparação com outros ânions e em relação ao ZnO e Fe_2O_3 puro. A remoção dos corantes verde de malaquita e violeta de metila pelo ZnFe- CO_3^{2-} foi de 98,5 e 99,0%, respectivamente.

O HDL ZnTi foi preparado por Shao *et al.* (2011) exibindo atividade fotocatalítica significativa para a degradação do azul de metileno ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) sob irradiação por luz visível. Aproximadamente 100% do corante foi degradado em 100 minutos, porcentagem muito mais elevada do que a exibida pelo TiO_2 comercial (P25 Degussa).

2.4. Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos capazes de conferir cor aos materiais. Basicamente são formados por dois componentes principais: grupos cromóforos que são sistemas de elétrons deslocalizados com ligações

duplas conjugadas e auxocromos que são grupos substituintes que fornecem afinidade de ligação. Dentre os principais grupos cromóforos tem-se: $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, e NO_2 e grupos auxocromos mais importantes: $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-OH$ (PHANTI *et al.*, 2015).

Atualmente mais de 700 mil toneladas de corantes sintéticos são consumidos por ano em diversos setores incluindo têxteis, couros, papel, cosméticos e plásticos, destes cerca de 50% dos corantes são azóicos ($-N=N-$), (WANG *et al.*, 2014b). Durante a operação de fabricação ou processamento, grande quantidade de corante é perdida nos efluentes, podendo chegar a 15% da quantidade inicial (LI *et al.*, 2015). Além da forte coloração, grandes volumes de efluentes são gerados com alta carga orgânica e demanda bioquímica de oxigênio, baixas concentrações de oxigênio dissolvido e pouca biodegradabilidade (PEREIRA e FREIRE, 2005).

A presença de corantes azo nos corpos d'água provoca poluição visual devido às mudanças na intensidade e tonalidade da coloração das águas. E ainda a interação da luz com os corantes pode impedir sua penetração e interferir nos ciclos biológicos da biota aquática, principalmente nos processos de fotossíntese e oxigenação do corpo d'água (PEREIRA e FREIRE, 2005). Além disso, os corantes são tóxicos apresentando caráter mutagênico e cancerígeno, desta forma, representam uma ameaça aos ecossistemas e a saúde pública.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA é um órgão do Ministério do Meio Ambiente, instituído pela Lei 6.398/81, Decreto 99.274/90, é responsável por fiscalizar, autuar e definir parâmetros de lançamento de efluentes nos sistemas aquáticos. Através da Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, institui-se que o lançamento de efluentes não pode alterar a cor natural do corpo receptor de águas. Esta resolução altera as resoluções anteriores e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento.

Desta forma, para atender a legislação ambiental muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de eliminar moléculas de corantes de solução aquosa (GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003; WANG, 2012; SEFTEL *et al.* 2013; ZHANG *et al.*, 2013; LAU *et al.*, 2014).

2.4.1 O alaranjado de metila como composto modelo

O alaranjado de metila (AM) é um corante azo solúvel em água, que é amplamente utilizado na indústria têxtil, impressão, fabricação de papel, farmacêutica, indústrias de alimentos e também em laboratórios de pesquisa (MITALL *et al.*, 2007; FAN *et al.*, 2009). O alaranjado de metila é um corante aniônico (nome IUPAC: sal sódico do ácido 4-dimetilaminoazobenzeno-4'-sulfônico, fórmula molecular: $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, massa molar: $327,34 \text{ g mol}^{-1}$) e possui estrutura química representada pela Figura 3 (OBEIDE *et al.*, 2013).

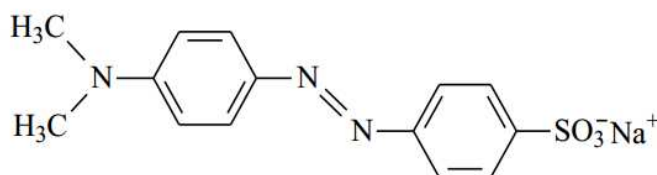


Figura 3. Estrutura química do sal sódico alaranjado de metila.

Os efeitos nocivos do AM sobre os seres humanos são vários. Em contato com a pele e os olhos pode causar irritação e por inalação pode causar problemas gastrointestinais como náuseas, vômitos e diarreia (PARIDA *et al.*, 2008). O AM, assim como muitos outros corantes de sua classe, são conhecidos como substâncias cancerígenas. As moléculas do corante entram no corpo através da ingestão e são metabolizadas por microrganismos intestinais ou enzimas, produzindo aminas aromáticas e conseqüentemente pode causar câncer intestinal (MITALL *et al.*, 2007).

Diante dos efeitos tóxicos e estrutura complexa não biodegradável o corante alaranjado de metila é escolhido como composto modelo, representante do grupo de corantes azo, os quais são amplamente usados na indústria (TASAKI *et al.*, 2009).

A degradação do alaranjado de metila foi investigada por Haji *et al.* (2011) usando o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ e uma concentração inicial do corante de $25,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados deste estudo mostraram que o uso de radiação UV, na ausência de H₂O₂, conduziu a 26% de degradação do corante em um período de 4 horas. No entanto, sob condições semelhantes,

com adição de 0,1 mL de H₂O₂ a 20 mL corante 0,078 mmol L⁻¹, o corante foi completamente degradado em apenas 3 minutos.

Guo *et al.* (2011a) estudou a cinética e o mecanismo de fotodegradação do AM catalisada por Fe(III) e ácido cítrico. O mesmo grupo de pesquisa utilizou novamente o AM para estudar a degradação de corantes azo por Zn(0) assistida com sílica gel (GUO *et al.*, 2011b).

Recentemente alguns autores também empregaram o AM em seus estudos de fotodegradação dentre eles: Zhao *et al.* (2014) preparou uma membrana usando alginato de cálcio/TiO₂ e testou a atividade de adsorção e fotodegradação para AM; Zhang *et al.* (2014) desenvolveu um método fotoquímico para imobilizar nanopartículas de CdS em microesferas de quitosana, obtendo alta eficiência fotocatalítica na degradação do AM; Zhiyong *et al.* (2015) estudou as atividades fotocatalíticas de PbMoO₄ e PbWO₄ sobre a degradação da alaranjado de metila sob a iluminação de luz UV.

2.4.2. Tratamento de efluentes contendo corantes azos

As tecnologias de tratamento de efluentes contendo corantes podem ser divididas em três categorias: física, química e biológica (GHOREISHI *et al.*, 2003). Alguns métodos dentro dessas tecnologias são utilizados no tratamento de efluentes contendo corantes, como por exemplo, a coagulação, oxidação química, processo de separação por membrana, processos eletroquímicos e degradação microbiana aeróbica e anaeróbica.

Os corantes azos apresentam baixa biodegradabilidade devido a sua complexa estrutura aromática (FANG *et al.*, 2010). Dessa forma torna-se inviável a utilização de tecnologias biológicas para o tratamento de efluentes contendo corantes, sendo mais utilizados os processos químicos e físicos. Um processo físico bastante estudado na remoção de corantes é adsorção. Neste processo ocorre a interação da substância em solução chamada de adsorvato com a superfície de uma substância no estado sólido, o adsorvente (DABROWSKI *et al.*, 2001). A adsorção é um método bastante eficiente e versátil para remoção de corantes, devido à grande variedade de adsorventes e por apresentarem boa seletividade (AUTA e HAMEED, 2013). Podem-se utilizar como adsorventes argilas minerais (AL-GHOUTI *et al.*, 2009), resíduos da agricultura (ZHONG *et al.*, 2011) e biopolímeros (HUANG *et al.*, 2011).

A fotocatalise também se apresenta como uma técnica muito promissora na remoção de corantes de efluentes. Esta técnica baseia-se na utilização de radicais hidroxil gerados a partir da irradiação da superfície de semicondutores. Os radicais hidroxil podem mineralizar vários compostos orgânicos (AL-QARADAWI e SALMAN, 2002). Estes radicais são muito reativos e apresentam pouca seletividade tornando-se viável a utilização de processos fotocatalíticos no tratamento de águas residuárias contendo corantes ou qualquer outro poluente orgânico (LOCKE *et al.*, 2006).

2.4.3. Quantificação de corantes em água

O emprego de técnicas analíticas na quantificação de corantes é de grande importância para uma série de aplicações, como por exemplo, em indústrias alimentícias no controle de qualidade e em águas residuárias de forma a verificar o atendimento da legislação ambiental. Em geral as técnicas mais utilizadas são a cromatografia e a espectrofotometria UV-visível (KAPOR *et al.*, 2001).

Dentre os métodos cromatográficos, a cromatografia líquida de alta eficiência é a mais utilizada na quantificação de corantes. Entretanto esta técnica apresenta um custo elevado e necessita de prévio tratamento das amostras, dificultando a obtenção de uma análise rápida (SANTOS, *et al.*, 2010).

A espectrofotometria UV-visível é a técnica analítica mais utilizada na quantificação de corantes, por ser relativamente simples, rápida e de baixo custo. Muitos autores como Kakhki *et al.* (2013), Tee *et al.* (2015), Vargas *et al.* (2012) aplicaram a espectrofotometria UV-visível na quantificação de corantes em amostras de águas.

Os métodos espectrofotométricos, embora mais acessíveis, apresentam baixa seletividade para análise de misturas de corantes, entretanto é possível realizar tratamentos matemáticos dos espectros obtidos a fim de solucionar esta dificuldade (SANTOS *et al.*, 2010).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral preparar o composto magnético de hidróxido duplo lamelar de MgZnAl-Fe calcinado e avaliar sua eficiência no processo de adsorção-fotodegradação do corante alaranjado de metila.

3.2. Objetivos Específicos

1. Otimizar as melhores condições para o preparo do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado.
2. Caracterizar o hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe por espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios-x, determinação da razão molar dos metais por espectroscopia de absorção atômica e determinação do ponto de carga zero (PCZ).
3. Estudar o efeito do pH na degradação do alaranjado de metila, pelo processo adsorção-fotodegradação empregando luz artificial.
4. Estudar a dose, a cinética e isoterma de adsorção relacionada ao processo adsorção-fotodegradação.
5. Avaliar a reutilização de MgZnAl-Fe no processo adsorção-fotodegradação.
6. Avaliar o efeito de mineralização do alaranjado de metila, aplicando a melhor condição obtida para o processo de adsorção-fotodegradação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Preparação dos hidróxidos duplos lamelares

4.1.1. Materiais

Os nitratos de metais $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, o hidróxido de sódio, carbonato de sódio, cloreto de ferro III hexahidratado e sulfato ferroso heptahidratado utilizados foram obtidos da Vetec. O corante alaranjado de metila foi adquirido da Sigma. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água tipo 1 produzida por um sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

4.1.2. Preparo do óxido de ferro

O preparo do óxido de ferro foi realizado conforme descrito por Toledo *et al.* (2011). Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 4,8 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ foi aquecida a 70 ° C. Em seguida, foi adicionado 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para ocorrer a precipitação do óxido de ferro. Foram realizados vários ciclos de filtração e lavagem do sólido com água deionizada até pH igual a 7,0 e, em seguida, a secagem do material em estufa a 70 °C por 18 horas.

4.1.3. Preparo dos hidróxidos duplos lamelares MgZnAl e MgZnAl-Fe

O HDL foi preparado pelo método de coprecipitação a pH variável, na razão molar (Zn + Mg): Al igual a 2:1, em presença de NaOH e Na₂CO₃. Para preparar MgZnAl-5 uma solução contendo 4,0801 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,2491 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 3,095 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e diluídos em 25 mL de água deionizada foi adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica (Gilson®, modelo Minipuls 3) a um fluxo de 1 mL min⁻¹ a 25 mL de uma solução básica contendo 2,330 g de NaOH, 3,087 g de Na₂CO₃ sob agitação.

A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente sob agitação, por mais 120 minutos após a adição ser completada. Após este período, o gel formado permaneceu em repouso em estufa por 18 horas a 60 °C.

Posteriormente, a suspensão do material obtido passou por vários ciclos de filtração e lavagem. O material sólido foi mantido em estufa a 80 °C por 12 horas. Para a obtenção do HDL calcinado o material foi colocado em mufla por 500 °C por 4 horas e acondicionado em dessecador para uso posterior.

Foram realizados estudos da porcentagem molar de Zn em relação ao Mg conforme a Tabela 2. Os materiais foram sintetizados com 1, 5, 10 e 15% de Zn (em mols) e as amostras nomeadas em MgZnAl-1, MgZnAl-5, MgZnAl-10, MgZnAl-15, de acordo com a porcentagem referente a proporção molar de Zn^{2+}/Mg^{2+} .

Tabela 2. Proporções molares de Zn^{2+}/Mg^{2+} no preparo do HDL-MgZnAl.

HDL- X (%) ^a	Zn^{2+} / mmol	Mg^{2+} / mmol	Al^{3+} / mmol
MgAl	-	16,500	8,25
ZnMgAl-1	0,165	16,335	8,25
ZnMgAl-5	0,825	15,675	8,25
ZnMgAl-10	1,650	14,850	8,25
ZnMgAl-15	2,475	14,025	8,25
ZnAl	16,500	-	8,25

^a razão molar $Zn^{2+}/Mg^{2+} \times 100$

Na preparação do MgZnAl-Fe uma quantidade de óxido de ferro foi acrescentada a uma solução contendo NaOH e Na_2CO_3 . Após 15 minutos de agitação, uma segunda solução contendo $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ foi adicionada lentamente sobre a solução 1. Após 120 minutos de agitação, a mistura permaneceu em repouso em estufa por 18 horas a 60 °C. Após este período o material foi lavado e seco em estufa a 80 °C por 12 horas. Posteriormente o material foi colocado em mufla por 500 °C por 4 horas e acondicionado em dessecador. Após a preparação MgZnAl-Fe apresentou propriedades magnéticas quando testada com um ímã de 0,3 T, sendo o material atraído pelo ímã.

4.2. Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares

4.2.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa em um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer (FT – IR 1000) na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Para a obtenção de pastilhas das amostras cerca de 2,0 mg das mesmas eram misturadas a 100 mg de KBr previamente seco em estufa. Após homogeneização, a mistura foi prensada em prensa hidráulica para se obter pastilhas de 0,200 mm de espessura.

4.2.2. Análise por difração de raios-X

Os compósitos foram caracterizados por análises de difração de raios-X (DRX) do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa em um sistema de difração de raios-X modelo D8 Discover (BRUKER) utilizando radiação Cu- $\text{k}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) com variação angular de 5-80° (2θ) e uma taxa de varredura de 0,05° s^{-1} . Foi utilizado na identificação das fases cristalinas o Powder Diffraction File (PDF) database (JCPDS, International Centre for Diffraction Data). Os parâmetros de rede (dhkl) dos compósitos foram calculados de acordo com a equação de Bragg (Equação 12):

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (12)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X (Cu- $\text{k}\alpha$) e θ o ângulo de difração.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro em metalizador ("Sputter coating attachment"), modelo SCA 010 e analisadas, em um microscópio JEOL JSM-6010/LA. As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.2.4. Determinação da razão molar dos metais constituintes do HDL

A quantificação de alumínio, ferro, magnésio e zinco nos compósitos MgZnAl-Fe foi realizada por espectrometria de absorção atômica. Inicialmente a cada 0,100 g de amostra foram adicionados 12 mL de água régia (1V) de HNO₃ : (3V) de HCl. Posteriormente as amostras foram submetidas a uma digestão em forno de microondas industrial (Ethos 1). A programação foi feita por meio de uma rampa de aquecimento de 10 minutos até 220 °C (1200 W) e mantendo esta temperatura constante por 20 minutos (MILESTONE, 2012).

Em seguida as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação dos metais foi realizada utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica, modelo 240FS AA, marca Agilent Technologies.

4.2.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo método do deslocamento do pH, proposto por Srivastava (2006), no qual amostras de mesma massa do adsorvente foram colocadas em contato com 50 mL de solução de KNO₃, sob diferentes valores de pH (2 - 12). Desta forma, foi medido o pH após um período de 48 horas de contato, sob agitação constante. Foi plotado um gráfico em que o eixo das ordenadas é colocado os valores de pH inicial e no eixo das abcissas a diferença entre o pH inicial e o pH final ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$). O experimento foi realizado para duas concentrações de KNO₃ 0,01 e 0,1 mol L⁻¹.

O pH_{PCZ} é o valor de pH no qual pH_{inicial} é igual ao pH_{final}. Este é um parâmetro importante, pois determina a habilidade dos catalisadores em adsorver corantes. A adsorção da molécula do corante sobre a superfície do catalisador é fortemente influenciado por pH_{PZC} do catalisador. No pH mais elevado do que pH_{PZC}, a superfície do catalisador está carregada negativamente e atrai cátions. Para valores abaixo pH_{PZC}, a superfície do catalisador é carregada positivamente e repele os cátions (RAIZADA *et al.*, 2014).

4.2.6. Reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC 20, modelo CINTRA, na região de 350-700 nm do espectro eletromagnético. Carbonato de cálcio foi utilizado como padrão não absorvente. O espectro de cada amostra foi obtido por varredura na faixa estabelecida, com uma velocidade de 100 nm/min, em aproximadamente 4 minutos. As medidas foram adquiridas com resolução de 0,5 nm e com uma fenda de espessura de 2nm.

Os espectros foram utilizados para a determinação da energia de *band gap* (E_g). A avaliação da (E_g) para as amostras foi calculada inicialmente por meio da equação de Kubelka-Munk (Equação 13):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (13)$$

onde R é a reflectância. Em seguida plotou-se o gráfico $(F(R) \times hv)^{1/2}$ versus hv , sendo o valor de E_g determinado pela extrapolação da parte linear do gráfico ao eixo das abscissas (AHMED *et al.*, 2012; XIA *et al.*, 2013; JÁCOME-ACATITLA *et al.*, 2014).

4.3. Estudos fotocatalíticos assistidos por radiação artificial

Os experimentos de adsorção-fotodegradação com o MgZnAl-Fe foram realizados em um fotorreator esquematizado na Figura 4. O sistema constituído de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, envolta por um cilindro de vidro de 70,0 cm de altura e 4 cm de diâmetro (Filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). Esse foi introduzido em outro cilindro de vidro (diâmetro de 7 cm, altura de 60 centímetros e capacidade total de 1000 mL) contendo 300 mL de solução de AM de 100 mg L^{-1} e 45 mg de fotocatalisador ($0,15 \text{ g L}^{-1}$) que foram agitados magneticamente no escuro durante 20 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção e depois expostos à fonte de luz, lâmpada de mercúrio, recebendo irradiação UV-visível.



Figura 4. Esquema do fotoreator empregado nos testes fotocatalíticos.

Para evitar aquecimento excessivo causado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reator contendo a amostra foi recirculado por um fluxo de água mantendo-se a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em intervalos de tempo de 20 minutos, retiraram-se 3 mL da solução de reação por meio de uma seringa. A solução foi separada magneticamente do catalisador antes de ser analisada por espectrofotometria de absorção de UV-vis. Uma reação em branco foi realizada sob as mesmas condições de reação sem a adição de qualquer catalisador. Foi avaliada a quantidade de carbono orgânico total através analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-5000A).

4.4. Aplicação dos hidróxidos duplos lamelares na adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila

4.4.1. Quantificação do alaranjado de metila por espectrofotometria na região do UV-visível

Uma varredura espectral foi realizada para o corante alaranjado e metila nos comprimento de onda de 200 a 800 nm, utilizando um espectrofotômetro marca Agilent, modelo 8453 DAD, de absorção molecular UV-vis.

As análises de cor foram realizadas através da leitura de absorbâncias no comprimento de onda de 464 nm. A partir de soluções com concentrações de alaranjado de metila variando de 0,5 a 12 mg L^{-1} foi construída uma curva

analítica de Absorbância *versus* Concentração (mg L^{-1}) representada pela Figura 5.

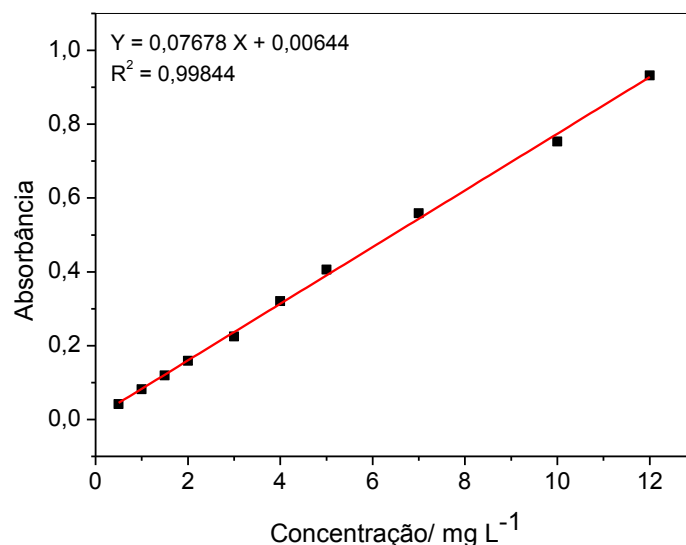


Figura 5. Curva analítica empregada na quantificação do alaranjado de metila.

A determinação da concentração do corante em solução aquosa durante os experimentos realizados foi obtida através dos valores de absorbância lidos no espectrofotômetro após aplicar as amostras o fator de diluição de 10 vezes.

4.4.2. Estudos de variação molar de zinco e da massa de óxido de ferro

Os experimentos para avaliar a melhor proporção zinco e massa de óxido de ferro nos compósitos foram realizados utilizando-se um solução de 300 mL do corante alaranjado de metila contendo 45 mg do HDL. A solução contendo o corante foi mantida 20 minutos no escuro e 100 minutos sob radiação UV-vis no reator fotoquímico. Durante intervalos de 20 minutos alíquotas da solução foram retiradas, separadas magneticamente e analisadas por espectrofotometria UV-visível.

4.4.3. Estudos de variação de pH

O estudo para avaliar a dependência do pH na fotodegradação, foi realizado para os valores de pH de 4, 7 e 10. Esses valores de pH foram ajustados com soluções diluídas de HNO_3 e NaOH . Uma solução de 300 mL de

alaranjado de metila 100 mg L^{-1} com o pH previamente ajustado e 45 mg do compósito magnético foram transferidos para o fotorreator e mantidos sob radiação UV-Visível durante 100 minutos. Em intervalos de 20 minutos as alíquotas foram retiradas, separadas magneticamente, diluídas em balões volumétricos e analisadas por espectrofotometria UV-vis.

4.4.4. Estudos de dose do catalisador

O compósito MgZnAl-Fe em quantidades 30, 45, 60 mg foi transferido para o fotorreator contendo 300 mL de solução do alaranjado de metila 100 mg L^{-1} e pH 4. A solução foi mantida sob radiação UV-Visível durante 100 minutos. Alíquotas foram retiradas e separadas magneticamente e posteriormente analisadas por espectrofotometria UV-Visível.

4.4.5. Estudo da reutilização do compósito de MgZnAl-Fe

A fotodegradação do alaranjado de metila foi estudada durante quatro ciclos consecutivos, empregando-se a mesma dose ($0,20 \text{ g L}^{-1}$), concentração de corante (100 mg L^{-1}) e pH 4,0. Cada ciclo foi realizado no intervalo de tempo fixo sendo 20 minutos no escuro e 100 minutos sob irradiação UV. Após cada ciclo, o catalisador foi separado da solução por magnetização, em seguida seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sem lavagem e calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

4.4.6. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada em triplicata, em um recipiente contendo 60 mg do compósito magnético (MgZnAl-Fe) e 300 mL de corante alaranjado de metila na concentração de 100 mg L^{-1} em pH 4. O recipiente foi mantido sob agitação constante em um sistema termostaticado a $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 200 minutos. Alíquotas de 3 mL foram retiradas em intervalos de 20 minutos e após separação magnética foram analisadas por espectrofotometria UV-Visível.

A cinética de adsorção do alaranjado de metila foi avaliada utilizando os modelos cinéticos de pseudoprimeira-ordem e de pseudosegunda-ordem de acordo com as Equações 4 e 7 do item 2.2.2.

4.4.7. Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção, os experimentos foram realizados na ausência de radiação, a partir de 300 mL de solução de alaranjado de metila com concentrações na faixa de 25 a 1 mg L⁻¹ (em pH 4) e 60 mg dos compósitos de MgZnAl-Fe, sob agitação constante, num sistema termostatizado, 25 ± 0,5 °C, por um período de 160 minutos. Após o tempo de contato, alíquotas da solução de alaranjado de metila foram retiradas e analisadas por espectrofotometria UV-visível.

Neste estudo, os modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o equilíbrio entre o alaranjado de metila em solução e o adsorvido no MgZnAl-Fe acordo com as Equações 1 e 2 do item 2.2.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do compósito magnético MgZnAl-Fe

5.1.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

A estrutura do MgZnAl, MgZnAl-Fe e óxido de ferro foram analisadas por espectroscopia vibracional no infravermelho. Os espectros das amostras não calcinadas são mostrados na Figura 6.1 e das amostras calcinadas na Figura 6.2.

A Figura 6.1(a) apresenta apenas a banda de absorção em 541 cm^{-1} . Este valor é referente ao estiramento da ligação (Fe–O) e se encontra dentro da faixa ($400\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$) descrita por Racuciu (2009).

A partir da Figura 6.1(b) verifica-se as bandas de absorção presente em 3396 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação H–O dos grupos OH nas camadas dos hidróxidos (CHEN *et al.*, 2012). O espectro também mostrou bandas em 1347 , 773 e 647 cm^{-1} que são atribuídas aos modos de vibração do ânion CO_3^{2-} (SHAN *et al.*, 2014). Os picos em 545 e 441 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento das ligações metal-oxigênio (M–O).

A análise do espectro da Figura 6.1(c) evidencia que a banda de absorção do estiramento da ligação (Fe–O) foi deslocada pelas bandas de estiramento (M–O) gerando uma nova banda em 555 cm^{-1} .

Na Figura 6.2 os espectros mostram que não foram evidenciadas bandas de ligações características da molécula de água e do ânion carbonato, confirmando a completa eliminação destes durante a calcinação.

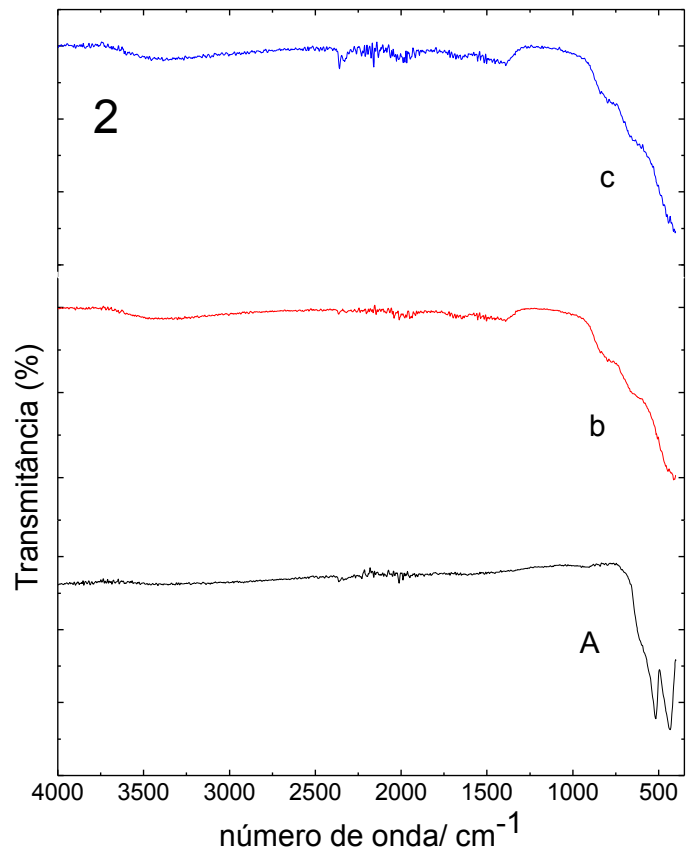
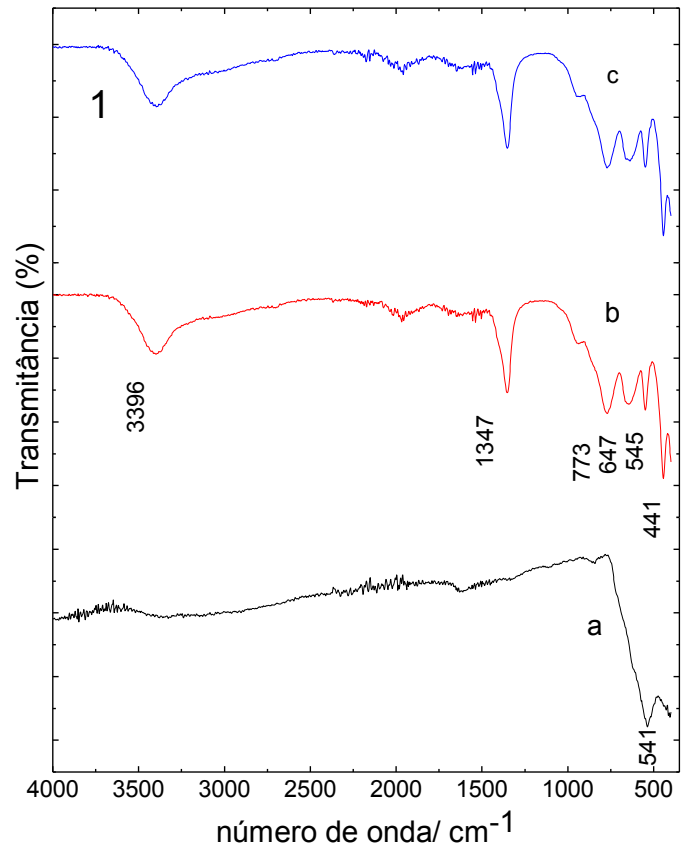


Figura 6. Espectro de IV das amostras (1) não calcinadas e (2) calcinadas: (a) óxido de ferro, (b) MgZnAl, (c) MgZnAl- Fe.

5.1.2. Análise por difração de raios-X

A análise por difração de raios-X das amostras do MgZnAl não calcinadas variando-se a razão molar Zn^{2+}/Mg^{2+} foram realizadas e os difratogramas são mostrados na Figura 7. Os padrões de Raios-X revelam que a estrutura do hidróxido duplo lamelar foi obtida através das reflexões características (003) e (110) em torno de $2\theta \approx 11,0^\circ$ e $2\theta \approx 60^\circ,0$ que correspondem ao espaçamento basal e interplanar, respectivamente. (VALENTE *et al.*, 2009).

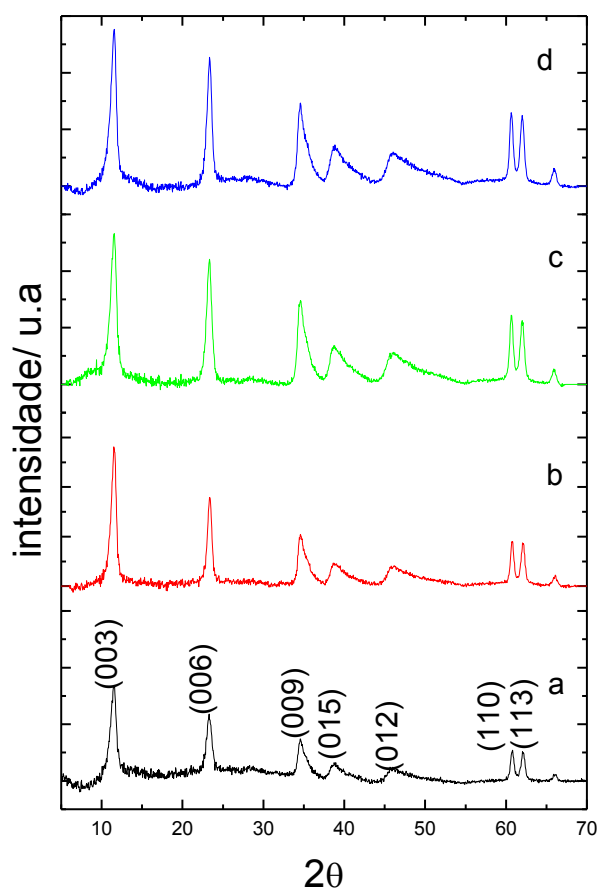


Figura 7. Padrões de difração de raios-X das amostras não calcinadas: (a) MgZnAl-1, (b) MgZnAl-5, (c) MgZnAl-10, (d) MgZnAl-15

Os padrões de raios-X correspondem aos HDL com alta cristalinidade e pureza. As amostras apresentam características comuns de materiais em camadas, tais como picos estreitos, simétricos e fortes em valores baixos de 2θ assim como picos mais fracos e menos simétricos em ângulos superiores, indicando uma rede hexagonal com uma simetria romboédrica. Os

espaçamentos basais foram determinados utilizando o pico de difração de maior intensidade (003) e a equação de Bragg (Equação 12, item 4.2.2) (WANG *et al.*, 2014b). As distâncias interlamelares foram determinadas subtraindo os valores de espaçamento basal do MgZnAl pelo espaçamento basal da brucita que é de 4,8 Å (MORAES *et al.*, 2014)

Para o MgZnAl-1 distância interlamelar foi de 0,2959 nm e para os demais HDLs, as distâncias permaneceram constantes em 0,2806 nm. Essa diminuição da distância interlamelar com a adição de zinco inicial pode ser explicada por um aumento da densidade de carga de camada, devido à maior eletronegatividade do zinco em comparação ao magnésio. Desta forma, introduzindo um cátion com maior eletronegatividade aumenta as forças de atração e diminui as distâncias interlamelares (VALENTE *et al.*, 2009).

A Figura 8 mostra os padrões de difração de raios-X para as amostras calcinadas a 500 °C durante 4 horas. Verifica-se apenas três picos característicos, pois durante a calcinação a estrutura lamelar foi destruída, eliminando moléculas de carbonato e água, dando origem a uma mistura de óxidos.

Segundo Valente *et al.* (2010), os picos em 2θ igual a 43,2° e 63,5° se referem ao MgO, pois quando um HDL é calcinado abaixo de 700 °C, o óxido do cátion metálico presente em maior quantidade apresenta picos de maior intensidade. Gomez-Solís *et al.* (2015), atribui o pico de 2θ igual a 34,9° ao plano de difração do ZnO com índices de Miller (002). Os picos característicos do óxido de alumínio não foram observados, pois segundo Miyata (1980) durante a calcinação de um HDL- MgAl-CO_3^{2-} em temperaturas inferiores a 800 °C, o Al^{3+} permanece dentro da estrutura do MgO formado, resultando em um produto sólido de óxido de Mg-Al, que é capaz de ser restaurado quando reidratado.

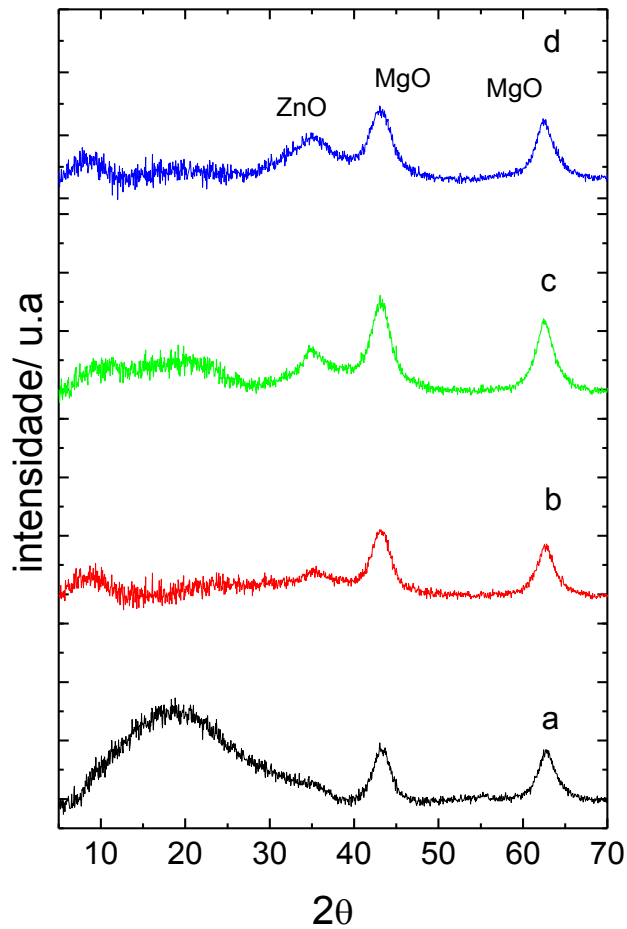


Figura 8. Padrões de difração de raios-X das amostras calcinadas: (a) MgZnAl-1, (b) MgZnAl-5, (c) MgZnAl-10, (d) MgZnAl-15.

Na Figura 9.1 verifica-se os padrões de raios-X para as amostras não calcinadas do MgZnAl-5, óxido de ferro, MgZnAl-Fe. Na Figura 9(c) verifica-se a incorporação do óxido de ferro através dos picos (220), (311) e (511) atribuídos ao óxido de ferro (SHAN *et al.*, 2014).

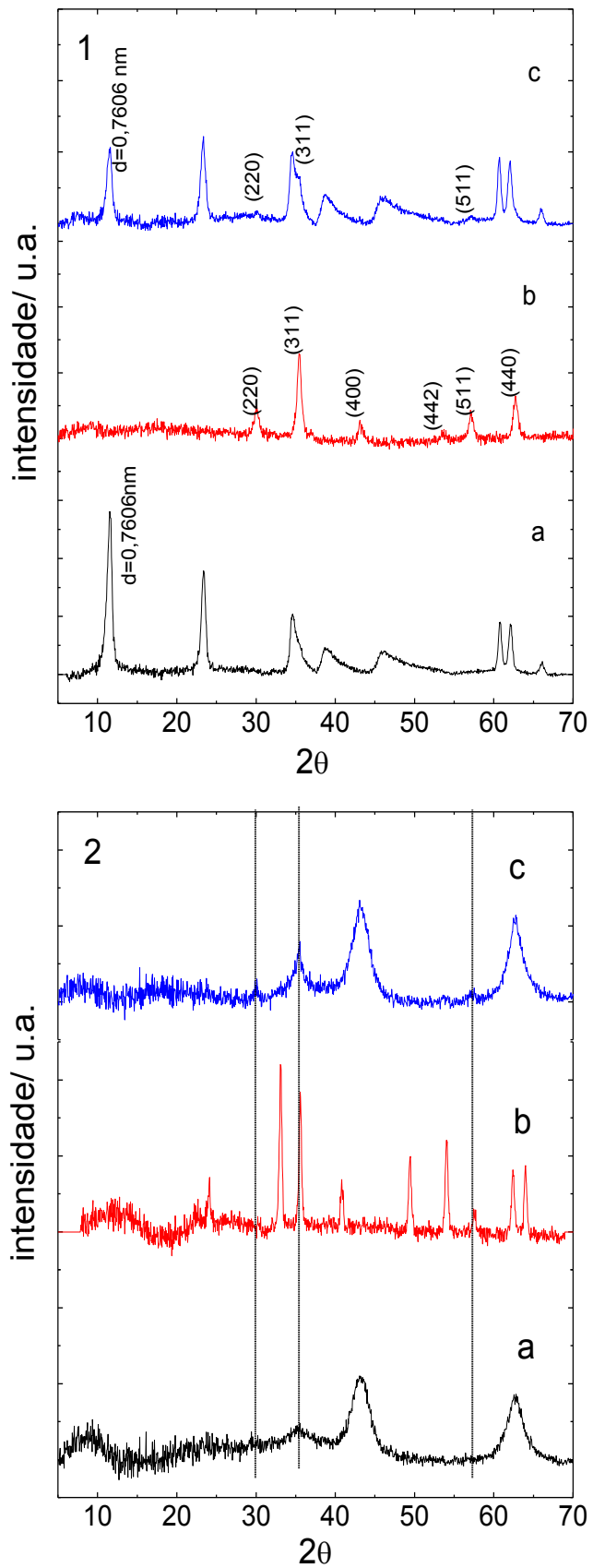


Figura 9. Padrões de difração de raios-X das amostras (1) não calcinadas e (2) calcinadas: (a) MgZnAl, (b) óxido de ferro, (c) MgZnAl- Fe.

Na Figura 9.1 na amostra de óxido de ferro identificam-se as diferentes espécies de óxido de ferro. Os picos de magnetita aparecem em 30,0°, 62,7°, de maghemita em 43,1° e 57,1°, de hematita em 53,5°. Na Figura 9.2 na amostra calcinada observa-se presença de outros picos da hematita em 24,1°, 33,1°, 40,8°, 49,4°, 53,9° e maghemita em 35,6°, 57,5°, 62,4° (CHEN, 1977).

Analisando a Figura 9.2(c) observa-se que após a calcinação do MgZnAl-Fe identificam-se os picos atribuídos a maghemita em 30,3°, 35,6° e 57,5° e um discreto aumento na intensidade dos picos devido a sobreposição dos picos do óxido de ferro no MgZnAl-5.

Novamente a distância interlamelar foi determinada, e seu valor constante confirma que o óxido de ferro não está intercalado entre as camadas de HDL.

Após a calcinação o MgZnAl-Fe foi reconstruído através do “efeito memória” na Figura 10 está apresentado o difratograma do compósito após a reidratação em contato com a solução do alaranjado de metila.

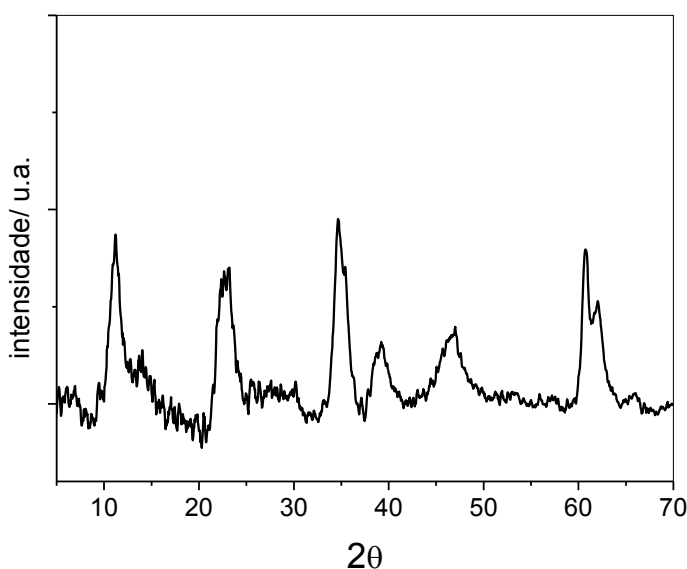


Figura 10. Padrões de difração de raios-X MgZnAl-Fe após reconstrução lamelar.

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para avaliar a forma e a topografia do compósito magnético MgZnAl-Fe. As micrografias de MEV do MgZnAl e MgZnAl-Fe são mostradas na Figura 11.

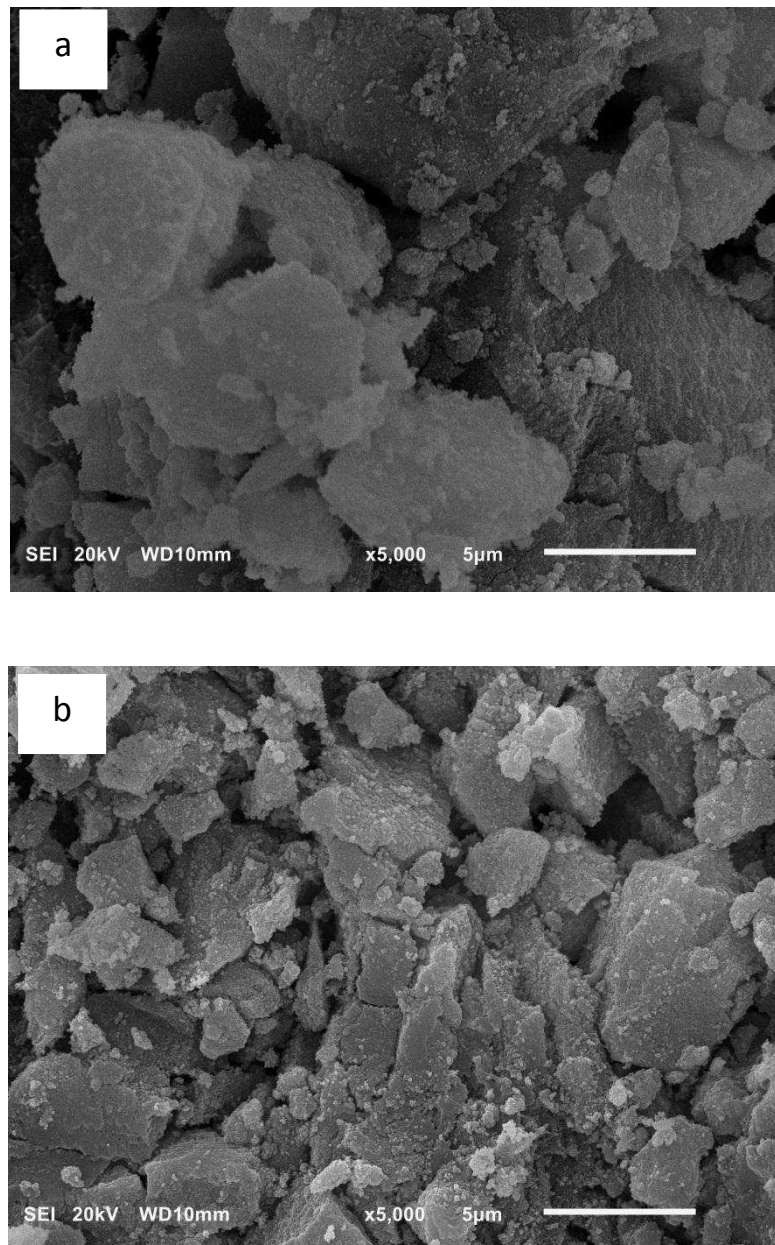


Figura 11. Micrografias (a) MgZnAl e do (b) compósito magnético MgZnAl-Fe.

A partir da análise da Figura 11(a) verifica-se que o MgZnAl apresenta uma superfície relativamente compacta enquanto que a Figura 11(b) a morfologia do tipo placa com aglomerados de nanopartículas de óxido de ferro sobre a superfície com aspecto esponjoso, indicando uma maior área

superficial deste material. Este fato comprova a síntese bem sucedida do compósito magnético MgZnAl-Fe e indica que a superfície do MgZnAl foi modificada por nanopartículas de óxido de ferro.

5.1.4. Determinação da razão molar dos metais constituintes do HDL

A porcentagem molar de zinco e a razão molar das amostras foram determinadas por espectrometria de absorção atômica e os resultados são mostrados na Tabela 3. Verifica-se que a porcentagem molar de Zn^{2+}/Mg^{2+} está dentro dos valores esperados. A proporção $Zn^{2+} + Mg^{2+}/Al^{3+}$ também está de acordo com o esperado (2:1), exceto MgZnAl-15, que apresentou razão molar superior. Resultados semelhantes são relatados na literatura, onde os autores atribuem o fato destas pequenas diferenças em relação ao valor teórico esperado (2:1) à precipitação preferencial de um ou de outro cátion como hidróxido (WANG *et al.*, 2014a).

Tabela 3. Porcentagem molar de Zn^{2+} em relação ao Mg^{2+} e razão molar de cátions divalentes por trivalentes ($Zn^{2+} + Mg^{2+}/Al^{3+}$), obtidos por espectrometria de absorção atômica.

HDL-X (%)	Porcentagem molar	Razão molar
	Zn^{2+}/Mg^{2+}	$Zn^{2+} + Mg^{2+}/Al^{3+}$
MgZnAl- 1	1,01	2,18
MgZnAl- 5	4,70	2,31
MgZnAl- 10	10,99	2,38
MgZnAl- 15	16,64	2,63

Para o MgZnAl-Fe foi determinado o teor dos metais na amostra calcinada sendo 43,12 mg g⁻¹ de Zn, 52,3 mg g⁻¹ de Fe, 170,99 mg g⁻¹ de Al, 357,57 mg g⁻¹ de Mg. O valor da razão molar entre os cátions ($Zn^{2+} + Mg^{2+}/Al^{3+}$) encontrada foi de 2,45 e a porcentagem molar de Zn^{2+}/Mg^{2+} de 4,42%, sendo que os valores teóricos esperados foram de 2 e 5%, respectivamente.

5.1.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Neste estudo o pH_{PZC} foi obtido pela média dos pontos entre as duas retas que corta o eixo das abcissas, sendo de 8,73 como mostra a Figura 12. Desta forma, é possível estabelecer uma faixa de pH em que corantes aniônicos como alaranjado de metila são adsorvidos.

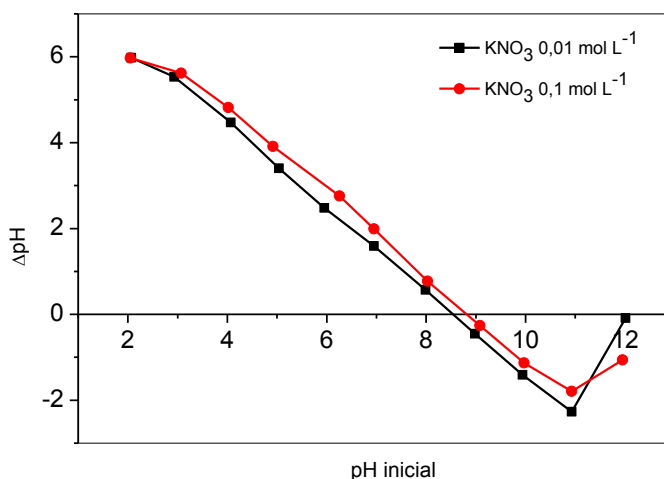


Figura 12. Ponto de carga zero do compósito MgZnAl-Fe. Condições experimentais: 1,0000 g de MgZnAl-Fe, 50 mL de KNO_3 0,01 e 0,1 mol L⁻¹, tempo de agitação de 48 horas e temperatura 25 °C.

A constante de dissociação ácida (pK_a) do alaranjado de metila é 3,46 (SKOOG *et al.*, 2009), portanto a adsorção é favorável no intervalo $3,46 < \text{pH} < 8,73$, quando predomina a forma aniônica do corante e a superfície do compósito está carregada positivamente.

5.1.6. Reflectância difusa

A Figura 13(a) mostra que a absorbância do MgAl e MgZnAl apresenta um limite de absorção estreito apenas na região do UV (300-400 nm), enquanto que para o MgZnAl-Fe a absorção se estende para região do visível com valores próximos a 600 nm. Este aumento do espectro para regiões da luz visível indica que a deposição do óxido de ferro sobre a superfície do MgZnAl é favorável e torna o compósito com potencial para ser aplicado empregando apenas luz solar.

Na Figura 13(b) verifica-se que as energias de *band gap* determinadas pela extrapolação da parte linear do gráfico ao eixo das abscissas para as amostras foram de 3,18, 3,41, 1,54 e 1,94 eV para o MgAl, MgZnAl, MgZnAl-Fe e óxido de ferro, respectivamente.

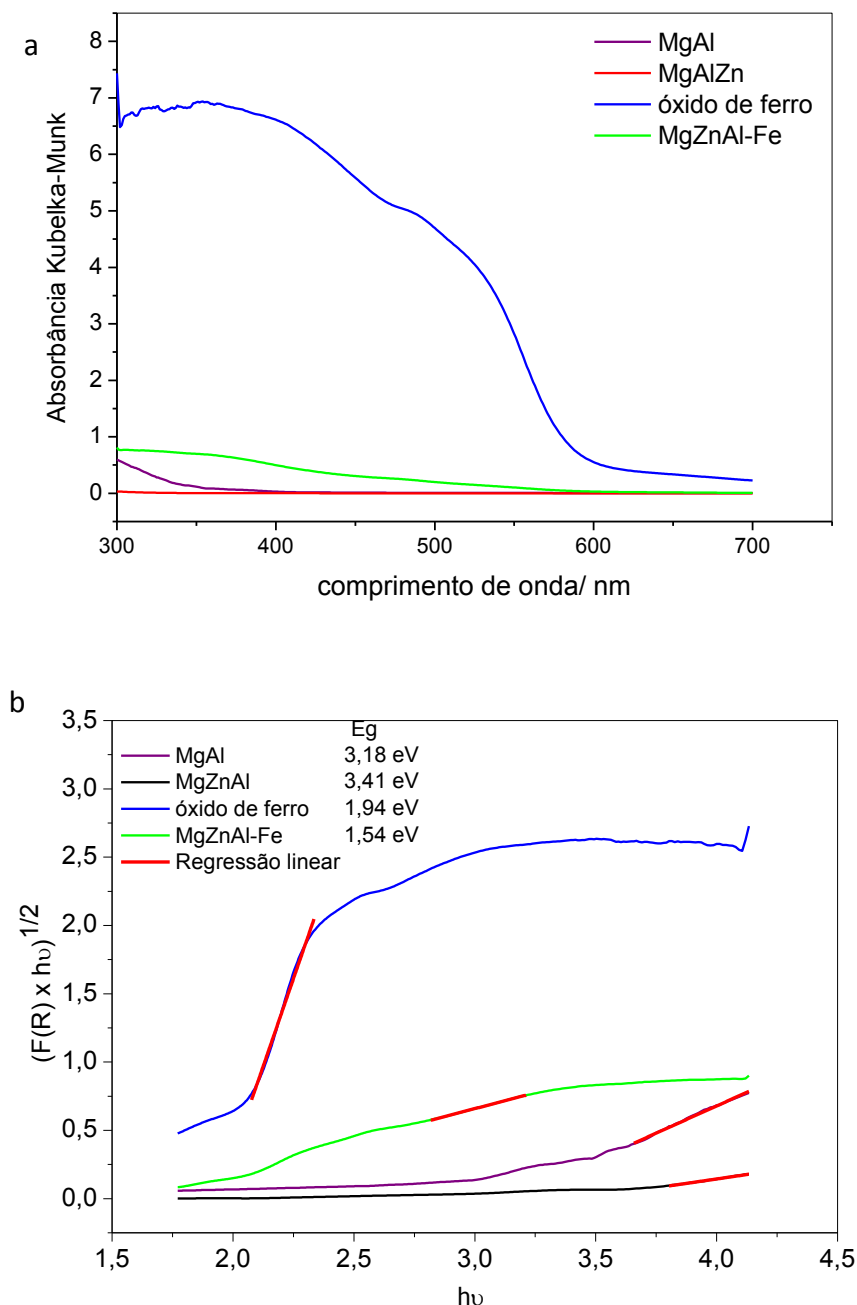


Figura 13. (a) Espectro de reflectância difusa UV-visível; (b) Espectro de reflectância difusa UV-Visível usado para determinação da energia de *band gap* do MgAl, MgZnAl, óxido de ferro e MgZnAl-Fe.

No entanto, estes valores são menores aos já encontrados na literatura. No trabalho de Valente *et al.* (2009) o *band gap* encontrado para o material calcinado de MgZnAl ficou entre 3,85-5,43 eV. Estes mesmos autores avaliaram o composto de ZnAlFe calcinado e verificaram que estes óxidos tem um baixo e estreito valor de *band gap* (2,00-2,59 eV) (MANTILLA *et al.*, 2010).

Assim pode-se verificar que com a incorporação do óxido de ferro ao MgZnAl, houve uma redução na E_g de 3,41 eV (MgZnAl) para 1,54 eV (MgZnAl-Fe). Desta forma, pela diminuição na energia do *band-gap* é possível realizar a excitação eletrônica do fotocatalisador MgZnAl-Fe com radiações de comprimento de onda maior e de baixa energia (MELIÁN *et al.*, 2012).

5.2. Estudos de adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila

5.2.1. Efeito da proporção molar de Zn no MgZnAl

Com o objetivo de verificar a potencialidade da utilização do HDL-MgZnAl na degradação de soluções aquosas contendo corante alaranjado de metila, vários estudos preliminares foram realizados. O resultado destes estudos está representado na Figura 14.

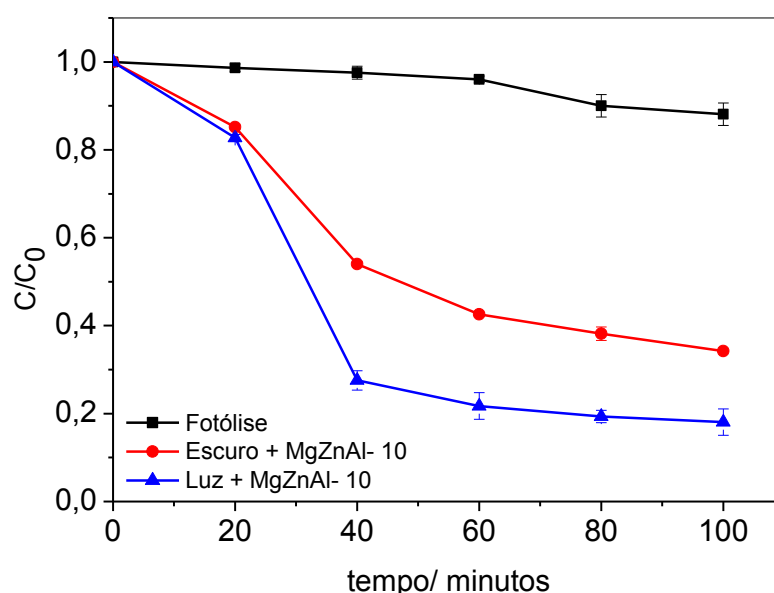


Figura 14. Efeito do MgZnAl-10 na adsorção e fotodegradação na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração do alaranjado de metila de 100 mg L^{-1} ; dose do fotocatalisador de $0,15 \text{ g L}^{-1}$; $n = 3$.

O MgZnAl-10 foi utilizado para se avaliar a eficiência do processo de adsorção-fotodegradação. Desta forma, optou-se por realizar estudos de fotólise, adsorção e adsorção-fotodegradação. Na Figura 14 podemos verificar que o MgZnAl apresenta atividade fotocatalítica, pois entre 20 a 40 minutos observa-se uma diferença entre adsorção e adsorção-fotodegradação da ordem de 27%. As porcentagens de remoção do alaranjado de metila através da fotólise, adsorção e adsorção-fotodegradação foram 11,9, 65,4 e 78,8%. Este resultado indica um predomínio do processo de adsorção-fotodegradação sobre a adsorção e a fotólise. A eficiência do processo adsorção-fotodegradação está relacionada à combinação da capacidade de adsorção do HDL calcinado durante a reconstrução lamelar e a geração dos radicais OH• através da ativação do semicondutor pela irradiação UV-vis (XU *et al.*, 2011). Desta forma, o processo de remoção do alaranjado de metila torna-se mais rápido na presença de luz, devido à oxidação das moléculas do corante adsorvidas na superfície do catalisador pelos radicais OH• fotogerados.

A partir do bom desempenho apresentado pelo MgZnAl-10 foi realizado um estudo de proporção molar de Zn^{2+} / Mg^{2+} utilizando-se irradiação UV. A Figura 15 apresenta o efeito da variação de zinco no processo adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila.

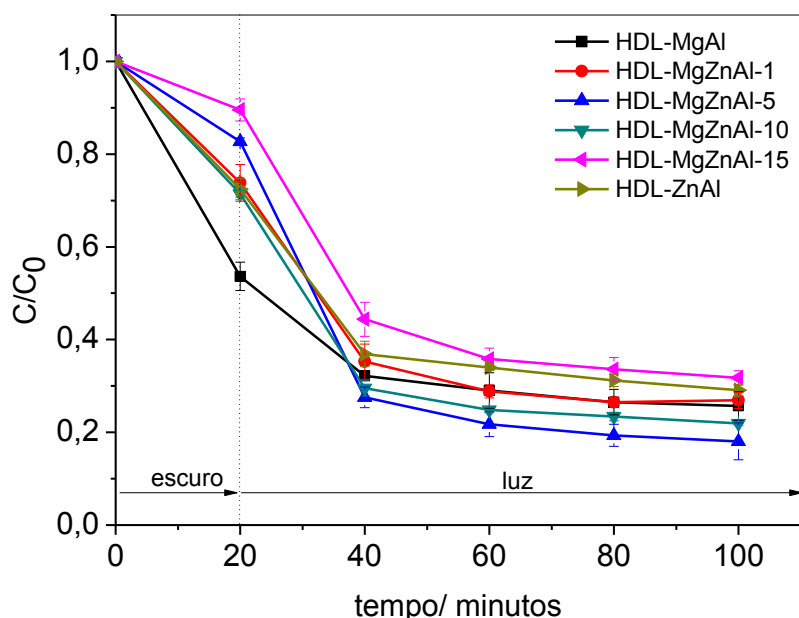


Figura 15. Efeito da variação da razão molar de Zn na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração do alaranjado de metila de 100 mg L^{-1} ; dose do fotocatalisador de $0,15 \text{ g L}^{-1}$; $n = 3$.

Na Figura 15 podemos verificar que o MgZnAl-5 apresentou eficiência superior. Após 100 minutos de reação as porcentagens de remoção para os compostos MgAl, MgZnAl-1, MgZnAl-5, MgZnAl-10, MgZnAl-15, ZnAl foram de 74,3, 73,1, 81,9, 78,8, 68,2 e 70,9%, respectivamente. Ao aumentar a proporção de zinco esperava-se aumentar a atividade fotocatalítica, uma vez que mais ZnO está sendo formado. No entanto, aumentando a proporção de zinco para 10 e 15% a eficiência de fotodegradação diminuiu, sendo a proporção de zinco de 5% a que apresentou melhor eficiência. Resultados semelhantes foram encontrados por Valente *et al.* (2009) com MgZnAl calcinado quando utilizado na adsorção e fotodegradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético e por Alanis *et al.* (2013) ao estudar diferentes óxidos mistos na adsorção e fotorredução do Cr(VI).

Segundo Valente *et al.* (2009) a superioridade da MgZnAl-5 como adsorvente e como fotocatalisador deve-se ao aumento dos sítios cataliticamente ativos e a melhor distribuição do ZnO ao longo das camadas da brucita, uma vez que a distribuição de um segundo cátion bivalente não é uniforme após a reconstrução do HDL calcinado.

5.2.2. Efeito da massa de ferro no MgZnAl- Fe

O efeito da massa de ferro adicionada no compósito sobre a eficiência do processo de adsorção-fotodegradação está representado na Figura 16.

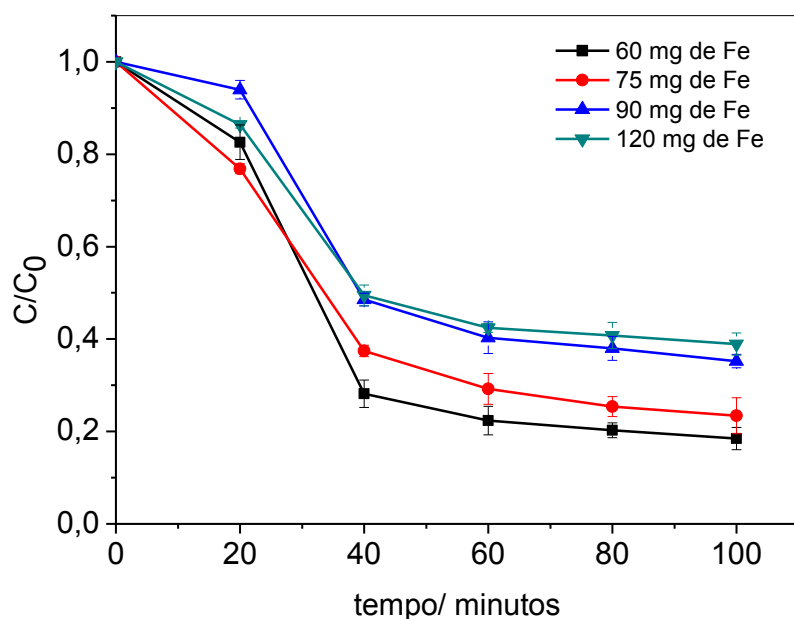


Figura 16. Efeito da variação da massa de óxido de ferro na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L^{-1} ; dose de MgZnAl-Fe de $0,15 \text{ g L}^{-1}$; $n = 3$.

As porcentagens de remoção para as massas de 60, 75, 90 e 120 mg foram 81,6, 76,6, 64,8 e 61,1%, respectivamente. Observa-se que a adição de 60 mg foi capaz de incorporar as propriedades magnéticas ao MgZnAl, sem interferir na eficiência do processo de adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila. No entanto, o aumento da massa de ferro reduziu a atividade fotocatalítica e para massas de ferro abaixo de 60 mg não foram observadas características magnéticas no compósito.

Xia *et al.* (2011) estudaram a atividade fotocatalítica do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ no tratamento do alaranjado de metila e observaram resultado semelhante. Segundo os autores este fato se deve ao aumento do teor de Fe_3O_4 e diminuição da porcentagem de catalisadores (ZnO) puros, o que reduz a atividade fotocatalítica do compósito.

Jing *et al.* (2013) ao estudar a atividade fotocatalítica do compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na degradação da quinolona constatou que a diminuição de Fe_3O_4 torna a camada de TiO_2 mais espessa, o que aumenta o conteúdo do semicondutor e consequentemente a eficiência.

Portanto, com base nos estudos descritos anteriormente, pode-se dizer que o aumento da massa de óxido de ferro pode estar relacionado ao aumento

do revestimento do óxido misto derivado do MgZnAl-Fe formado durante a calcinação. O excesso de óxido de ferro impede a penetração da luz UV-visível. Desta forma, a geração de radicais $\text{OH}\cdot$ na superfície do semicondutor é comprometida e diminui a eficiência do processo de adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila.

5.2.3. Efeito do pH

A Figura 17 mostra o efeito do pH inicial no processo adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila onde a melhor remoção foi obtida a pH 4,0.

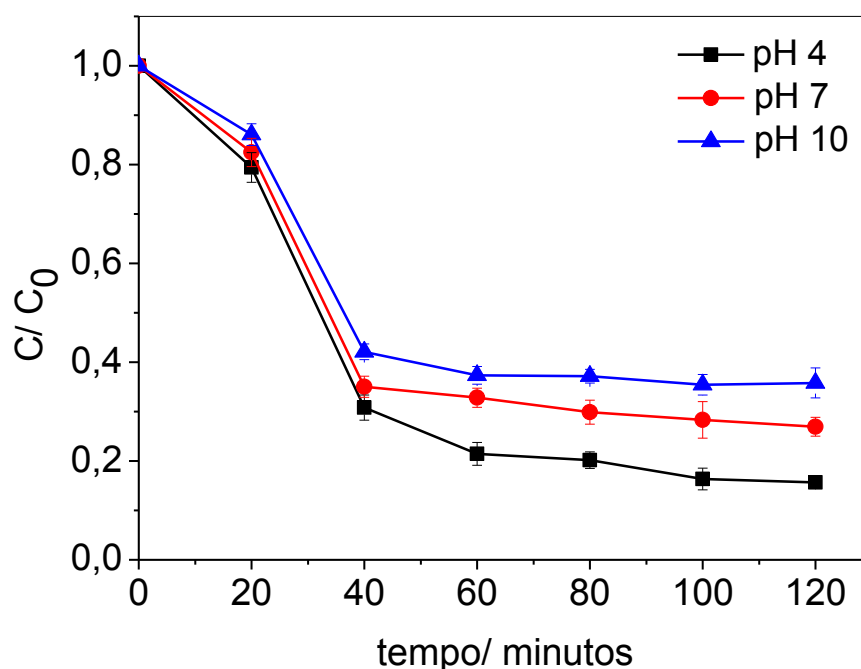


Figura 17. Efeito da variação do pH na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L^{-1} ; dose de MgZnAl-Fe de $0,15 \text{ g L}^{-1}$; $n = 3$.

O valor inicial do pH é parâmetro importante tanto para a adsorção quanto para o processo combinado de adsorção e oxidação fotocatalítica. Em geral, o uso de fotocatalisadores baseado em HDL calcinado para remover compostos orgânicos envolve dois processos consecutivos. Inicialmente o composto orgânico é rapidamente adsorvido no HDL

calcinado; posteriormente o composto orgânico adsorvido é decomposto sob irradiação de luz UV-vis. No primeiro processo, a reconstrução da estrutura da camada atrai espécies aniônicas ou polares e facilita a adsorção, um pré-requisito para a sua decomposição na próxima etapa (XU *et al.*, 2011).

No pH 4,0 a porcentagem de remoção do alaranjado de metila foi de 84,4 %. No entanto, quando se aumenta os valores de pH para 7,0 e 10,0 ocorre uma diminuição na porcentagem de remoção para 73,0 e 64,2 %, respectivamente. Isso ocorre, pois o pH afeta tanto a carga de superfície do compósito MgZnAl-Fe quanto a carga do alaranjado de metila. Desta forma, o pH influencia na afinidade entre o fotocatalisador e o composto alvo afetando a eficiência de degradação.

O pK_a do corante alaranjado de metila é 3,46, portanto de acordo com o equilíbrio ácido-base mostrado na Figura 18, em valores de pH 4,0 o corante permanece em sua forma aniônica (PREVIDELLO *et al.*, 2006).

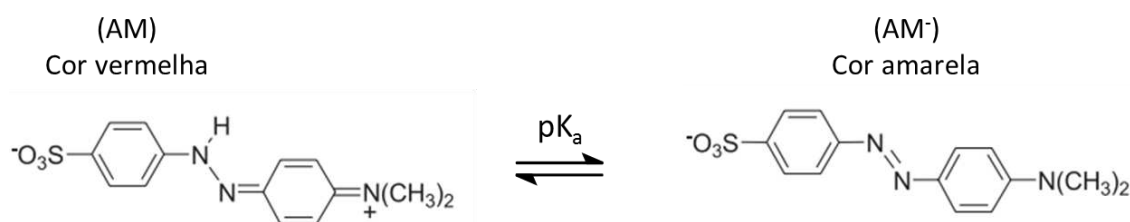


Figura 18. Equilíbrio ácido-base do corante alaranjado de metila.

O MgZnAl-Fe possui o ponto de carga zero (PCZ) de 8,73, portanto a superfície do compósito fica carregada positivamente para valores de pH inferiores a 8,73. Como resultado no pH 4,0 o H^+ combina com as hidroxilas na superfície do HDL expondo os cátions, desta forma os cátions combinam se com o grupo sulfônico do corante aniônico estabelecendo ligações químicas estáveis (ZHENG *et al.*, 2012). As moléculas do corante adsorvidas na superfície do fotocatalisador aumenta a probabilidade da sua reação com os radicais OH^\bullet gerados a partir da superfície do compósito.

À medida que aumenta o pH para 7,0 a superfície do compósito passa a ficar neutra o que diminui a ocorrência de ligações químicas com o corante aniônico. Para o valor de pH igual 10,0, tanto o alaranjado de metila quanto

o MgZnAl-Fe tornam se carregados negativamente, o que resultou em menor grau de degradação.

Diante da diferença de 13,5% na eficiência de remoção do pH 4,0 para pH 7,0, optou se por ajustar os valores de pH nos estudos subsequentes para 4,0.

5.2.4. Efeito da dose do compósito MgZnAl-Fe

A Figura 19 representa a variação da dose sobre a adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila. A dose de 0,20 g L⁻¹ apresentou melhor resultado, removendo 93,4% do corante, enquanto doses mais baixas de 0,15 e 0,10 g L⁻¹ foram capazes de remover 84,4 e 59,5 %, respectivamente.

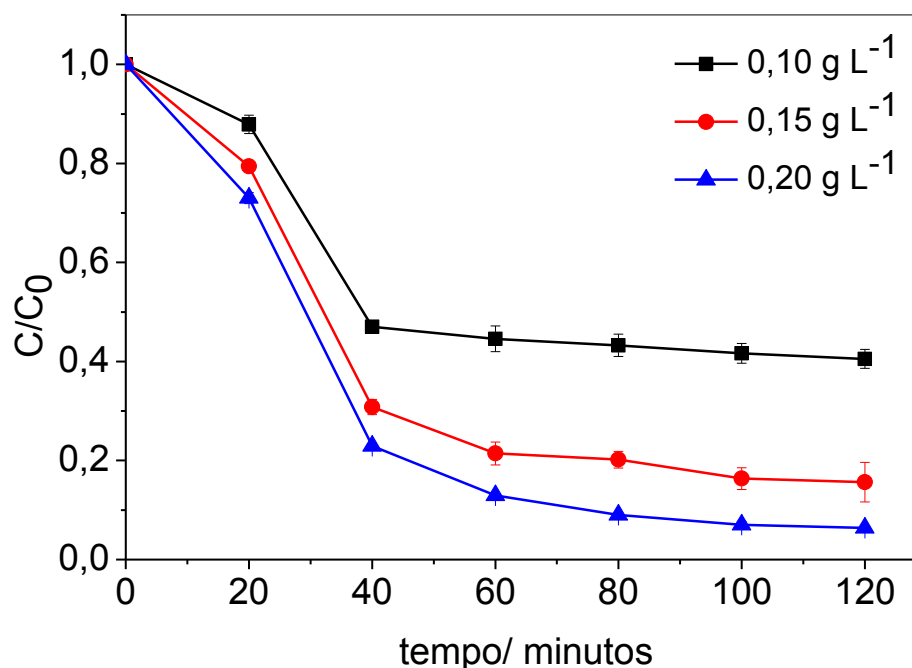


Figura 19. Efeito da variação da dose na remoção do corante alaranjado de metila. Condições experimentais: Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L⁻¹; pH 4,0; n = 3.

Os resultados obtidos no experimento de dose foram semelhantes aos resultados relatados na literatura, sendo que a degradação fotocatalítica com outros poluentes orgânicos também mostrou dependência com a dose do catalisador (SLEIMAN *et al.*, 2007; KARIMI *et al.*, 2014). Este fato ocorre porque com o aumento da dose a área total da superfície ativa também

aumenta. Desta forma, a disponibilidade de locais mais ativos na superfície do catalisador permite a formação de radicais hidroxilas, acelerando a reação de degradação do corante alaranjado de metila (MOHAPATRA e PARIDA, 2012; WANG *et al.*, 2014b).

Por outro lado, aumentar a dose pode tornar a solução turva, bem como favorecer a aglomeração do catalisador, resultando na dispersão da luz, o que pode reduzir a formação do radical hidroxila e suprimir a taxa de fotodegradação (RAUF e ASHRAF, 2009; SOUTSAS *et al.*, 2010). Consequentemente, de acordo com a eficiência fotocatalítica a dose de 0,20 g L⁻¹ foi fixada para estudos posteriores, não sendo necessária uma dose maior do fotocatalisador.

5.2.5. Estudo de reutilização do compósito magnético MgZnAl-Fe

Para efeitos de aplicação prática, é essencial avaliar a estabilidade e a reutilização do catalisador. Para extrair o corante residual e os subprodutos de fotodegradação adsorvidos no material, diferentes soluções foram investigadas, tais como: ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido cítrico, hidróxido de sódio, carbonato de sódio. No entanto, nenhuma delas apresentou eficiência, desta forma, optou-se por calcinar novamente o material, a fim de eliminar o corante adsorvido por decomposição térmica.

O processo de adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila após o tratamento térmico do MgZnAl-Fe é mostrado na Figura 20. A porcentagem de remoção do corante após quatro ciclos consecutivos foi de 78,8, 74,6, 68,9 e 63,8%, respectivamente. Isso indica que a reutilização do HDL é viável dentro dos quatro ciclos, embora tenha ocorrido uma redução em suas capacidades de adsorção e atividade fotocatalítica.

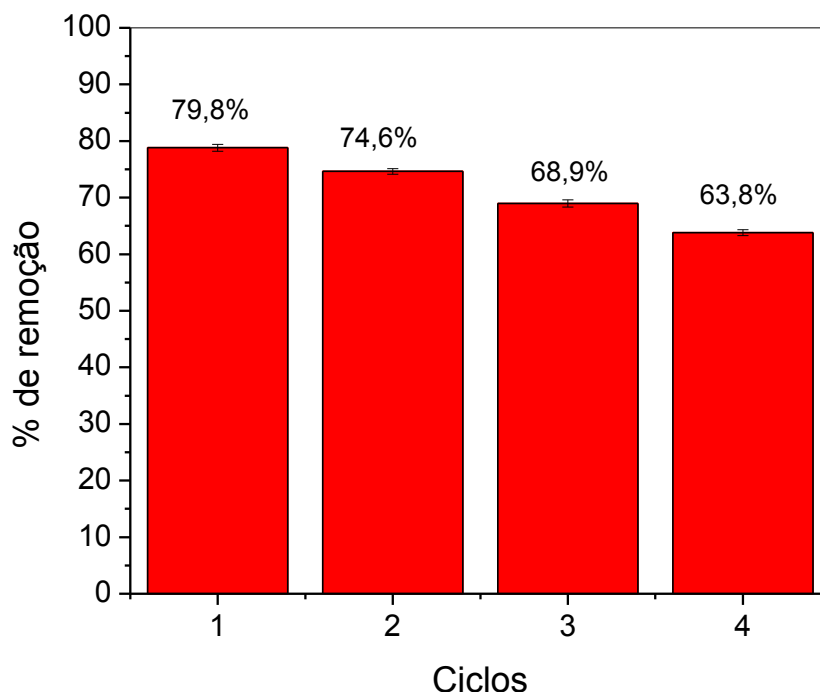


Figura 20. Ciclos de reutilização do compósito MgZnAl-Fe na degradação do corante alaranjado de metila. Concentração de alaranjado de metila de 100 mg L^{-1} ; pH 4,0; tempo de experimento: 120 minutos; n = 3.

Para investigar a estabilidade do compósito magnético foram realizadas análise de raios-X e EAA do sobrenadante após a utilização do HDL. As análises de espectrometria de absorção atômica apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento, revelando que durante o processo de adsorção e exposição a irradiação UV-vis os metais permanecem na estrutura do HDL. Para avaliar alterações estruturais analisou-se o HDL após a utilização. Os padrões de raios-X do catalisador sem calcinar e após a utilização estão dispostos na Figura 21.

Como pode ser observado na Figura 21(a) ocorreu perda da cristalinidade, no entanto, o catalisador utilizado mostrou todos os picos apresentados pelo compósito antes da calcinação, o que confirma que o HDL calcinado foi reconstruído após a reação e as fases responsáveis pela atividade fotocatalítica se mantiveram na estrutura do compósito.

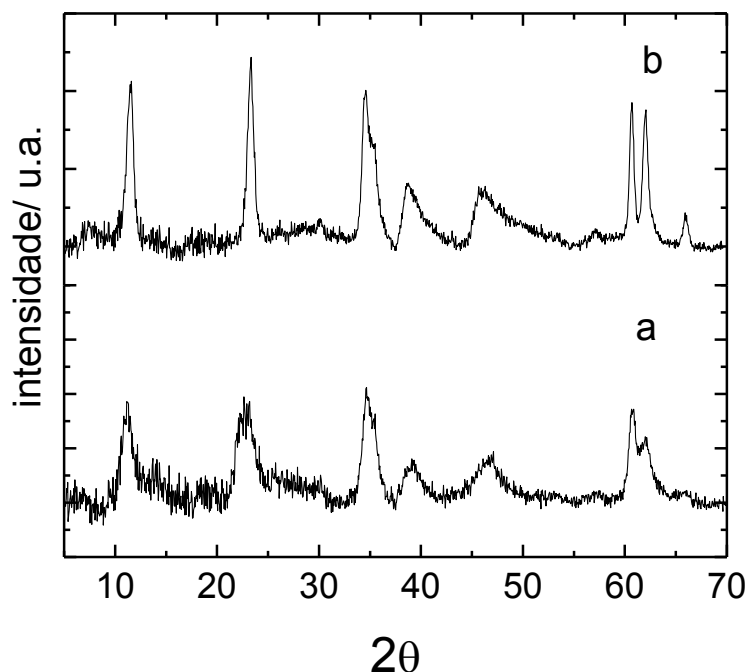


Figura 21. Padrões de raios-X do MgZnAl-Fe : (a) após a primeira utilização e (b) não calcinado.

De acordo com Ni *et al.* (2007), a perda de cristalinidade é um dos fatores importantes que reduzem a capacidade de adsorção. Essa perda se deve aos sucessivos ciclos de reconstrução estrutural dos materiais calcinados.

Acredita-se ainda que durante a reconstrução do HDL calcinado em solução aquosa, parte do ZnO no catalisador calcinado seria transformado em Zn(OH)₂, o que não é favorável para a fotocatalise. Além disso, uma das desvantagens dos compostos de ZnO é a fotocorrosão durante a irradiação de luz. A fotocorrosão consiste na dissolução parcial de Zn e o colapso da estrutura de ZnO induzida pela ação da irradiação (WANG *et al.*, 2014a). Conseqüentemente, ocorre diminuição da atividade fotocatalítica e estabilidade (ZHANG *et al.*, 2013).

No entanto, a reconstrução quando comparada a fotocorrosão é o principal mecanismo de redução da atividade fotocatalítica, porque a fase de reconstrução do catalisador alterada favorece a transformação de ZnO em mais Zn(OH)₂.

Após a adsorção e fotodegradação o compósito foi caracterizado também por IV para determinar a presença de AM. Os resultados da análise são apresentados na Figura 22.

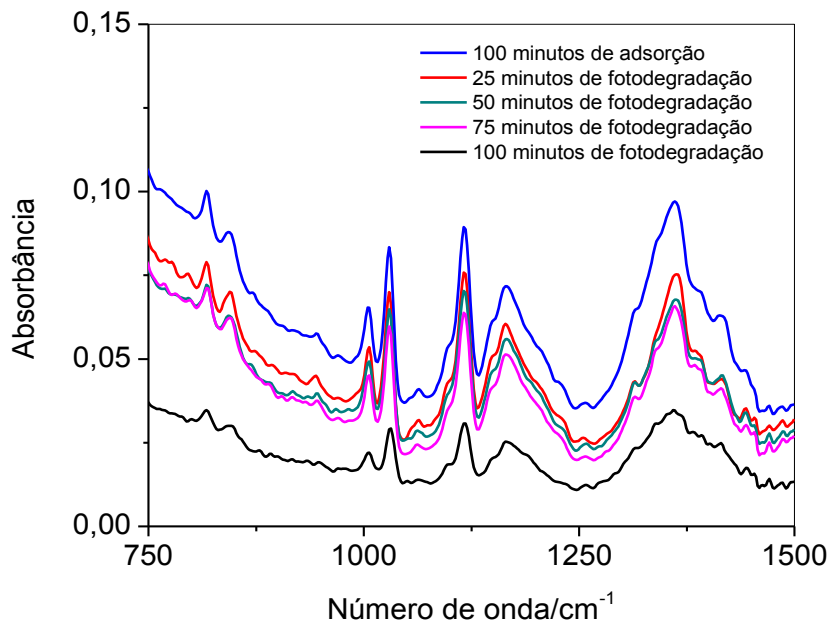


Figura 22. Espectro de IV das amostras de MgZnAl-Fe após 100 minutos de adsorção; após 25, 50, 75 e 100 minutos de fotodegradação.

Apenas a região entre 750 e 1500 cm^{-1} é mostrada, pois neste intervalo aparece o maior número de bandas de absorção atribuídas ao AM. Uma comparação é apresentada entre as amostras após 100 minutos de adsorção e depois da degradação fotocatalítica do AM (25-100 minutos). Observa-se com o aumento do tempo de fotodegradação as bandas de absorbância do AM diminuem, mostrando que a concentração do AM está reduzindo na superfície do MgZnAl-Fe, confirmando que ocorre a fotodegradação do corante na superfície do catalisador.

5.2.6. Avaliação da remoção de Carbono Orgânico Total (COT)

Nas condições otimizadas de dose do catalisador de 0,2 g L^{-1} , pH de 4,0 e após 20 minutos no escuro e 100 minutos de irradiação UV-vis, 93,4 % do corante alaranjado de metila foi removido. Nos processos de remoção de cor é importante investigar também a remoção de COT, porque este indica o grau de mineralização (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A Figura 23 mostra a remoção de COT do alaranjado de metila após otimização das condições experimentais.

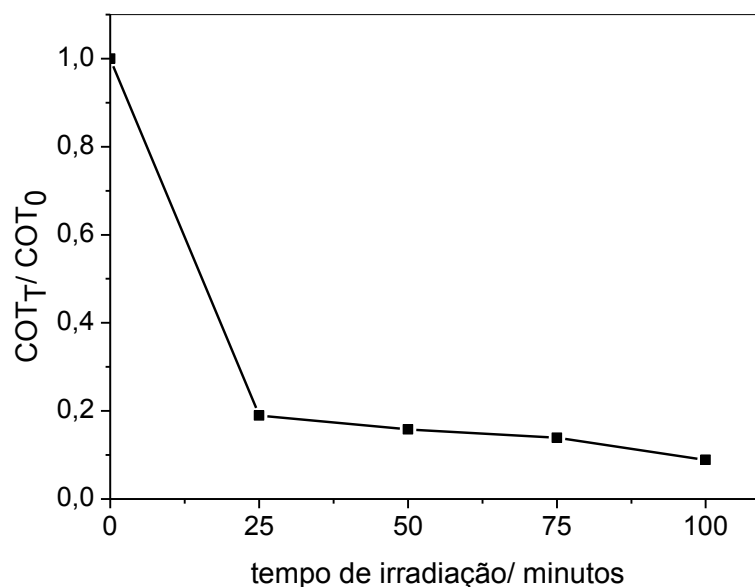
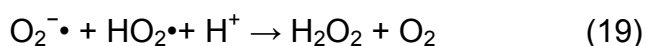
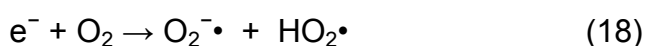
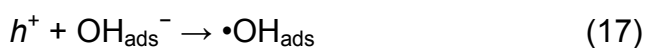
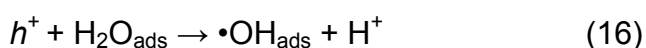
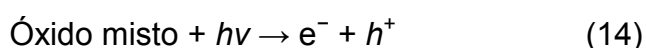


Figura 23. Variação no teor de Carbono Orgânico Total (COT) da solução durante a fotodegradação do corante alaranjado de metila.

Observa-se que a remoção do COT ocorre rapidamente nos 25 minutos iniciais de irradiação UV e após 100 minutos a porcentagem de remoção é de 91,9%. Novamente verifica-se que assim como o apresentado no item 5.2.1 a luz UV-visível atua acelerando o processo. Em seguida a porcentagem de remoção reduziu o que pode ser devido a muitos fatores como: à diminuição da concentração inicial do AM; a presença dos intermediários de degradação sendo adsorvidos na superfície do semicondutor, impedindo a fotoativação; maior afinidade dos radicais $\bullet\text{OH}$ pelos intermediários.

O mecanismo de reação de fotodegradação do alaranjado de metila é descrito por muitos autores (XIA *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2014b). No entanto, XIA *et al.*, (2011) descreve as etapas do mecanismo. Segundo este autor após a exposição à radiação UV, um elétron vindo da banda de valência de semicondutor pode ser promovido para a banda de condução, deixando uma lacuna na banda de valência (Equação 14). Assim, um número de pares de elétrons-lacuna seria obtido podendo recombinar-se (Equação 15) ou separadamente interagir com outras moléculas. As lacunas na banda de valência do óxido misto podem oxidar água adsorvida ou o íon hidróxido e produzir o radical $\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$, um forte agente oxidante (Equações 16 e 17). Os elétrons situados na banda de condução do catalisador pode reduzir o oxigênio

formando o ânion superóxido (Equação 18). Este ânion superóxido pode produzir peróxido de hidrogênio (Equação 19) ou peróxidos orgânicos (Equação 20), na presença de sequestrantes orgânicos. Os ataques dos radicais hidroxila a compostos orgânicos forma os produtos intermediários. Estes intermediários podem reagir com os radicais hidroxilas e gerar os produtos finais.



O efeito do processo de adsorção-fotodegradação pode ser observado na Figura 24. Na Figura 24(a) verifica-se os picos de absorção característicos do alaranjado de metila em 272 e 464 nm, sendo o pico de maior absorbância escolhido para acompanhar o processo de adsorção-fotodegradação. Analisando a evolução do espectro de absorção do alaranjado de metila verifica-se que a intensidade do pico de absorção após 40 minutos tem um decréscimo acentuado, devido a alta atividade fotocatalítica do MgZnAl-Fe somado a capacidade de adsorção relativamente alta. A Figura 24(b) mostra a redução da cor da solução do corante após 120 minutos de reação, indicando que o corante foi fotodegradado e o MgZnAl-Fe sendo separado da solução através do campo magnético gerado por um ímã.

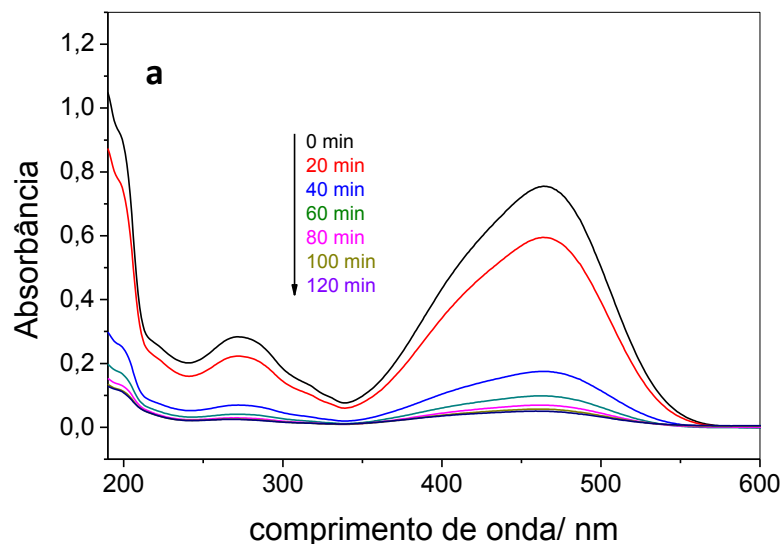


Figura 24. (a) Espectro de absorção UV-visível para a degradação do alaranjado de metila usando o catalisador MgZnAl-Fe e (b) Solução do alaranjado de metila, antes e após a fotodegradação.

A Tabela 4 apresenta alguns estudos de remoção do alaranjado de metila por fotodegradação, aplicando diferentes catalisadores. Pode-se observar que o MgZnAl-Fe utilizado neste estudo apresentou porcentagem de remoção semelhante a outros trabalhos. Entretanto a dose do composto MgZnAl-Fe foi inferior a dos demais materiais para uma concentração de alaranjado de metila consideravelmente alta. Além disso, neste trabalho realizaram-se os experimentos empregando-se radiação com $\lambda > 300$ nm, ou seja, com emissão de radiação do UVA para o visível, devido às características do novo material preparado que possibilitou sua aplicação com radiação menos

energéticas, ao contrário dos outros trabalhos que utilizaram radiação UVB e UVC mais energéticas. Desta forma, o compósito MgZnAl-Fe, apresenta melhor eficiência se comparado aos demais materiais, mostrando-se promissor na remoção de alarajado de metila de soluções aquosas. Além disso, este material possui propriedades magnéticas que facilitam a sua separação após o processo de adsorção-fotodegradação.

Tabela 4. Degradação do corante AM por diferentes catalisadores.

Catalisadores	Condições experimentais				Ref.
	Dose (g/L)	% degradação	Concentração. da solução de AM (mg/L)	Tempo de irradiação (min)	
HDL/MgAlTi/TiO ₂	0,5	93	130	90	SEFTEL <i>et al.</i> , 2013
Au/TiO ₂	0,4	99	40	180	GAO <i>et al.</i> , 2014
Pt/TiO ₂	1	97	50	120	MURCIA <i>et al.</i> , 2014
Zn/TiO ₂	1	99	10	120	KIM <i>et al.</i> , 2008
TiO ₂ /ZnO/ quitosana	0,5	97	15	240	ZHU <i>et al.</i> , 2012
ZnO	2	92	5	210	KUMAR <i>et al.</i> , 2013
HDL-MgZnAl-Fe	0,2	93	100	100	Este estudo

5.3. Estudos de adsorção do alaranjado de metila

5.3.1. Cinética de adsorção

Os parâmetros dos modelos de cinética de adsorção do alaranjado de metila pelo compósito MgZnAl-Fe, calculados a partir das condições experimentais são mostrados na Tabela 5 e os resultados do ajuste dos dados experimentais para os modelos de pseudoprimeira-ordem e de pseudosegunda-ordem são mostrados na Figura 25 a e b, onde $q_{e,cal}$ é o quantidade adsorvido calculada pela regressão.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de cinética para adsorção do AM pelo MgZnAl-Fe.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
$q_{e,cal}/ \text{mg g}^{-1}$	k_1/ min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}/ \text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$	k_2/ min^{-1}	R^2
324,2	0,0189	0,965	467,29	$1,85 \times 10^{-5}$	0,993

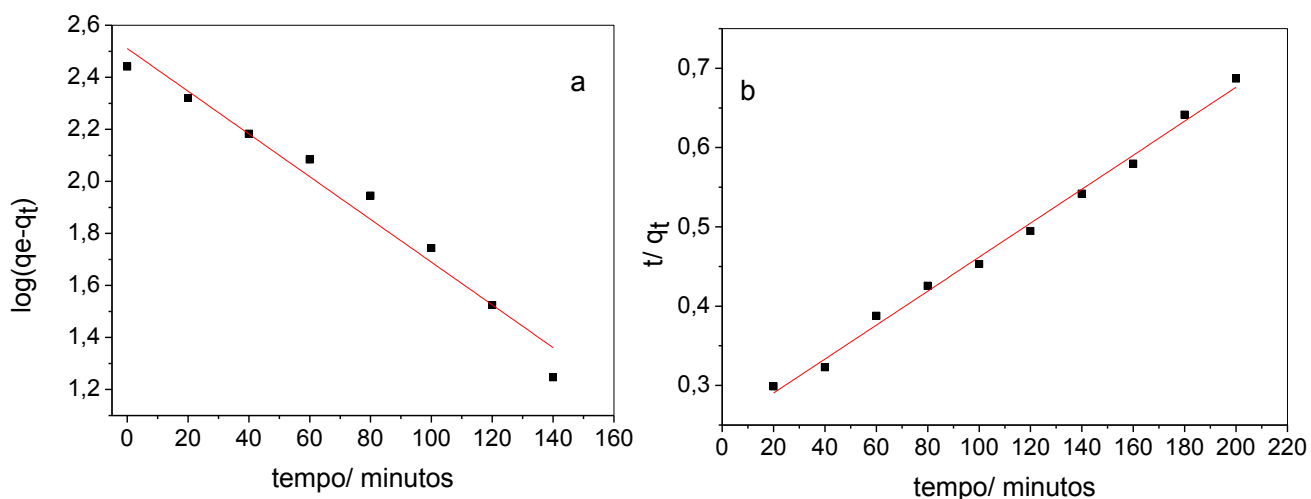


Figura 25. Cinética de adsorção de AM pelo MgZnAl-Fe: (a) Modelo pseudoprimeira-ordem, (b) Modelo pseudosegunda-ordem.

De acordo com a Figura 22(b) pode-se observar que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo linear de pseudosegunda-ordem. Verifica-se pela Tabela 5 que o modelo cinético de pseudosegunda-ordem, apresentou boa correlação para a adsorção do alaranjado de metila no MgZnAl-Fe em contraste com o modelo de pseudoprimeira-ordem.

A partir do modelo cinético de pseudosegunda-ordem confirma-se que o mecanismo de controle de velocidade de adsorção é a adsorção química (quimiossorção). Resultados semelhantes para outros tipos de corantes adsorvidos em HDL calcinado são encontrados na literatura. Extremera *et al.*, (2012) ao avaliar a adsorção do corante ácido laranja 10 e Santos *et al.*, (2013) ao estudar a adsorção do corante ácido verde 68:1, ambos empregaram em seus estudos óxidos mistos derivados do HDL-MgAl, encontraram a quimiossorção como etapa determinante do processo de adsorção.

5.3.2. Isoterma de adsorção

Neste estudo, os modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o equilíbrio entre o alaranjado de metila em solução e o adsorvido no MgZnAl-Fe. A Tabela 6 resume as constantes das isotermas de Freundlich e Langmuir.

Tabela 6. Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção do alaranjado de metila pelo MgZnAl-Fe.

Constantes de Langmuir			Constantes Freundlich		
$K_L / L \text{ mg}^{-1}$	$Q_{\max} / \text{mg g}^{-1}$	R^2	$K_F / (\text{mg g}^{-1})(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$	$1/n$	R^2
$8,482 \times 10^{-3}$	247,73	0,991	108587	0,3988	0,963

Ao comparar os coeficientes de determinação R^2 , pode se deduzir que os dados de equilíbrio de adsorção experimentais foram descritos pela equação de Langmuir quando comparado ao modelo de Freundlich, indicando que as moléculas do alaranjado de metila recobrem a superfície do composto MgZnAl-Fe formando uma monocamada. De acordo com o modelo de Langmuir presume-se que o MgZnAl-Fe possui um número limitado de sítios

disponíveis na superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que os sítios estejam ocupados, alcançando-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção (CARVALHO *et al.*, 2010). O modelo de Langmuir também foi obtido por Zaghouane-Boudiaf *et al.* (2012), ao utilizar o HDL-MgNiAl calcinado na adsorção do alaranjado de metila.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o MgZnAl-Fe foi preparado incorporando as propriedades magnéticas do óxido de ferro sem reduzir a capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica de degradação do alaranjado de metila. A caracterização do compósito por reflectância difusa mostrou que a adição do óxido de ferro diminuiu a energia de *band gap* de 3,41 eV no MgZnAl para 1,54 eV no MgZnAl-Fe. Consequentemente, a redução da energia de *band gap* deslocou o espectro de absorção do MgZnAl-Fe para a regiões de comprimento de onda do visível, o que possibilita que o compósito tenha atividade fotocatalítica com radiações de comprimento de ondas maior e de baixa energia. Assim o menor valor de *band gap* obtido para o MgZnAl-Fe possibilitou empregar nos experimentos radiação com comprimento de onda acima de 300 nm (Filtro de corte para $\lambda > 300$ nm).

A aplicação do compósito magnético no processo de adsorção-fotodegradação do alaranjado de metila apresentou-se dependente da porcentagem molar de zinco, massa de óxido de ferro, pH e dose. A porcentagem molar de zinco que apresentou maior eficiência foi de 5%, e corresponde a 4,31% (m/m) de zinco no compósito calcinado. A incorporação de 60 mg de óxido de ferro em uma massa de 1100 mg de MgZnAl tornou o compósito magnético e manteve a eficiência de degradação. O MgZnAl foi avaliado na remoção do alaranjado de metila em pH 4, 7 e 9, onde obtiveram-se remoções de 84,4, 73,0 e 64,2 %, respectivamente. Foram observadas reduções de remoção para pH 7 e 9 de 13,5 e 23,9 % em relação ao valor obtido em pH 4. Em relação à dose de MgZnAl-Fe constatou-se que 0,2 g L⁻¹ foi suficiente para promover uma descoloração efetiva do corante.

Após a otimização das condições experimentais, a porcentagem de remoção do alaranjado de metila foi de 93,4 % e do carbono orgânico total de 91,9% em uma solução de 100 mg L⁻¹ de alaranjado de metila e 100 minutos de irradiação de luz UV-visível. Verificou-se que a radiação UV-visível desempenhou um papel fundamental na remoção do alaranjado de metila, tornando o processo mais rápido, devido à adsorção e oxidação das moléculas do corante adsorvidas na superfície do catalisador pelos radicais OH• fotogerados. A geração de radicais hidroxil (OH•) permitiu a mineralização

(formação de CO₂ e H₂O) do alaranjado de metila, que pode ser comprovado pela alta taxa (91,9 %) de remoção de COT.

Os estudos de reutilização MgZnAl-Fe mostraram uma diminuição na eficiência fotocatalítica de 93,4 % para 78,8, 74,6, 68,9 e 63,8 %, do primeiro ao quarto ciclo de reutilização, respectivamente. Isto comprova que o MgZnAl-Fe mantém sua atividade fotocatalítica por pelo menos quatro ciclos consecutivos, onde entre cada um dos quatro ciclo ocorreu um diminuição de 15,6; 5,3; 7,7 e 7,4%, respectivamente.

A adsorção do alaranjado de metila no compósito calcinado MgZnAl-Fe se ajustou bem ao modelo de pseudosegunda ordem ($R^2 > 0,993$), indicando que o processo de interação entre adsorvente e adsorvato ocorre por quimiossorção. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste ($R^2 > 0,991$) para os dados experimentais no equilíbrio, indicando que a adsorção do alaranjado de metila ocorre em monocamada na superfície do adsorvente.

A alta capacidade de adsorção aliada ao bom desempenho fotocatalítico do novo compósito (MgZnAl-Fe), mostraram que a incorporação do óxido de ferro ao compósito (MgZnAl-Fe) tornou-o magnético, facilitando a sua remoção de soluções aquosas por um simples processo magnético e também permitiu deslocar a sua absorção de luz para maior comprimento de onda. Desta forma, o MgZnAl-Fe é um material promissor para o tratamento de águas residuais contendo corantes do grupo azo e com possibilidade de ser utilizado empregando-se radiação solar.

Diante dos bons resultados apresentados no decorrer deste trabalho em relação à aplicação do MgZnAl-Fe no processo adsorção–fotodegradação do alaranjado de metila como composto modelo em solução aquosa, sugere-se para futuros trabalhos aplicar o compósito em mistura de corantes e em efluentes de indústria têxtil, avaliando o efeito dos interferentes, toxicidade e os subprodutos de degradação em cada etapa do processo fotocatalítico. Além de avaliar as condições ótimas de adsorção isoladamente visando melhorar a capacidade máxima de adsorção.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z.; ZAKARIA, A. Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 539, p. 154-160, 2012.

AHMED, I. M.; GASSER, M. S. Adsorption study of anion creative dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃ layered double hydroxide(LDH). **Applied Surface Science**, V. 259, p. 650-656, 2012.

ALANIS, C.; NATIVIDAD, R.; BARRERA-DIAZ, C.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; PRINCE, J.; VALENTE, J. S. Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 140–141, p. 546-551, 2013.

AL-BASTAKI, N. Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, V.43, Issue 12, p. 1561-1567, 2004.

ANJU, S.G.; YESODHARAN, S.; YESODHARAN, E.P. Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water. **Chemical Engineering Journal**, V. 189–190, p. 84-93, 2012.

AUTA, B. M.; HAMEED, B. M. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids Surf. B Biointerfaces**, V. 105, p. 199–206, 2013.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSAAG UIAR, E. F.; GARCIA, P. A. Problemas ambientales con soluciones catalíticas. 1. ed. Madrid: CYTED – **Ciência y Tecnología para el Desarrollo**, 2001.

BRASIL. **Fundação Nacional de Saúde. Resíduos sólidos e a saúde da comunidade**. Fundação Nacional de Saúde - Brasília: Funasa, 2009.

CAPORALE, A.G.; PIGNA, M.; AZAM, S.M.G.G; A. SOMMELLA; RAO, M.A.; VIOLANTE, A. Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Mg–Fe layered double hydroxides (Mg–Fe-LDH). **Chemical Engineering Journal**, V. 225, p. 704-709, 2013.

CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. 178 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 2006.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, V. 33, n. 2, 2010.

CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG, J.; ZHOU, J-Z.; GUO, Y.; LIU, H. Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, V. 185–186, p. 120-126, 2012.

CHEN, P. Y. **Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks**: Indiana: Department of Natural Resources Survey Occasional, Paper 21, 67 p. 1977.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, V. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, V. 33, n. 1, p.159-171, 2010.

DABROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advanced Colloid Interface Science**, V. 93, p. 135-224, 2001.

DAI Z. R; PAN, Z. W; WANG, Z. L. Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation. **Advanced Functional Materials**, V. 13, p. 9–24, 2003.

DUDEK, B.; KUSTROWSKI, P.; BIALAS, A.; NATKAŃSKI, P.; PIWOWARSKA, Z.; CHMIELARZ, L.; KOZAK, M.; MICHALIK, M. Influence of textural and structural properties of Mg—Al AND Mg—Zn—Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. **Materials Chemistry and Physics**, V. 132, ed. 2–3, 15, p. 929-936, 2012.

EXTREMERA, I. R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M. R.; BARRIGA. C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal**, V. 213, p. 392-400, 2012.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zero valent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, V. 166, Issues 2–3, p. 904-910, 2009.

FANG, R.; CHENG, X.; XU, X. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater, **Biore-source Technology**, V. 101, p. 7323–7329, 2010.

FECHETE, I.; WANG, F. Y.; VEDRINEC, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, V.189 p. 2– 27, 2012.

GAINI, L. EI; LAKRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg—Al—CO₃-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, V. 161, Issues 2–3, p. 627-632, 2009.

GAO, Y.;FAN, X.; ZHANG, W.; ZHAO, Q.; ZHANG, G.; ZHANG, F.; LI, Y. Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by Au/TiO₂ nanotubes. **Materials Letters**, V.130, p. 1–4, 2014.

GHOREISHI S, HAGHIGHI R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. **Chemical Engineer Journal**, V. 95, p. 163–169, 2003.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, V. 42 p. 1343-1368, 2008.

GOMEZ-SOLÍS, C.; BALLESTEROS, J C.; TORRES-MARTÍNEZ L.M.; JUÁREZ-RAMÍREZ, I.; TORRES L. A. D.; ZARAZUA-MORIN, M. E .; LEE, S. W. Rapid synthesis of ZnO nano-corncoobs from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V.298, p. 49–54, 2015.

GUO, J.; DU, Y.; LAN, Y.; MAO, J. Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe(III) and citric acid. **Journal of Hazardous Materials**, V. 186, Issues 2–3, p. 2083-2088, 2011a.

GUO, J.; JIANG, D.; WU, Y.; ZHOU, P.; LAN, Y. Degradation of methyl orange by Zn(0) assisted with silica gel. **Journal of Hazardous Materials**, V. 194, p. 290-296, 2011b.

GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, V. 219, p. 69-77, 2013.

HAJI, S.; BENSTAALI, B.; AL-BASTAKI, N. Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, V. 168, Issue 1, p. 134-139, 2011.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A.M.; ELHADIDY, H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, V. 68, p. 125-130, 2014.

IPEK, I. Y.; KABAY, N.; YUKSEL, M.; YAPICI, D.; YUKSEL, U. Application of adsorption–ultrafiltration hybrid method for removal of phenol from water by hypercrosslinked polymer adsorbents. **Desalination**, V. 306, p. 24–28, 2012.

JÁCOME-ACATITLA, G.; TZOMPANTZI, R. F.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, C. GARCÍA-MENDOZA, C.; ALVARO, J.M.; GÓMEZ, R. Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydroxalates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V. 277, p. 82-89, 2014.

JIA, Z.; LIU, J.; WANG, Q.; YE, M.; ZHU, R. Facile preparation of mesoporous nickel oxide microspheres and their adsorption property for methyl orange from

aqueous. Solution. **Materials Science in Semiconductor Processing**, V. 26, p. 716-725, 2014.

JING, J.; LI, J.; FENG, J.; LI, W.; YU, W. W. Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe₃O₄/TiO₂ composite photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, V. 219, p. 355-360, 2013.

KAKHKI, R. M.; NEJATI-YAZDINEJAD, M.; KAKEH, F. Extraction and determination of Rose Bengal in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to UV-Vis spectrophotometry. **Arabian Journal of Chemistry**, article, in press, 2013.

KAMEDA, T.; KONDO, E.; YOSHIOKA, T. Preparation of Mg-Al layered double hydroxide doped with Fe²⁺ and its application to Cr(VI) removal. **Separation and Purification Technology**, V. 122, p.12-16, 2014.

KAPOR, M. A.; YAMANAKA, H.; CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina. **Eclética Química**, V. 26, p.53-68, 2001.

KARIMI, L.; ZOHOORI, S.; YAZDANSHENAS, M. E. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. **Journal of Saudi Chemical Society**, V. 18, Issue 5, p. 581-588, 2014.

KHAN, R.; HASSAN, M. S.; CHO, H-S.; POLYAKOV, A. Y.; KHIL, M-S.; LEE, I-H. Facile low-temperature synthesis of ZnO nanopyramid and its application to photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation. **Materials Letters**, V. 133, p. 224-227, 2014a.

KHAN, R.; HASSAN, M. S.; JANG, L-W.; YUN, J. H.; AHN, H-K.; KHIL, M-S.; LEE, I-H. Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation. **Ceramics International**, V. 40, Issue 9, Part B, p. 14827-14831, 2014b.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal Materials Chemistry**, V. 12, p. 3191-3198, 2002.

KHATAEE, A. R.; ZAREI, M. Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process. **Desalination** V. 273, Issues 2-3, p. 453-460, 2011.

KIM, Y.; LEE, J.; JEONG, H.; LEE, Y.; UM, M-H.; JEONG, K. M.; YEO, M-K.; KANG, M. Methyl orange removal over Zn-incorporated TiO₂ photo-catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, V. 14, Issue 3, p. 396-400, 2008.

KUMAR, R.; KUMAR, G.; UMAR, A. ZnO nano-mushrooms for photocatalytic degradation of methyl orange. **Materials Letters**, V. 97, p. 100-103, 2013.

KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N. L.; MITROPOULOS, A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal**, V. 189–190, p.148– 159, 2012.

LAU, Y-T.; WONG, Y-S.; TENG, T-T.; MORAD, N.; RAFATULLAH, M.; ONG, S-A. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. **Chemical Engineering Journal**, V. 246, p. 383-390, 2014.

LI, J.M.; MENG, X. G.; HU, C. W.; DU, J. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. **Bioresource Technology**, V.100, ed. 3, p. 1168-1173, 2009.

LI, P.; SONG, Y.; WANG, S.; TAO, Z.; YU, S.; LIU, Y. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, V.22, p. 132-138, 2015.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, V. 252–253, p. 428-461, 2013.

MANTILLA, A.; TZOMPANTZI, F.; FERNÁNDEZ, J. L.; GÓNGORA, J. A. I. D.; GÓMEZ, R. Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials. **Catalysis Today**, V. 150, Issues 3–4, p. 353-357, 2010.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, V. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDOZA-DAMIÁN, G.; TZOMPANTZI, F.; MANTILLA, A.; BARRERA, A.; LARTUNDO-ROJAS, L. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, V. 263, p. 67-72, 2013.

MELIÁN, E. P.; DÍAZ, O. G.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; COLÓN, G.; NAVÍO, J. A.; MACÍAS, M.; PENA, J. P. Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO₂-based photocatalysts, **Applied Catalysis B Environmental**, V. 127, p. 112–120, 2012.

MILESTONE. “Cook-Book” do Forno de Microondas, modelo Ethos 1, 2012.

MINAMI, T.; MIYATA, T.; IHARA, K.; MINAMINO, Y.; TSUKADA, S. Effect of ZnO film deposition methods on the photovoltaic properties of ZnO–Cu₂O heterojunction devices. **Thin Solid Films**, V. 494, v. 47–52, 2006.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. R.; FONTES, M. P. F.; ALMEIDA, M. F.; MILAGRES, J. L.; MINIM, L. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic

methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, V. 254, p.88–97, 2014.

MITTAL, A.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; MITTAL, J.; KURUP, L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, V. 148, Issues 1–2, p. 229-240, 2007.

MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. **Clays and Clay Minerals**, V. 28, p. 50–56, 1980.

MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. M. Zn–Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, V. 91 p. 73–80, 2012.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*, V.37, n.1, São Paulo, 2014.

MURCIA, J.J.; HIDALGO, M.C.; NAVIO, J. A.; ARANA, J.; DONA-RODRIGUES, J.M. Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ vs platinum-supported TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 150– 15, p. 107– 115, 2014.

NI, Z-M.; XIA, S-J.; WANG, L-G.; XING, F-F.; PAN, G-X. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 316, Issue 2, p. 284-291, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, V. 21, p. 69-72, 1998.

OBEID, L.; BÉE, A.; TALBOT, D.; JAAFAR, S.B.; DUPUIS, V.; ABRAMSON, S.; CABUIL, V.; WELSCHBILLIG, M. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 410, p.52-58, 2013.

PANTHI, G.; PARK, M.; KIM, H-Y.; LEE, S-Y.; PARK S-J. Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, V. 21, p. 26-35, 2015.

PARDESHI, S.K.; PATIL, A.B. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. **Solar Energy**, V. 82, Issue 8, p. 700-705, 2008.

PARIDA, K.M.; MOHAPATRA, L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. **Chemical Engineering Journal**, V. 179, 1 p. 131-139, 2012.

PARIDA, K.M.; SAHOO, M.; SINGHA, S. Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V. 329, ed.1-2, p. 7-12, 2010.

PARIDA, K.M.; SAHU, N.; BISWAL, N. R.; NAIK, B.; PRADHAN, A. C. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 318, Issue 2, p. 231-237, 2008.

PARSHETTI, G.K.; TELKE, A.A.; KALYANI, D.C.; GOVINDWAR, S.P. Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by *Kocuria rosea* MTCC 1532. **Journal of Hazardous Materials**, V. 176, Issues 1-3, p. 503-509, 2010.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, V. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N. O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Química Nova**, V. 29, n. 3, p.600-606, 2006.

PRINCE, J.; TZOMPANTZI, F.; MENDOZA-DAMIÁN, G.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F.; VALENTE, J. S. Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 163, p. 352-360, 2015.

RĂCUCIU, M. Synthesis protocol influence on aqueous magnetic fluid properties. **Current Applied Physics**, V. 9, Issue 5, p. 1062-1066, 2009.

RAIZADA, P.; SINGH, P.; KUMAR, A.; SHARMA, G.; PARE, B.; SREEKANTHA B. JONNALAGADDA, S.B.; THAKUR, P. Solar photocatalytic activity of nano-ZnO supported on activated carbon or brick grain particles: Role of adsorption in dye degradation. **Applied Catalysis A: General**, V. 486, p. 159-169, 22 2014.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, V. 151, Issues 1-3, p. 10-18, 2009.

RAUF, M. A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, V. 276, Issues 1-3, p. 13-27, 2011.

RIZWAN, K.; SHAMSHI, H. M.; CHO, H-S; POLYAKOV, A. Y.; KHIL, M-S; LEE, I-H. Facile low-temperature synthesis of ZnO nanopyramid and its application to photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation. **Materials Letters**, V. 133, P. 224-227, 2014.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, V. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009.

SAHU, R.K.; MOHANTA, B.S.; DAS, N. N. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, V. 74, ed. 9, p. 1263-1270, 2013.

SANTOS, M. E.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Determinação simultânea de amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo em alimentos via espectrofotometria UV-VIS e métodos de calibração multivariada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, V. 30, n.4, p. 903-909, 2010.

SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G.L.; CONSTANTINO, V. R.L.; LIOVANDO MARCIANO DA COSTA, L. M.; SILVA, L. H. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. P. Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, V. 80–81, p. 189-195, 2013.

SEFTEL, E.M.; MERTENS, M.; COOLA, P. The influence of the Ti^{4+} location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO_2 and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 134– 135, p. 274– 285, 2013.

SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J-M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 77, Issues 1–2, p. 1-11, 2007.

SHAN, R. R.; YAN L-G.; YANG, K.; YU, S-J.; HAO, Y-F.; YU, H-Q.; DU, B. Magnetic Fe_3O_4 /MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, V. 252, p. 38-46, 2014.

SHAO, M.; HAN, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, V. 168, Issue 2, p. 519-524, 2011.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M. Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, V. 38, p. 272-277, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª ed. Norte-Americana, Thomson Learning Ltda, p. 253, 2009.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of

reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, V. 250, Issue 1, p. 345-350, 2010.

SOUZA, L. G. **Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares**. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, T. V. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, V. 15, n. 3, p.218-223, 2005.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, V.134, p.257-267, 2006.

SUI, M.; ZHOU, Y.; SHENG, L.; DUAN, B. Adsorption of norfloxacin in aqueous solution by Mg–Al layered double hydroxides with variable metal composition and interlayer anions. **Chemical Engineering Journal**, V. 210, p. 451–460, 2012.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, V. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TASAKI, T.; WADA, T.; FUJIMOTO, K.; KAI, S.; OHE, K.; OSHIMA, T.; BABA, Y.; KUKIZAKI, M. Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. **Journal of Hazardous Materials**, V. 162, Issues 2–3, p. 1103-1110, 2009.

TEE, H-C; LIM, P-E; SENG, C-E; NAWI, M. A. M.; ADNAN, R. Enhancement of azo dye Acid Orange 7 removal in newly developed horizontal subsurface-flow constructed wetland. **Journal of Environmental Management**, V. 147 p. 349-355, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W. F. Caderno temático volume 3. Processos oxidativos avançados, 2004, 83 f. - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

TIAN, L.; ZHAO, Y.; HE, S.; WEI, M.; DUAN, X. Immobilized Cu–Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**. V. 184, p. 261– 267, 2012.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, V. 36, p.419-425, 2013.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; MARQUES NETO, J. O. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. **Química Nova**, V.34, n.4, 2011.

TZOMPANTZI, F.; MENDOZA-DAMIÁN, G.; RICO, J.L.; MANTILLA, A. Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs. **Catalysis Today**, V. 220–222, p. 56-60. 2014.

VALENTE, J. S.; HERNANDEZ-CORTEZ, J.; CANTU, M. S.; FERRAT, G.; LÓPEZ-SALINAS, E. Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. **Catalysis Today**, V. 150, Issues 3–4, p. 340-345, 2010.

VALENTE, J. S.; TZOMPANTZI, F.; PRINCE, J.; CORTEZ, J. G. H.; GOMEZ, R. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 90, Issues 3–4, p. 330-338, 2009.

VALLE, CYRO EYER DO; VALLE, HENRIQUE LAGE. **Meio ambiente: acidentes, lições, soluções**. 2° ed, São Paulo: Senac, 2004.

VARGAS, A. M. M.; MARTINS, A. C.; ALMEIDA, V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, V.195–196 p. 173–179, 2012.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**, V. 31, n. 6, p. 1400-1404, 2008.

WANG, L. Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, V. 102, p. 79-87, 2012.

WANG, X.; WU, P.; HUANG, Z.; ZHU, N.; WU, J.; LI, P.; DANG, Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, V.95, p. 95-103, 2014a.

WANG, X.; WU, P.; LU, Y.; HUANG, Z.; ZHU, N.; LIN, C.; DANG, Z. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. **Separation and Purification Technology**, V. 132, p. 195-205, 2014b.

WANG, H.; YAN, H.; WANG, C.; CHEN, F.; MA, M.; WANG, W.; WANG, X. Analysis of phenolic pollutants in human samples by high performance capillary electrophoresis based on pretreatment of ultrasound-assisted emulsification microextraction and solidification of floating organic droplet. **Journal of Chromatography A**, V. 1253, p. 16-21, 2012.

XIA, J.; WANG, A.; LIU, X.; SU, Z. Preparation and characterization of bifunctional, Fe₃O₄/ZnO nanocomposites and their use as photocatalysts. **Applied Surface Science**, V. 257, Issue 23, p. 9724-9732, 2011.

XIA, S-J.; LIU, F-X.; NI, Z-M.; XUE, J-L.; QIAN, P-P. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 405, p.195-200, 2013.

XIA, S-J.; LIU, F-X.; NI, Z-M.; SHI, W.; XUE, J-L.; QIAN, P. P. Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 144, p. 570-579, 2014.

XU, Z. P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, V. 53, p.139–150, 2011.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, V. 209, p.172–184, 2014.

YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, V. 60, Issue 7, p. 1617-1624, 2004.

YU, J.G.; ZHAO, X.H.; YANG, H.; CHEN, X.H.; YANG, Q.; YU, L. Y.; JIANG, J.H.; CHEN, X.Q. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. **Science of The Total Environment**, V. 482–483, p. 241–25, 2014.

ZAGHOUE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, V.187, p. 142-149, 2012.

ZHANG, L.; SUN, F.; ZUO, Y.; FAN, C.; XU, S.; YANG, S.; GU, F. Immobilisation of CdS nanoparticles on chitosan microspheres via a photochemical method with enhanced photocatalytic activity in the decolourisation of methyl orange. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 156–157, p. 293-300, 2014.

ZHANG, P.; QIAN, G.; SHI, H.; RUAN, X.; YANG, J.; FROST, R. L. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 365, p. 110–116, 2012.

ZHANG, X-B.; DONG, W-Y.; YANG, W. Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe(II) catalyzed ozonation process. **Chemical Engineering Journal**, V. 233, p. 14-23, 2013.

ZHANG, Y.; CHEN, Z.; LIU, S.; XU, Y.-J. Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide/ZnO composites for degradation of organic dyes and reduction of Cr(VI) in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 140–141, p. 598-607, 2013.

ZANG, Z.; NAKAMURA, A.; TEMMYO, J. Nitrogen doping in cuprous oxide films synthesized by radical oxidation at low temperature. **Materials Letters**. V. 92, p. 188–191, 2013a.

ZANG, Z.; NAKAMURA, A.; TEMMYO, J. Single cuprous oxide films synthesized by radical oxidation at low temperature for PV application. **Optic Express**, V. 21, p.11448–11456, 2013b.

ZHAO, K.; FENG, L.; LIN, H.; FU, Y.; LIN, B.; CUI, W.; LI, S.; WEI, J. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange imprinted composite membranes using TiO₂/calcium alginate hydrogel as matrix. **Catalysis Today**, V. 236, Part A, p. 127-134, 2014.

ZHENG, Y.-M.; LI, N.; WEI-DE ZHANG, W.-D. Preparation of nanostructured microspheres of Zn–Mg–Al layered double hydroxides with high adsorption property. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 415, p. 195-201, 2012.

ZHIYONG, Y.; CHAONAN, D.; RUIYING, Q.; LIJIN, X.; AIHUA, Z. Photocatalytic degradation of methyl orange by PbXO₄ (X = Mo, W). **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 438, p. 323-331, 2015.

ZHONG, Q.Q.; YUE, Q.Y.; LI, Q.; XU, X.; GAO, B.Y. Preparation, characterization of modified wheat residue and its utilization for the anionic dye removal, **Desalination**. V. 267, p.193–200, 2011.

ZHU, H.; JIANG, R.; FU, Y.; GUAN, Y.; YAO, J.; XIAO, L.; ZENG, G Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. **Desalination**, V. 286, p. 41-48, 2012.