

CLAUDINÉIA ROSA DA SILVA OLIVEIRA

**PREPARO E AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO TIO₂-HIDRÓXIDO
DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA
DE FENOL**

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*.

Orientador: Carlos Roberto Bellato

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2020

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48p
2020

Oliveira, Claudinéia Rosa da Silva, 1993-
Preparo e avaliação do compósito magnético
TiO₂-hidróxido duplo lamelar-óxido de ferro na degradação
fotocatalítica de fenol / Claudinéia Rosa da Silva Oliveira. –
Viçosa, MG, 2020.
73 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Fotocatálise. 3. Óxido de ferro. 4. Fenóis. 5. Nanopartículas. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 661.35

CLAUDINÉIA ROSA DA SILVA OLIVEIRA

**PREPARO E AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO TIO₂-HIDRÓXIDO
DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA
DE FENOL**

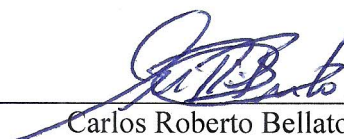
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 06 de novembro de 2020.

Assentimento:



Claudinéia Rosa da Silva Oliveira
Autora



Carlos Roberto Bellato
Orientador

*Dedico esse trabalho a Deus, aos meus
amados pais, Luiz e Cidinha e meus
irmãos Clarisse, Claudia e Claudeci.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por estar comigo em todos os momentos: momentos de alegria e também de tristeza. Agradeço ainda por nunca ter me desamparado e graças a Ele e a sua benção eu consegui chegar até aqui.

Aos meus pais, Aparecida e Luiz, por sempre acreditarem no meu potencial, por me incentivar a construir uma carreira acadêmica e a não desistir. Aos meus irmãos, Clarisse, Claudia e Claudeci, por sempre me incentivarem, me ajudaram e por estarem sempre comigo mesmo que de longe. Ao meu primo/irmão Luiz, por sempre se fazer presente em minhas conquistas.

Ao meu orientador Carlos Roberto Bellato pela confiança para realização deste trabalho.

Aos professores Sukarno Olavo, Thiago Toledo, Maria Eliana e André Gustavo Sato por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta dissertação como titulares e suplentes.

Aos professores Renê Chagas, Sukarno Olavo e Luciano de Moura, do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, pela gentileza por realizarem as análises de microscopia eletrônica de varredura, raio-X e análises de Espectroscopia Raman, respectivamente.

Ao professor Márcio, do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, por realizarem a análise de infravermelho e pelas pastilhas. Ao professor Sérgio, também do Departamento de Química, por se disponibilizar a realizar a análise de reflectância, em especial a pós-doc Jussara por ter me auxiliado durante as análises. À técnica Camila, pela concessão para utilização da mufla durante os experimentos. E também ao professor Márcio pelas análises de BET e área superficial dos materiais.

À professora Ana Márcia e o técnico Gustavo do Departamento de Celulose da Universidade Federal de Viçosa, pela concessão das análises de carbono orgânico total. À doutoranda Clara do departamento de embalagens da UFV, por se dispuser a realizar as análises no Potencial Zeta.

Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Química Ambiental – LIQUAM, Thaís, José Neto, Jaderson, Alexsandra, Ludmilla, Filipe e Gabriel pela agradável convivência, amizade, aprendizado e por fazer essa jornada mais leve. E aos estagiários Gabriel, Ludmila, Adriel e Mariana pela colaboração durante o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos meus amigos da SBS, The best e Tubáina, por toda ajuda, ensinamentos, memes, jogatinas, rolês, figurinhas e amizade. Aos meus velhos e novos amigos que sempre estiveram comigo, por acreditarem que eu conseguiria e por não desistirem de mim quando eu faltava aos compromissos. A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro ao projeto.

“Nunca se dê por vencido. Se você não acreditar em si, nada vai dar certo”.
Myres e Diener, 1995.

RESUMO

OLIVEIRA, Claudinéia Rosa Da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2020. **Preparo e Avaliação Compósito Magnético TiO₂-Hidróxido Duplo Lamelar-Óxido de Ferro na Degradação Fotocatalítica de Fenol.** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Neste trabalho foi preparado o HDL magnético calcinado 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 constituído a partir do hidróxido duplo lamelar ternário (Mg, Zn e Al) impregnado com nanopartículas de TiO₂ e óxido de ferro. O TiO₂ é um dos materiais semicondutores mais apropriado para ser utilizado como um fotocatalisador no processo de fotocatalise heterogênea. No entanto, a eficiência na degradação de contaminantes orgânicos em água com o TiO₂ pode ser melhorada através da síntese de compósitos. Estudos recentes têm mostrado que a formação de compósitos de argilas aniônicas conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) com TiO₂, proporciona um aumento significativo na degradação de contaminantes orgânicos. Assim o objetivo deste trabalho foi sintetizar o Hidróxido Duplo Lamelar de MgZnAl com diferentes proporções de zinco (Zn) que compõe o HDL de MgZnAl, de TiO₂ (TiO₂/MgZnAl) e a incorporado do óxido de ferro (Fe/TiO₂/MgZnAl), o que o torna paramagnético. O compósito de Fe/TiO₂/MgZnAl na sua forma calcinada teve sua eficiência avaliada na fotodegradação do fenol. A síntese do compósito Fe/TiO₂/MgZnAl foi feita com o HDL numa razão molar (Zn+Mg):Al:Ti igual a 2:1:1 em presença de NaOH e Na₂CO₃, utilizando o método de coprecipitação a pH variável. O material sintetizado foi calcinado a 500 °C por 4 horas em forno mufla. O estudo de fotodegradação do fenol foi feito em um reator fotoquímico anular, constituído por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W (sem o bulbo protetor), envolvido por um cilindro de vidro. O compósito fotocatalisador calcinado foi designado pela fórmula TiO₂/MgZnAl-R, onde R representa o valor aproximado da razão molar em porcentagem de Zn²⁺ em substituição a Mg²⁺ de 0, 1, 5, 10 ou 15%. A melhor proporção de TiO₂ incorporado ao HDL (TiO₂/MgZnAl-5) foi avaliada em mols de Ti (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0), sendo o produto designado como Y-TiO₂/MgZnAl-5, no qual Y indica o conteúdo de Ti. O magneticamente recuperado fotocatalisador foi rotulado de Z-Fe/TiO₂/MgZnAl-5, onde Z = 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mol de Fe. O fotocatalisador foi avaliado na fotodegradação de 300 mL de solução de fenol 50 mg L⁻¹, pH = 5,2 (natural da solução), na presença de 300 mg do fotocatalisador, sendo inicialmente mantido sob agitação por 60 min para atingir o equilíbrio de adsorção e posteriormente por mais 360 min sob irradiação. Em intervalos de tempos de 60 min foram retiradas alíquotas de 3 mL da solução do fenol e analisada por Cromatografia Líquida de Alta

Eficiência. O fotocatalisador 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 apresentou após 360 min de reação uma eficiência na remoção de fenol de 83,71%. A incorporação de óxido de ferro (Fe) no compósito melhorou seu desempenho fotocatalítico, sendo que o 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 removeu 99% do fenol. Os estudos de reutilização do 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 mostraram uma eficiência fotocatalítica de 99%, 90%, 89%, 86% e 74%, do primeiro ao quinto ciclo de reutilização, respectivamente. O fotocatalisador pode ser facilmente separado da solução aquosa para reutilização por simples aplicação de um campo magnético externo. Além disso o 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 foi aplicado no tratamento de um efluente de indústria de papel e celulose que contém naturalmente fenol, p-nitrofenol e p-cresol. O fotocatalisador (1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5) permite a remoção de 74% dos compostos fenólicos naturalmente contidos (2,4 mg L⁻¹) no efluente. No efluente fortificado de 12,0 e 52,8 mg L⁻¹ foram removidos 61 e 90%, respectivamente. O carbono orgânico total (COT) foi realizado na amostra de efluente fortificados de 52,8 mg L⁻¹, onde obteve-se a mineralização de 77%. Portanto, o 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 demonstrou resultados satisfatório quando aplicado no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose.

Palavras-chave: HDL. Fotodegradação. Óxido de ferro. Fenol.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Claudinéia Rosa Da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2020. **Preparation and evaluation magnetic composite TiO₂-double lamellar hydroxide-iron oxide in photocatalytic degradation of phenol.** Adviser: Carlos Roberto Bellato.

In this work, the calcined magnetic HDL 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 was prepared from the ternary double lamellar hydroxide (Mg, Zn and Al) impregnated with TiO₂ nanoparticles and iron oxide. TiO₂ is one of the most suitable semiconductor materials to be used as a photocatalyst in the heterogeneous photocatalysis process. However, the efficiency in the degradation of organic contaminants in water with TiO₂ can be improved through the synthesis of composites. Recent studies have shown that the formation of anionic clay composites known as double lamellar hydroxides (HDLs) with TiO₂ provides a significant increase in the degradation of organic contaminants. Thus, the objective of this work was to synthesize MgZnAl Double Lamellar Hydroxide with different proportions of zinc (Zn) that make up MgZnAl HDL, TiO₂ (TiO₂/MgZnAl) and the incorporation of iron oxide (Fe/TiO₂/MgZnAl), which makes it paramagnetic. The Fe/TiO₂/MgZnAl composite in its calcined form had its efficiency evaluated in the photodegradation of phenol. The synthesis of the Fe/TiO₂/MgZnAl composite was performed with HDL in a molar ratio (Zn + Mg): Al: Ti equal to 2: 1: 1 in the presence of NaOH and Na₂CO₃, using the variable pH coprecipitation method. The synthesized material was calcined at 500°C for 4 hours in a muffle furnace. The photodegradation study of phenol was carried out in an annular photochemical reactor, consisting of a 125W mercury vapor lamp (without the protective bulb), surrounded by a glass cylinder. The calcined photocatalyst composite was designated by the formula TiO₂/MgZnAl-R, where R represents the approximate molar ratio in percentage of Zn²⁺ replacing Mg²⁺ of 0, 1,5, 10 or 15%. The best proportion of TiO₂ incorporated into HDL (TiO₂/MgZnAl-5) was evaluated in Ti moles (0.5; 1.0; 1.5; 2.0 and 3.0), the product being designated as Y-TiO₂/MgZnAl-5, where Y indicates the content of Ti. The magnetically recovered photocatalyst was labeled Z-Fe/TiO₂/MgZnAl-5, where Z = 0.25; 0.5; 0.75 and 1.0 mol of Fe. The photocatalyst was evaluated in the photodegradation of 300 mL of 50 mgL⁻¹ phenol solution, pH = 5.2 (natural in the solution), in the presence of 300 mg of the photocatalyst, being initially kept under agitation for 60 min to reach the adsorption equilibrium and later for another 360 min under irradiation. At 60-minute intervals, 3 mL aliquots were removed from the phenol solution and analyzed by High Performance Liquid Chromatography. The photocatalyst 0.5-TiO₂/MgZnAl-5 showed, after

360 min of reaction, an efficiency in the removal of phenol of 83,71%. The incorporation of iron oxide (Fe) in the composite improved its photocatalytic performance, with 1.0-Fe/0.5-TiO₂/MgZnAl-5 removed 99% of the phenol. Reuse studies of 1.0-Fe/0.5-TiO₂/MgZnAl-5 showed a decrease in photocatalytic efficiency of 99%, 90%, 89%, 86% and 74%, from the first to the fifth cycle of reuse, respectively. The photocatalyst can be easily separated from the aqueous solution for reuse by simply applying an external magnetic field. In addition, 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 was applied in the treatment of an effluent from the paper and cellulose industry that naturally contains phenol, *p*-nitrophenol and *p*-cresol. The photocatalyst (1.0-Fe/0.5-TiO₂/MgZnAl-5) allows the removal of 74% of the phenolic compounds naturally contained (2.4 mgL⁻¹) in the effluent. In the effluent fortified with a mixture of phenolic of 12.0 and 52.8 mgL⁻¹, 61 and 90%, respectively, were removed. Total organic carbon (TOC) was made in the effluent fortified with phenolic compounds at a concentration of 52.8 mgL⁻¹, where 77% mineralization was obtained. Therefore, 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 showed satisfactory results when applied to the wastewater treatment of the paper and cellulose industry.

Keywords: LDH. Photodegradation. Iron oxide. Phenol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Figura 1. Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe.	21
Figura 2. Esquema representativo da partícula de um semicondutor de TiO_2 com a presença de contaminantes (C) na água.	28
Figura 3. Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de <i>band gap</i> de alguns semicondutores, em pH 0, através do potencial redox selecionado. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).	29
Figura 4. Esquema proposto da fotodegradação do fenol na presença da mistura TiO_2/MgAl	30

CAPÍTULO II - PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO TiO_2 - HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO

Figura 1. Esquema do fotoreator anular.	43
Figura 2. Difratoograma de raios-X: (A) TiO_2 , (B) Óxido de ferro, (C) TiO_2/MgAl , (D) 0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5\%}$, (E) 1,0-Fe/1,0- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5\%}$	46
Figura 3. Micrografias (A) MgZnAl-5 , (B) 0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ e (C) compósito magnético 1,0-Fe/0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ (D) Espectroscopia de energia dispersiva para 0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ e (E) Espectroscopia de energia dispersiva para 1,0-Fe/0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$	47
Figura 4. Espectros Raman: óxido de ferro (A), MgAl (B), TiO_2 (C), MgZnAl-5 (D), 0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ (E) e 1,0-Fe/0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ (F).	49
Figura 5. Espectros de infravermelho das amostras (A) Óxido de ferro, (B) TiO_2 , (C) MgZnAl-5 , (D) 0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ e (E) 1,0-Fe/0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$	50
Figura 6. (A) Espectro de reflectância difusa UV-visível de adsorção dos fotocatalisadores (B) determinação dos valores de band-gap (E_g) para os fotocatalisadores.....	51
Figura 7. Atividade fotocatalítica dos compósitos com diferentes quantidades de (A) Zn (B) TiO_2 e (C) Fe na fotodegradação do fenol. Concentração inicial do fenol 50 mgL^{-1} ; pH 5.2; dosagem do fotocatalisador $1,0 \text{ g L}^{-1}$	55

Figura 8. Efeito da variação de pH inicial na fotodegradação do fenol com o fotocatalisador 1-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5. Condições experimentais: Concentração do fenol de 50 mg L ⁻¹ ; dosagem do fotocatalisador 1,0 g L ⁻¹	57
Figura 9. Medidas de Potencial Zeta para os compósitos.	58
Figura 10. Efeito da variação da dose do fotocatalisador 1-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5 na fotodegradação do fenol. Condições experimentais: Concentração do fenol de 50 mg L ⁻¹ ; pH 5,2.	59
Figura 11. Cinética de fotodegradação de pseudo-primeira-ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores, usados para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood, através do CLAE-DAD.....	60
Figura 12. Desempenho do 1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5 em cinco ciclos consecutivos de fotodegradação. Condições experimentais: Concentração do fenol de 50 mg L ⁻¹ ; pH 5,2; dose 1g L ⁻¹	63
Figura 13. Difração Raio-X para 1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5 sintetizado (A) e o mesmo material utilizado após cinco ciclos de reuso (B).	64
Figura 14. Remoção de compostos fenólicos de solução aquosa fortificada com uma mistura de compostos fenólicos pelo 1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5. Condições: Tempo = 360 min e dose = 1,0 g L ⁻¹	65
Figura 15. Remoção de compostos fenólicos no efluente de papel e celulose fortificado com uma mistura de compostos fenólicos pelo 1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5. Condições: Tempo = 360 min e dose = 1,0 g L ⁻¹	66

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.	21
Tabela 2. Poder oxidante de algumas espécies.	26
Tabela 3. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	27

CAPÍTULO II - PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO TIO₂- HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO

Tabela 1. Análise textural dos fotocatalisadores sintetizados	53
Tabela 2. Composição química inicial e final, razão molar final.	53
Tabela 3. Constante aparente (K_{app}), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação do fenol de acordo com a análise por HPLC.	61
Tabela 4. Comparação entre diferentes fotocatalisadores para a fotodegradação de fenol. ...	62
Tabela 5. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose	66

LISTA DE ESQUEMAS

CAPÍTULO II - PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO TIO₂- HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO

Esquema 1. Equilíbrio ácido-base para o fenol em pH acima de 9.....57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
COT	Carbono orgânico total
DRX	Difração de raios-X
E_g	Energia de band-gap
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
IV	Espectrometria de infravermelho
ERD	Espectrometria de reflectância difusa
F(R)	Função de Kubelka - Munk
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HT ou MgAl-CO₃	Hidrotalcita não-calcinada
HTC ou MgAl	Hidrotalcita calcinada
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
•OH	Radical hidroxila
UV-Vis	Radiação ultravioleta-visível
R	Reflectância

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1 INTRODUÇÃO	18
2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	20
2.1.1 Síntese de HDLs	22
2.1.2 Propriedades dos HDLs	23
2.1.3 Aplicações	24
2.2 Processos Oxidativos Avançados	25
2.3 Fotocatálise heterogênea	27
2.3.1 Óxido de Zinco – ZnO	29
2.3.2 Dióxido de titânio - TiO₂	29
2.4 Fenol	31
2.5 Óxido de ferro	31
2.6 Cinética de degradação de processos fotocatalíticos	32
3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	33
CAPÍTULO II: PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO TIO₂- HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL	38
1 INTRODUÇÃO	38
2 MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1 MATERIAIS	40
2.2 Métodos	40
2.2.1 Preparo do TiO₂/MgZnAl	40
2.2.2 Estudo do TiO₂ (Degussa, P25) incorporado ao HDL de MgZnAl	41
2.2.3 Preparo do Fe/TiO₂/MgZnAl	41
2.2.4 Caracterização dos materiais	42
2.2.5 Atividade fotocatalítica	43
2.2.6 Reutilização do fotocatalisador	44
2.2.7 Aplicação em efluentes industriais	44
3.1 Caracterização dos fotocatalisadores	45

3.1.1	Difração de Raio X.....	45
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
3.1.3	Espalhamento Raman.....	48
3.1.4	Análise espectroscopia de infravermelho.....	49
3.1.5	Determinação dos valores de band-gap	50
3.1.6	Determinação da razão molar dos metais constituintes do compósito e análise textural.....	52
3.2	Otimização do compósito.....	54
3.2.1	Variação de Zn, TiO ₂ e Fe	54
3.3	Efeito de pH	56
3.3.2	Efeito de dose do fotocatalisador	58
3.3.3	Cinética de fotodegradação	59
3.3.4	Reutilização.....	63
3.5.	Aplicação em efluente industrial de papel e celulose	65
4	CONCLUSÃO	67
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos presentes em águas residuais, são poluentes gerados a partir de produtos industriais de corantes, pesticidas, petróleo, fabricação de papel, madeira, borracha e farmacêutico (YANG *et al.*, 2014). Estes compostos orgânicos são de tratamento prioritário devido a sua alta toxicidade, gosto e odores, mesmo em baixas concentrações (TZOMPANTZI *et al.*, 2014). No entanto, são estáveis e solúveis o que proporciona uma maior dificuldade na sua remoção (LI *et al.*, 2019). Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, no Brasil, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, o padrão de lançamento de efluentes estabelecido para fenóis admite-se o limite total de 0,5 mg L⁻¹. Desta forma para seguir a legislação e manter a qualidade da água é necessário o tratamento do resíduo antes do descarte.

A fotocatalise heterogênea tem se tornado um meio eficiente no tratamento de efluentes orgânico, esse processo é baseado na irradiação de um material semiconductor, usando uma luz cuja energia do fóton é semelhante ou superior à energia do “band gap” do semiconductor, para provocar uma transição eletrônica. Desse modo, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, mineralizando os compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. Geralmente utiliza-se TiO₂ por ser de baixo custo, não tóxico e possuir alto potencial de oxidação (WANG *et al.*, 2017).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais que pertencem a uma classe de argilas minerais aniônicas com fórmula geral expressa por $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M²⁺ e M³⁺ representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalentes, Aⁿ⁻ um ânion de carga n, x é igual a razão molar M³⁺/(M²⁺+M³⁺), e m é o número de moléculas de água. A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita (Mg(OH)₂), e em uma região interlamelar negativa, composta de ânions, tal como o CO₃²⁻, e moléculas de água, (Aⁿ⁻)_{x/n} mH₂O (TOLEDO *et al.*, 2013; DE ALMEIDA *et al.*, 2013; ARCANJO, *et al.*, 2018). A classe mais famosa entre os hidróxidos duplos lamelares é a hidrotalcita, cuja formula geral é representada por $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, onde x apresenta o valor entre 0,2 e 0,33 (MIRANDA *et al.*, 2015). Os óxidos mistos com propriedades semicondutoras, obtidos pela calcinação dos materiais tipo-hidrotalcita, vêm sendo utilizados como catalisadores ou suportes de catalisadores devido a sua elevada área

superficial, estabilidade térmica e estrutural, e versatilidade na composição química (JÁCOME-ACATITLA *et al.*, 2014). Desta forma, os HDLs podem ser considerados uma alternativa interessante como dispersores e suportes para as nanopartículas de TiO_2 (SEFTEL *et al.*, 2015). Até agora, alguns estudos vêm sendo relatados demonstrando o sinergismo entre o TiO_2 e o HDL para a fotodegradação de diversos compostos orgânicos. No trabalho de Paredes *et al.* (2011), foi realizado um estudo do TiO_2 em pó misturado com HDL de MgAl (hidrotalcita) para fotodegradação do fenol. Neste estudo, o material calcinado de TiO_2/MgAl apresentou melhor eficiência do que os materiais na forma isolada. Rudic *et al.*, (2014), sintetizou HDL de ZnAl associado ao TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-ZnAl}$) para fotodegradação do corante rodamina B. Miranda *et al.*, (2015), sintetizou HDL de MgAl , chamado de hidrotalcita (HT), e intercalando o surfactante dodesilsulfato (DS), formando um composto com TiO_2 ($\text{HT-DS}/\text{TiO}_2$). O HDL aumentou a área de superfície do catalisador e a sua capacidade de adsorver compostos aniônicos. O $\text{HT-DS}/\text{TiO}_2$ foi dopado com óxido de ferro ($\text{HT-DS}/\text{TiO}_2/\text{Fe}$) que proporcionou o deslocamento no máximo de absorção para maiores comprimentos de onda ($\lambda > 300$ nm), bem como facilitou a sua remoção da solução aquosa pela aplicação de um campo magnético externo. O fotocatalisador foi avaliado com soluções de azul de metileno e mostrou eficiência na descoloração e alta capacidade de mineralização. De Almeida *et al.*, (2015) preparou uma série de fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$ a partir do hidróxido duplo lamelar ternário (Mg, Zn e Al) impregnado com nanopartículas de TiO_2 pelo método de coprecipitação em pH variável com diferentes razões molares de $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Os compósitos fotocatalisadores foram calcinados a 500°C obtendo-se, deste modo, o óxido de zinco na estrutura do HDL de MgZnAl . O óxido de zinco possibilitou o aumento na atividade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos e também o deslocamento do máximo de absorção para a região do visível ($\lambda > 300$ nm). Os resultados mostraram que o $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$ foi um eficiente fotocatalisador na remoção de fenol de solução aquosa.

Embora a literatura apresente vários trabalhos utilizando o TiO_2 dopado com diversos metais, a síntese dos compósitos magnético de HDL com três cátions, Mg, Al e Zn, incorporando o TiO_2 e óxido de ferro ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$) calcinado, até o momento não foi relatado na literatura. Tais processos são baratos e os compósitos de HDL com três metais, TiO_2 e óxido de ferro, podem ser considerados como não tóxicos ao meio ambiente, principalmente quando associados ao óxido de ferro, os que os torna magnéticos e facilmente removidos de solução aquosa por um simples processo magnético.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

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 (SOUSA, 2015). Segundo Jeon *et al.* (2019) os HDLs são conhecidos como um novo tipo de desenvolvimento de compostos cristalinos agrupados para formar amostras multifuncionais de tamanho nanométrico.

Os HDLs chamaram a atenção por apresentar diversas vantagens, tais como o grande número de combinações de cátions metálicos e ânions que podem ser sintetizados, excelente estabilidade química e solubilidade dependente do pH (GOMES *et al.*, 2020). Gomes *et al.* (2020) afirma que os HDLs possuem capacidade de absorver, espalhar e refletir a radiação UV.

Hidróxidos duplos lamelares são hidróxidos metálicos mistos que têm fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x a razão molar entre os cátions di e trivalente, $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$, e m , o número de moléculas de água. A estrutura cristalina destes compostos consistem em camadas carregadas positivamente $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita ($Mg(OH)_2$), e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água, $A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ (TOLEDO *et al.*, 2013).

Os HDLs podem ser classificados como hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), estictita (hidroxicarbonato de magnésio e cromo), reevesita (hidroxicarbonato de ferro e níquel)(CREPALDI, 1998). Sendo a mais conhecida o hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions carbonato no espaço interlamelar, identificada na figura 1. No domínio interlamelar a espécie aniônica mais comumente encontrada é o carbonato embora um grande número de ânions, inorgânicos ou orgânicos, podem ocupar esse espaço. Na tabela 1 são apresentadas as possíveis combinações de cátions que podem ser utilizados na síntese dos materiais.

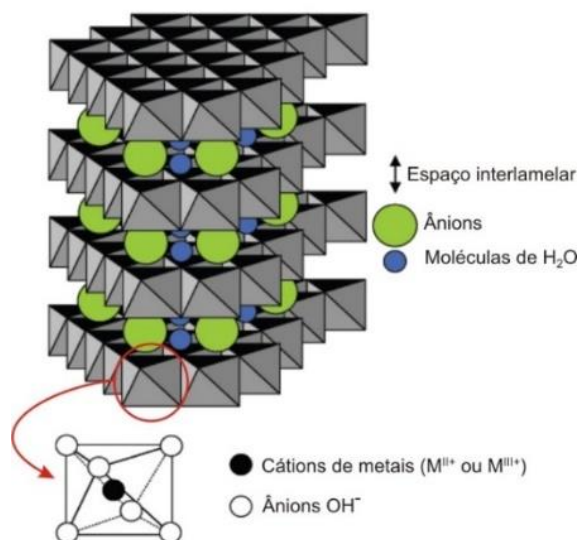
Uma ampla variedade de ânions pode ser intercalada em HDLs por vários métodos, tanto pela síntese direta como pela substituição dos ânions interlamelares de HDLs previamente preparados. Estes ânions podem ser orgânicos, inorgânicos, ou em alguns casos organo-inorgânicos.

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do HDL enfatizando a distribuição espacial das lamelas, a forma octaédrica das unidades componentes das lamelas e os íons e moléculas constituintes da estrutura (GOH *et al.*, 2008).

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

	Cátions													
	Bivalente						Trivalente							
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	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													

* Tetraivalente, **Monovalente **Fonte:** SOUSA, 2015.

Figura 1. Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe.

Fonte: GOH; LIM; DONG, 2008 /adaptado.

Pelo desenho esquemático nota-se uma estrutura octaédrica ligando o cátion de metais aos ânions pelas arestas que representa as ligações de hidrogênio, além dessa ligação as lamelas do HDL são mantidas também pela atração eletrostática entre as lamelas que

estão carregadas positivamente e os ânions interlamelares. Entre duas folhas do tipo brucita temos a região interlamelar e a junção da região interlamelar com as folhas formam o espaçamento basal do HDL. Na região interlamelar além dos ânions há também moléculas de água distribuídos aleatoriamente.

Para intercalar os ânions na estrutura do HDL utiliza-se de técnicas variadas, dentre os ânions possíveis de preencher o espaçamento basal tem-se: Haletos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-), oxo-ânions (CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; CrO_4^{2-}), Carboxilatos (benzoato), tensoativos (dodecil-sulfato), fosfatos e fosfanatos ($H_2PO_4^-$; $H_2PO_4^{2-}$) e biomoléculas (peptídeos).

2.1.1 Síntese de HDLs

O HDL pode ser preparado de maneira simples por meio do método de síntese direta ou pelo método de síntese indireta. Em ambos os casos, temos que levar em consideração o grau de substituição de cátions M(II) por M(III), a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese, e em alguns casos, o controle da atmosfera (TRONTO, 2006).

Segundo Tronto (2006), há algumas metodologias específicas dentro de cada método, para o método de síntese direta temos: método sal-base ou co-precipitação, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica; E como métodos de síntese indireta, destacam-se: método de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica usando fase dupla com a formação de um sal entre os tensoativos.

Dando ênfase ao método de síntese direta que consiste na adição lenta de uma solução contendo o ânion a ser intercalado na solução contendo cátions metálicos bi ou trivalentes que pode variar ou não o pH da solução. Desse modo temos o método de co-precipitação com pH constante, na qual adiciona-se a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado uma solução com os sais bivalente e trivalente. Algumas condições devem ser controladas, como, a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente 60°C). O precipitado formado é tratado hidrotérmicamente para cristalizar o material.

Já no método de coprecipitação a pH variável adiciona-se simultaneamente a solução alcalina e a solução dos dois sais dos cátions. Este método exige um controle rigoroso do pH com um potenciômetro e de dois tituladores automáticos para adição simultânea das soluções.

Embora seu custo seja mais elevado, devido à aparelhagem utilizada, ele apresenta a vantagem de se obter produtos mais homogêneos. As mesmas condições controladas no método de coprecipitação a pH constante devem ser observadas neste método.

2.1.2 Propriedades dos HDLs

Os HDLs apresentam propriedades como estabilidade térmica, capacidade de troca aniônica, porosidade, área superficial elevada e interessantes propriedades eletroquímicas (REIS, 2004).

Quando os HDLs são submetidos a temperaturas de até 200°C eles não apresentam qualquer modificação significativa em sua estrutura, sendo que a partir dessa temperatura ocorre decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado. Na faixa de temperatura entre 450-600°C ocorre o colapso da estrutura lamelar formando óxidos duplos dos metais constituintes do material. A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela, no entanto sua densidade de carga pode influenciar esta decomposição devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion (CREPALDI, 1998). Uma característica interessante atribuída aos HDLs é a capacidade de regeneração das lamelas após calcinação adequada e reidratação do material, efeito de memória. Isso permite uma ocupação do espaço interlamelar por ânions que estejam em solução durante a recomposição do HDL, aumentando consideravelmente a capacidade adsortiva do material em relação a determinados ânions.

A capacidade de troca iônica dos HDLs é uma de suas propriedades mais importantes, uma vez que possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar. Esta propriedade depende da razão entre os cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} . A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo está uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica; uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta a cinética do processo de troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material (REIS, 2004).

A morfologia dos HDL podem ser avaliadas via imagens de MEV e MET, a área superficial é totalmente dependente do método e condições utilizadas durante a síntese, por exemplo, quando calcinado a óxidos mistos ocorre um aumento da área superficial, pois durante ao processo há a evaporação de moléculas de água e do ânion interlamelar (TRONTO, 2006). A porosidade varia entre o microporos e o mesoporos, assim como o tamanho de partículas que também podem variar e medidas pelo raio X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Além disso, os HDLs possuem propriedade coloidais, pois possuem um pequeno tamanho de partícula e baixa densidade de carga o que auxilia na formação de sistemas coloidais e/ou esfoliados (TRONTO, 2006). Ademais os HDLs tem como característica o efeito de memória, que é capacidade de recuperar sua estrutura original após calcinação seguida de reidratação (GOMES *et al.*, 2020; MALLAKPOUR *et al.*, 2020).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus derivados calcinados são semicondutores, com uma diferença de banda energética normalmente variando 2,0-3,4 eV, e, portanto, são potenciais fotocatalisadores usando luz UV ou solar como fonte de irradiação. Na verdade, há uma série de esforços dedicados a investigar as propriedades fotocatalíticas de catalisadores à base de HDL e suas possíveis aplicações no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. Alguns HDLs calcinados (LDO) contendo Zn têm sido intensamente analisados para este propósito, sob irradiação de luz UV.

Em geral, usando fotocatalisadores baseados em HDL calcinados para remover compostos orgânicos provavelmente envolve dois processos consecutivos. Em primeiro lugar, o composto orgânico é rapidamente adsorvido pelo compósito calcinado durante a reconstrução da lamela, e em segundo lugar, o composto orgânico adsorvido é decomposto sob irradiação de luz UV. No primeiro processo, a reconstrução da estrutura da camada atrai espécie aniônica (tais como a solução) ou espécies polares (como fenol), e, portanto, facilita a adsorção, um pré-requisito para a sua decomposição na fase seguinte (XU *et al.*, 2011).

2.1.3 Aplicações

Atualmente os HDLs tem sido considerados um tipo interessante de hidrotalcita no meio acadêmico e industrial (MALLAKPOUR *et al.*, 2020). Uma vez que esses materiais são baratos e possuem características significativas, como resistência a mudanças térmicas e variações de pH, arquitetura interior ajustável, área de superfície alta e grande troca aniônica tratamentos,

estes tem sido amplamente utilizados (JEON *et al.*, 2019). Uma das maiores aplicações dos HDLs é como catalisadores, na qual este é utilizado para reações de catálise básica ou redox, assim como um fotocatalizador. É utilizado para aplicações ambientais para remoção de ânions ou compostos que apresentam alguma toxicidade através de mecanismo de adsorção, sorção, fotodegradação como nos trabalhos de Arcanjo *et al.* (2018), Balbino *et al.* (2020), De Almeida *et al.* (2015) e Miranda *et al.* (2015). Os HDLs são aplicados no campo biológico e medicinal agindo como antiácido estomacal e tratamento de úlcera gástrica, são utilizados como eletrodos modificados no campo da eletroquímica, como material de carga para nanocompósitos poliméricos, como retardante de chamas e supressor de fumaça e componentes de cimento (TRONTO, 2006).

Esses materiais têm sido intensamente investigados nos últimos anos como catalisadores e suportes de catalisadores, em muitos aspectos, tais como a síntese orgânica, (foto) degradação de resíduos orgânicos, controle de emissão de gases de efeito estufa e produção de H₂ (XU *et al.*, 2011).

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAS) representam uma tecnologia atrativa para ser usados no tratamento (mineralização) de componentes tóxicos e danosos ao meio ambiente, uma vez que destroem as moléculas orgânicas poluentes ao invés de simplesmente removê-las para outra fase. Estes apresentam como tecnologia capaz de reduzir os problemas ambientais gerados por contaminantes orgânicos que são dificilmente tratados por processos físico-químicos ou biológicos convencionais (SHU *et al.*, 2005).

Os POAs por definição são processos em que o principal agente oxidante corresponde o radical hidroxila ([•]OH), um poderoso agente oxidante com potencial padrão de redução de 2,80 V (verso o eletrodo padrão de hidrogênio, EPH) como pode ser observado na Tabela 2. Este radical é não seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 106 a 1012 vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (MALATO *et al.*, 2000; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1999). Todos os processos têm como principal característica a geração de radical hidroxila. Estes, quando gerados, reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição as duplas ligações ou por abstração de um átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com o oxigênio para iniciar uma série de reações de degradação terminando nos produtos de

mineralização (Equações 1 e 2), como CO₂, H₂O e produtos de menor massa molar (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Os POA's apresentam uma série de vantagens, como: (a) mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase, (b) são muito usados para compostos refratários a outros tratamentos, (c) transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis, (d) podem ser usados com outros processos não avançados (convencionais) no pré e/ou pós-tratamento, (e) tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada, (f) geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final, (g) geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada e (h) possibilitam tratamento *in situ*.

Tabela 2. Poder oxidante de algumas espécies.

<i>Oxidante</i>	<i>Potencial Padrão de Redução</i> <i>V (vs. EPH)</i>
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (*OH)	2,80
Oxigênio atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Peridroxila (*O ₂ H)	1,70
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,68
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro elementar (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: TITUS *et al.*, 2004.

Os POAs incluem principalmente oxidação de Fenton, oxidação fotoquímica, oxidação eletroquímica, ozonização, radiação gama / feixe de elétrons, oxidação à base de persulfato, oxidação por ar úmido e oxidação ultrassônica (WANG *et al.*, 2020). Dentre os vários POA's mencionados na Tabela 3, o catalisador mais empregado para o estudo e o desenvolvimento de processos fotocatalítico heterogêneo é o dióxido de titânio. Além disso, vem sendo aplicados

para a degradação contaminantes orgânicos devido ao seu alto potencial de redox (WANG *et al.*, 2020).

Tabela 3. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV ^a	
	H ₂ O ₂ /UV	
SISTEMAS	FEIXE DE ELÉTRONS	O ₃ /H ₂ O ₂
HOMOGENEOS	US ^b	O ₃ /HO ⁻
	H ₂ O ₂ /US	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
	UV/US	
SISTEMAS	TiO ₂ /O ₂ /UV	ELETRO-FENTON
HETEROGENEOS	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

^a ultra violeta, ^b ultra som, **Fonte:** TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

2.3 Fotocatálise heterogênea

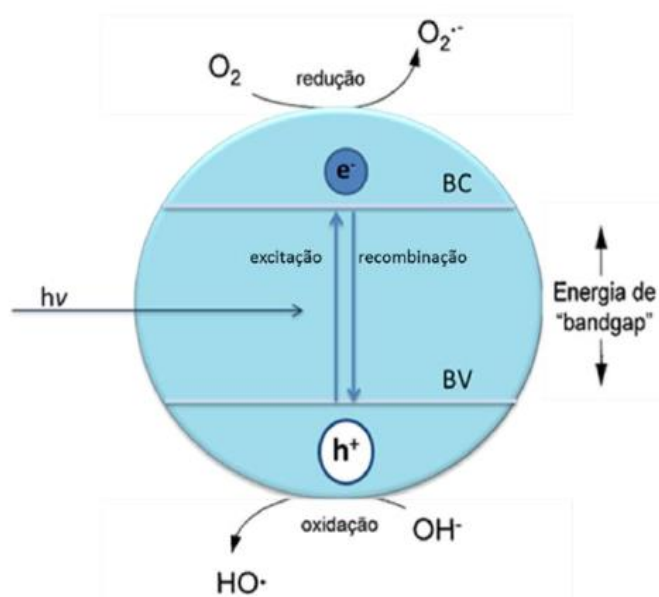
O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO₂, ZnO, ou CdS, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “*band gap*” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO₂ e H₂O (mineralizando) e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

Esta tecnologia teve início aproximadamente há três décadas sendo reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada na remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO₂ (ZIOLLI, 1997). Desde então, a fotocatálise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Este processo inicia-se com a absorção de fótons, por luz solar ou artificial, em um sólido, geralmente TiO₂, gerando pares elétron/lacuna (e⁻/h⁺). Para se obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia está utilizada nas reações fotoquímicas. Tais estados excitados favorecem a fotodecomposição das ligações atômicas internas do sólido (ZIOLLI, 1997).

Um semiconductor que atua como catalisador possui duas regiões energéticas: a região de mais baixa energia é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS, 1989), sendo a região entre elas chamada de “band-gap”. Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é mostrada na Figura 2.

Figura 2. Esquema representativo da partícula de um semiconductor de TiO₂ com a presença de contaminantes (C) na água.



Fonte: NOGUEIRA, 1998.

A absorção de fótons com energia superior à energia de “band gap” resulta na remoção de um elétron da banda de valência (e^-) para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, Equação 3. Houve um grande interesse de fotocatalizadores alternativos mas o mais utilizado foi TiO₂ (BELLARDITA *et al.*, 2020).

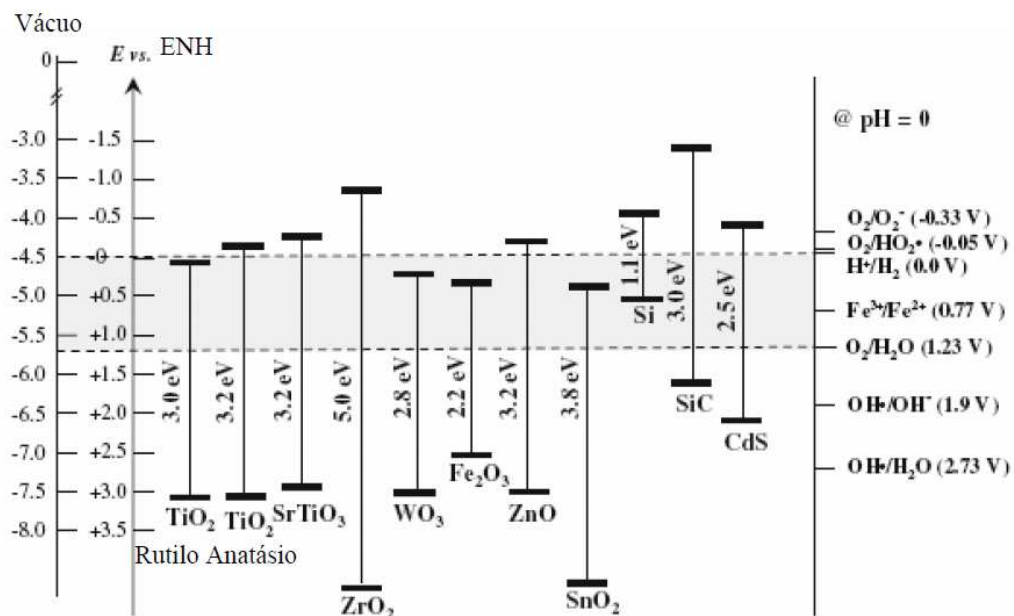


Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO• a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do condutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (NOGUEIRA, 1998).

2.3.1 Óxido de Zinco – ZnO

O semicondutor ZnO vem sendo estudado nos últimos anos por apresentar a mesma energia de “*band gap*” que o TiO₂ (~3,4 eV), Figura 3 e, além disso, apresentam os mesmos mecanismos de fotodegradação (KIM *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2014). Assim como o TiO₂, apresenta como características principais a grande disponibilidade, baixo custo e não ser tóxico (SAIDI *et al.*, 2020).

Figura 3. Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de *band gap* de alguns semicondutores, em pH 0, através do potencial redox selecionado. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).



Fonte: Adaptado CHOI, 2006.

O mecanismo geral da fotocatalise do ZnO mostrado na equação 4, onde o semicondutor é excitado pelo fóton, seguida pela formação do par eletrôn-lacuna na superfície do catalisador. As reações ocorreram na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC).



2.3.2 Dióxido de titânio - TiO₂

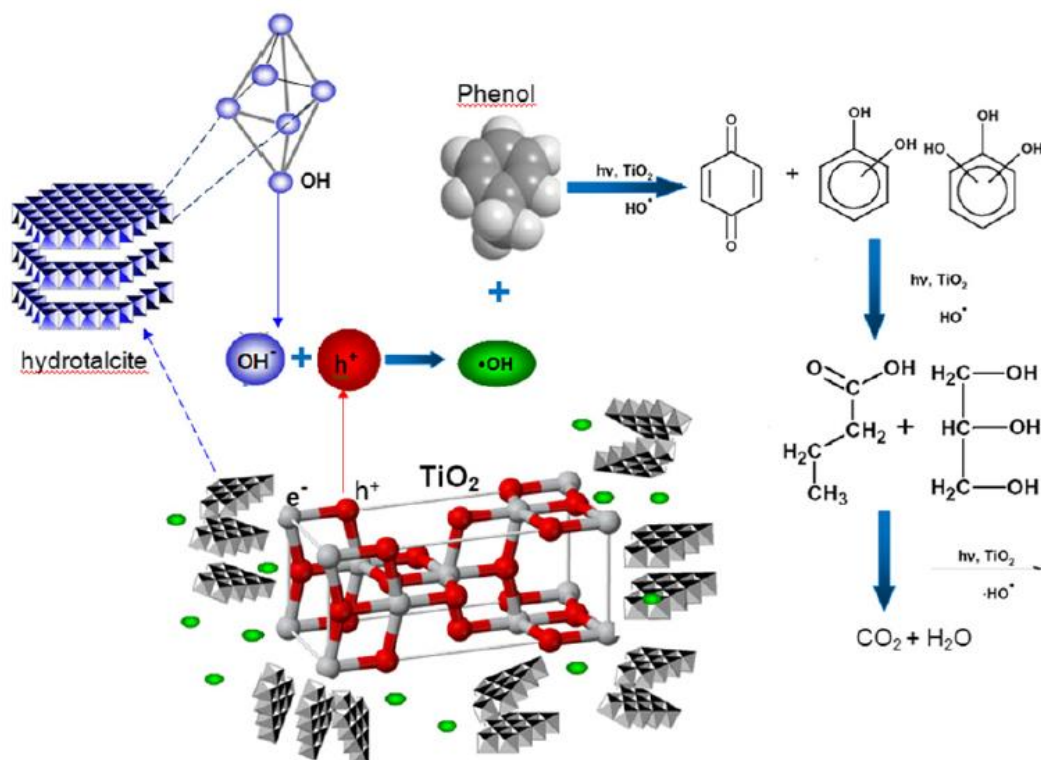
O TiO₂ têm sido amplamente utilizado para a degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas. A preparação de dióxido de titânio tem sido descrita em numerosas publicações e

reatores de vários tipos têm sido utilizados para a oxidação de moléculas orgânicas em meios aquosos. A maior parte das experiências foram realizadas em suspensões de partículas de TiO_2 , mas as nanopartículas de TiO_2 também foram imobilizadas em vários suportes (BELLARDITA *et al.*, 2020; KUN *et al.*, 2005).

Os minerais de argila de estrutura lamelar também provaram ser bons suportes, uma vez que, devido à sua grande área superficial específica, o catalisador suportado absorve moléculas orgânicas. A polaridade da superfície do suporte, também pode ser afetada pela hidrofobização. Por exemplo, Farkas *et al.* sintetizaram nanopartículas de TiO_2 sobre lamelas de bentonita hidrofóbico para estudos de fotooxidação. Estabeleceram que o enriquecimento de superfície de moléculas orgânicas na superfície dos suportes aumenta a atividade fotocatalítica (KUN *et al.*, 2005).

A combinação do HDL vem a favorecer a atividade do TiO_2 por ser um material rico em grupos hidroxila, conforme a Figura 4, proposto por Paredes *et al.* (2011). A associação do TiO_2 com HDL mostrou-se mais eficiente para a fotodegradação do fenol do que os materiais de forma isolada.

Figura 4. Esquema proposto da fotodegradação do fenol na presença da mistura TiO_2/MgAl .



Fonte: Paredes *et al.*, 2011

2.4 Fenol

Os fenóis são geralmente considerados como sendo um dos importantes poluentes orgânicos lançadas no meio causando gosto e odor desagradável na água potável. As principais fontes de poluição do fenol no ambiente aquático são águas residuárias de tintas, pesticidas, a conversão de carvão, resina polimérica, petróleo e indústrias petroquímicas. A introdução de compostos fenólicos no ambiente ou a degradação destas substâncias significa o aparecimento de fenol e dos seus derivados no ambiente. Os fenóis são considerados poluentes primárias, uma vez que são prejudiciais para os organismos em concentrações baixas. O fenol é uma substância tóxica e mutagênica em altas concentrações e pode ser absorvido pela pele (GRABOWSKA *et al.*, 2012).

Apesar do aumento do rigor dos órgãos ambientais, o fenol continua sendo um dos principais contaminantes para a vida aquática (PARIDA, *c* 2010). No Brasil, o CONAMA é responsável pelo controle utilizando a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Nesta resolução está estabelecido os padrões para lançamento de efluentes, assumindo um limite para fenóis totais de 0,5 mg L⁻¹.

Devido sua importância e recalcitrância nos processos tradicionais de degradação, o fenol continua sendo um composto modelo comum adotado em estudos avançados de água, principalmente aqueles envolvendo Processos Oxidativos Avançados.

2.5 Óxido de ferro

Os materiais que utilizam óxido de ferro em sua composição possuem grande potencial para o tratamento eficiente de águas residuais e efluentes industriais (SOUZA, 2018). Este é considerado um dos mais promissores metais e atraem atenção de muitos pesquisadores, uma vez que o óxido de ferro é barato e prontamente disponível e também tem uma afinidade maior do que qualquer outro óxido de metal sendo fácil e barata a sua síntese (DONYA *et al.*, 2020; PILLAI *et al.*, 2020).

Devido as propriedades magnéticas do óxido de ferro, bem como a energia de band-gap que pode ser minimizada, a utilização desse componente no HDL auxilia no processo de remoção do mesmo ao final de um processo de fotodegradação ou até mesmo de adsorção por meio de um campo magnético (BALBINO *et al.*, 2020). Além disso, o óxido de ferro apresenta estabilidade química, baixa toxicidade e excelente capacidade de reutilização, possuem um

enorme potencial para melhorar a capacidade de adsorção pela sua modificação da superfície com grupos funcionais adequados (SOUZA, 2018).

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). As nanopartículas de óxido de ferro são preparadas e amplamente utilizadas devido à sua resposta magnética e grande área superficial. 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).

2.6 Cinética de degradação de processos fotocatalíticos

A taxa de degradação de substâncias orgânicas na fotocatalise heterogênea segue o comportamento de saturação. Sendo assim, o aumento na taxa de degradação ocorre a medida em que aumenta a concentração inicial do contaminante, até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação torna-se independente da concentração inicial, isto é a cinética da reação muda de 1º ordem para ordem zero (OLLIS, 1991).

A cinética de degradação fotocatalítica que ocorre na interface sólido-líquido de vários compostos orgânicos é mais comumente descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (LH). A expressão de Langmuir-Hinshelwood que explica a cinética de sistemas catalíticos heterogêneos é dada pela Equação 5:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (5)$$

onde r representa a taxa de reação, variando com o tempo, k_r é a constante de velocidade da reação, C é a concentração do substrato orgânico, K é a constante de equilíbrio para a adsorção do substrato orgânico sobre o fotocatalisador.

Para soluções diluídas ($C < 10^{-3}$ mol L⁻¹), KC torna-se muito menor que 1 e a equação é de aparente primeira ordem, enquanto que para concentrações maiores do que 5×10^{-3} mol L⁻¹, KC torna-se muito maior do que 1, a taxa de reação é máxima e de ordem zero (HERRMANN, 2005).

3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ARCANJO, G. S.; MOUNTEER, A. H.; BELLATO, C. R.; DA SILVA, L. M. M.; SILVA, S. H. B.; DIAS, S. H. B.; DA SILVA, P. R.. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 154–163, 2018.

ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; ÁLVAREZ, P.; MENÉNDEZ, R. Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. 55, p. 62–69, 2013.

BALBINO, T. A. C; BELLATO, C. R.; DA SILVA, A. D.; MARQUES NETO, J. O. Preparation and evaluation of iron oxide/hydrotalcite intercalated with dodecylsulfate/ β -cyclodextrin magnetic organocomposite for phenolic compounds removal. **Applied Clay Science**, v. 193, n. May, p. 105659, 2020.

BECHAMBI, O.; CHALBI, M.; NAJJAR, W.; SAYADI, S. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 414–420, 2015.

BELLARDITA, Marianna; GARLISI, C.; OZER, L. Y.; VENEZIA, A. M.; SÁ, J.; MAMEDOV F.; PALMISANO, L.; PALMISANO, G. Highly stable defective TiO_{2-x} with tuned exposed facets induced by fluorine: Impact of surface and bulk properties on selective UV/visible alcohol photo-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 510, n. January, 2020.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf. Acesso em 25 de setembro de 2019.

CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG J.; ZHOU, J.; GUO, Y.; LIU, H. Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, n. 3, p. 120–126, 2012.

CHOI, W. Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 10, n. 1, p. 16–28, 2006.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science and Technology**, v. 21, n. 6-7-7 pt 2, p. 455–464, 1989.

DONYA, H.; TAHA, T.A.; ALRUWAILI, A.; TOMSAH, I.B.I.; IBRAHIM, M. Micro-structure and optical spectroscopy of PVA/iron oxide polymer nanocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 9189–9194, 2020.

GERAWORK, M. Photodegradation of methyl orange dye by using Zinc Oxide – Copper Oxide nanocomposite. **Optik**, v. 216, p. 164864, 2020.

GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GOMES, J.G.; ATAIDE, J.A.; FERREIRA, A.H.P.; MAZZOLA, P.G. Journal of Drug Delivery Science and Technology Lamellar compounds intercalated with anions with solar protection function : A review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 59, n. May, p. 101869, 2020.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYŃSKA, J.; ZALESKA, A.. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5453–5471, 2012.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1–4, p. 49–65, 2005.

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

JEON, C.W.; LEE, S.S.; PARK, I.K. Flexible Visible-Blind Ultraviolet Photodetectors Based on ZnAl-Layered Double Hydroxide Nanosheet Scroll. research-article. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35138–35145, 2019.

KIM, H.; JUNG, M.J.; CHOI, S.; CHOI, B.J. ALD growth of ZnO on p-Si and electrical characterization of ZnO/p-Si heterojunctions. **Epilepsy Research**, p. 106192, 2020.

KINOSHITA, M.; SHIMOYAMA, Y. Photocatalytic activity of mixed-phase titanium oxide synthesized by supercritical sol-gel reaction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 138, p. 29–35, 2018.

KUN, R.; BALÁZS, M.; DÉKÁNY, I. Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and zinc-aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n. 1–3, p. 155–162, 2005.

MALATO, S.; BLANCO, J. FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; AGÜERA, A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 403–409, 2000.

MALLAKPOUR, S.; HATAMI, M.; HUSSAIN, C.M. **Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications.**: Elsevier B.V, 2020. v. 283.

MIRANDA, L.D.L.; BELLATO, C.R.; MILAGRES, J.L.; MOURA, L.G.; MOUNTEER, A.H.; DE ALMEIDA, M.F. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225–235, 2015.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

PARIDA, K. M.; PRADHAN, A.C. Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8310–8318, 2010.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYS, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes - I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, p. 835–852, 1999.

PILLAI, P.; DHARASKAR, S.; SINHA, M.K.; SILLANPÄÄ, M.; KHALID, M. Iron oxide nanoparticles modified with ionic liquid as an efficient adsorbent for fluoride removal from

groundwater. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, p. 100842, 2020.

REIS, Márcio José dos. Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares. **Dissertação de Mestrado**, v. USP, 2004.

SAIDI, R.; ASHRAFIZADEH, F.; KHARAZIHA, M. Electrochemical aspects of zinc oxide electrodeposition on Ti₆Al₄V alloy. **Elsevier**, B.V, 2020.

SHABAN, Y.A.; EL SAYED, M. A.; EL MARADNY, A.A.; AL FARAWATI, R.K.; AL ZOBIDI, M.I. Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 307–313, 2013.

SHAN, R.R.; YAN, L.G.; YU, S.J.; HAO, Y.F.; YU, H.Q.; DU, B. Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 38–46, 2014.

SHU, H.Y.; CHANG, M.C. Pre-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I. Direct Black 22 wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, n. 1–3, p. 127–133, 2005.

SOUSA, P. V. F. Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção - fotodegradação do corante alaranjado de metila. p. 73, 2015.

SOUZA, C. H. F. Preparo e caracterização do compósito óxido de ferro/nanotubos de carbono-ácido húmico/dióxido de manganês e avaliação na remoção de metais pesados de águas. **Disertação de mestrado**, v. UFV, p. 14–18, 2018.

TIAN, L. XING, L.; SHEN, X.; LI, Q.; GE, S.; LIU, B.; JIE, L; Visible light enhanced Fe – I – TiO₂ photocatalysts for the degradation of gaseous benzene . **Atmospheric Pollution Research**, n. July, p. 1–7, 2019.

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. **Quimica Nova**, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013.

TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. p. 11–18, 2006.

VALENTE, J.S.; Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3–4, p. 330–338, 2009.

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.

WANG, Y.; ZHU, S.; CHEN, X.; TANG, Y.; JIANG, Y.; PENG, Z.; WANG, H. One-step template-free fabrication of mesoporous ZnO/TiO₂ hollow microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 263–271, 2014.

XU, Z.P.; ZHANG, J.; ABEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 139–150, 2011.

YANG, H.; HOPKINS, D. L.; ZHANF, Y.; ZHU, L.; DONG, P.; WANG, X.; MAO, Y.; FOWLER, S. M. Preliminary investigation of the use of Raman spectroscopy to predict beef spoilage in different types of packaging. **Meat Science**, v. 165, n. March, p. 108136, 2020.

ZHANG, S.; LIU, Z.; CHEN, D.; GUO, Z.; RUAN, M. Oxygen vacancies engineering in TiO₂ homojunction/ZnFe-LDH for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125101, 2020.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1997.

CAPÍTULO II: PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO TiO₂-HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR-ÓXIDO DE FERRO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL

1 INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos presentes em águas residuais, são poluentes gerados a partir de produtos industriais de corantes, pesticidas, petróleo, fabricação de papel, madeira, borracha e farmacêutico (YANG *et al.*, 2014). Estes compostos orgânicos são de tratamento prioritário devido a sua alta toxicidade, gosto e odores, mesmo em baixas concentrações (TZOMPANTZI *et al.*, 2014). No entanto, são estáveis e solúveis o que proporciona uma maior dificuldade na sua remoção (LIU *et al.*, 2019). Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, no Brasil, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, o padrão de lançamento de efluentes estabelecido para fenóis admite-se o limite total de 0,5 mg L⁻¹. Desta forma para seguir a legislação e manter a qualidade da água é necessário o tratamento do resíduo antes do descarte.

A fotocatalise heterogênea tem se tornado um meio eficiente no tratamento de efluentes orgânico, esse processo é baseado na irradiação de um material semiconductor, usando uma luz cuja energia do fóton é semelhante ou superior à energia do “band gap” do semiconductor, para provocar uma transição eletrônica. Desse modo, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, mineralizando os compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. Geralmente utiliza-se TiO₂ por ser de baixo custo, não tóxico e possuir alto potencial de oxidação (WANG *et al.*, 2017).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais que pertencem a uma classe de argilas minerais aniônicas com fórmula geral expressa por $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M²⁺ e M³⁺ representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalentes, Aⁿ⁻ um ânion de carga n, x é igual a razão molar M³⁺/(M²⁺+M³⁺), e m é o número de moléculas de água. A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita (Mg(OH)₂), e em uma região interlamelar negativa, composta de ânions, tal como o CO₃²⁻, e moléculas de água, (Aⁿ⁻)_{x/n} mH₂O (TOLEDO *et al.*, 2013; DE ALMEIDA *et al.*, 2013; ARCANJO, *et al.*, 2018). A classe mais famosa entre os hidróxidos duplos lamelares é a hidrotalcita, cuja formula geral é representada por $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, onde x apresenta o valor entre 0,2 e 0,33 (MIRANDA *et al.*, 2015). Os óxidos mistos com

propriedades semicondutoras, obtidos pela calcinação dos materiais tipo-hidrotalcita, vêm sendo utilizados como catalisadores ou suportes de catalisadores devido a sua elevada área superficial, estabilidade térmica e estrutural, e versatilidade na composição química (JÁCOME-ACATITLA *et al.*, 2014). Desta forma, os HDLs podem ser considerados uma alternativa interessante como dispersores e suportes para as nanopartículas de TiO_2 (SEFTEL *et al.*, 2015). Até agora, alguns estudos vêm sendo relatados demonstrando o sinergismo entre o TiO_2 e o HDL para a fotodegradação de diversos compostos orgânicos. No trabalho de Paredes *et al.* (2011), foi realizado um estudo do TiO_2 em pó misturado com HDL de MgAl (hidrotalcita) para fotodegradação do fenol. Neste estudo, o material calcinado de TiO_2/MgAl apresentou melhor eficiência do que os materiais na forma isolada. Rudic *et al.*, (2014), sintetizou HDL de ZnAl associado ao TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-ZnAl}$) para fotodegradação do corante rodamina B. Miranda *et al.*, (2015), sintetizou HDL de MgAl, chamado de hidrotalcita (HT), e intercalando o surfactante dodesilsulfato (DS), formando um composto com TiO_2 ($\text{HT-DS}/\text{TiO}_2$). O HDL aumentou a área de superfície do catalisador e a sua capacidade de adsorver compostos aniônicos. O $\text{HT-DS}/\text{TiO}_2$ foi dopado com óxido de ferro ($\text{HT-DS}/\text{TiO}_2/\text{Fe}$) que proporcionou o deslocamento no máximo de absorção para maiores comprimentos de onda ($\lambda > 300$ nm), bem como facilitou a sua remoção da solução aquosa pela aplicação de um campo magnético externo. O catalisador foi avaliado com soluções de azul de metileno e mostrou eficiência na descoloração e alta capacidade de mineralização. De Almeida *et al.*, (2015) preparou uma série de fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$ a partir do hidróxido duplo lamelar ternário (Mg, Zn e Al) impregnado com nanopartículas de TiO_2 pelo método de coprecipitação em pH variável com diferentes razões molares de $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Os compósitos fotocatalisadores foram calcinados a 500 °C obtendo-se, deste modo, o óxido de zinco na estrutura do HDL de MgZnAl. O óxido de zinco possibilitou o aumento na atividade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos e também o deslocamento do máximo de absorção para a região do visível ($\lambda > 300$ nm). Os resultados mostraram que o $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$ foi um eficiente fotocatalisador na remoção de fenol de solução aquosa.

Embora a literatura apresente vários trabalhos utilizando o TiO_2 dopado com diversos metais, a síntese dos compósitos magnético de HDL com três cátions, Mg, Al e Zn, incorporando o TiO_2 e óxido de ferro ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$) calcinado, até o momento não foi relatado na literatura. Tais processos são baratos e os compósitos de HDL com três metais, TiO_2 e óxido de ferro, podem ser considerados como não tóxicos ao meio ambiente, principalmente

quando associados ao óxido de ferro, os que os torna magnéticos e facilmente removidos de solução aquosa por um simples processo magnético.

Portanto, neste trabalho foi sintetizado o compósito magnético de TiO_2 com hidróxidos duplos lamelares de MgZnAl em sua forma calcinada e dopado com óxido de ferro, obtendo o compósito $\text{Fe/TiO}_2/\text{MgZnAl}$. O compósito teve sua eficiência avaliada na fotodegradação de fenol. Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta, espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia infravermelho e Raman. A razão molar dos metais que constituem os compósitos foi determinada pela técnica de ICP-MS. O catalisador $\text{Fe/TiO}_2/\text{MgZnAl}$ calcinado teve a sua eficiência avaliada por meio de ciclos de reutilização consecutivos. Além disso, testou-se a eficiência deste fotocatalisador na remoção de fenol (FE), *p*-nitrofenol (PNF) e *p*-cresol (PCS) em efluente real de indústrias de papel e celulose.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os nitratos metálicos $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O NaOH e Na_2CO_3 obtidos pela Fmaia, o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos pela Vetec. O TiO_2 utilizado foi o P25 da *Germany Degussa* sendo 70% anatase e 30% rutilo. Todas as soluções aquosas foram preparadas com os reagentes de grau analítico e alta pureza, produzidos com água deionizada do sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo do $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl}$

O compósito MgZnAl com as nanopartículas de TiO_2 foi preparado na razão molar $(\text{Zn}+\text{Mg}):\text{Al}:\text{Ti}$ igual a 2:1:1, em presença de NaOH e Na_2CO_3 . Para isto, 100 mL de uma solução contendo os sais de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados gota a gota, numa taxa de 60 mL h^{-1} a 100 mL de uma solução alcalina contendo a proporção fixa de nanopartículas de TiO_2 (0,0255 mol de Ti), NaOH (2,45 mol/L) e o ânion a ser intercalado, Na_2CO_3 (1,23 mol/L), sob agitação vigorosa à temperatura ambiente. O

precipitado gelatinoso contendo o TiO_2 permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por mais 24 horas. Posteriormente, o pH foi ajustado para 10-10,5. A mistura foi transferida para um cadinho de porcelana e mantida em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 h. Em seguida, a suspensão passou por vários ciclos de lavagem até alcançar o $\text{pH} \approx 7$. O precipitado obtido foi seco a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h, sendo posteriormente calcinado em forno mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. O compósito fotocatalisador calcinado foi designado pela fórmula $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-R}$, onde R representa o valor aproximado da razão molar em porcentagem de Zn^{2+} em substituição a Mg^{2+} de 0, 1, 5, 10 ou 15%.

2.2.2 Estudo do TiO_2 (Degussa, P25) incorporado ao HDL de MgZnAl

Foram avaliadas diferentes proporções de dióxido de titânio na síntese relatada em 2.2.1, mantendo a razão molar de $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) igual a 2 para todas as amostras, e a proporção de Zn na condição ótima obtida nos estudos de fotodegradação ($\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$). O número de mol de TiO_2 avaliados na síntese do composto foi de 0,5; 1; 2 e 3 mol, sendo o produto designado como Y- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$, no qual Y indica o conteúdo de Ti.

2.2.3 Preparo do Fe/ TiO_2 /MgZnAl

Realizou-se a síntese conforme descrita no item 2.2.1, até o momento onde ocorre a formação do precipitado gelatinoso contendo o TiO_2 . O precipitado após ser mantido por 24 horas sob agitação, realizou-se o seu aquecimento até $70\text{ }^\circ\text{C}$. Neste precipitado gelatinoso foram acrescentados 20 mL de solução com diferentes quantidades de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas proporções de 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mol de Fe, respectivamente. A precipitação do óxido de ferro foi obtida pela adição de NaOH, 5 mol/L, até que o $\text{pH}=10$ fosse atingido. O compósito foi tratado hidrotermicamente a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 h. Após esse tempo o compósito foi suspenso em água deionizada e agitado por 15 minutos. O procedimento foi repetido até que o valor do pH da suspensão ficasse próximo a 7. Em seguida o compósito foi removido da solução por magnetização e calcinado em forno mufla por 4 horas a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$. O fotocatalisador magneticamente recuperado foi rotulado de Z-Fe/ $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$, onde Z = 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mol de Fe.

Neste estudo o número de mol de Fe foi avaliado de acordo com as proporções de Fe:Al no composto Fe/0,5- $\text{TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$, ou seja, 0:4; 1:4; 2:4, 3:4 e 4:4, sendo que correspondem às proporções de 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mol de Fe, respectivamente. Portanto, diferentes

quantidades de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($1,06 \times 10^{-3}$ mol e $5,33 \times 10^{-4}$ mol; $2,12 \times 10^{-3}$ mol e $1,07 \times 10^{-3}$ mol; $3,19 \times 10^{-3}$ mol e $1,59 \times 10^{-3}$ mol; $4,25 \times 10^{-3}$ mol e $2,13 \times 10^{-3}$ mol) foram adicionadas à solução, a uma razão molar de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ de 0,25 ; 0,5; 0,75 e 1,0 mol, respectivamente.

2.2.4 Caracterização dos materiais

A determinação das concentrações de Al, Mg, Zn, Fe e Ti foram feitas adicionando-se 0,5 gramas do compósito (1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5) em 12,0 mL de água régia (25% de HNO₃ e 75% HCl) em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de microondas industrial (Ethos Plus). A digestão da amostra foi feita em duas etapas, a primeira, manteve-se a temperatura de 160 °C por 10 minutos e na segunda etapa a temperatura de 200 °C por 30 minutos em 1200 W (MILESTONE, 2002). Em seguida as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação dos metais foi realizada utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca PerkinElmer, modelo Nexion 300D.

As análises de difração de raios-X nos compósitos foram realizadas em um sistema de difração de raios-X, difratômetro D-8-Discover, BRUKER, equipado com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), espelho de Goebel e detector Lynx-Eye. Foram feitas varreduras θ - 2θ com variação angular de 0-70° com velocidade de 0,05 °/s.

As análises de Espectroscopia no Infravermelho (IV), foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Os espectros de reflectância difusa foram adquiridos 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, obtido por varredura na faixa estabelecida, com uma velocidade de 100 nm min^{-1} , em aproximadamente 4 minutos. As medidas foram adquiridas com resolução de 0,5 nm e com uma fenda de espessura de 2 nm.

O espalhamento Raman foi analisado utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,5 nm) e objetiva de 50x (N.A. = 0,75, o que corresponde a um spot de aproximadamente 1 μm de diâmetro). Para evitar efeitos de aquecimento, as potências utilizadas no espalhamento Raman não irão ultrapassar 1 mW.

Carbono Orgânico Total (COT) foi medido usando um analisador TOC VCP-N SHIMADZU.

A morfologia das partículas dos fotocatalisadores foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV.

O potencial zeta dos materiais foram medidos com o instrumento Zetasizer Nano ZS em valores de pH entre 4 e 10.

2.2.5 Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos compósitos foi avaliada por meio da fotodegradação de uma solução de fenol em um fotorreator anular de bancada, esquematicamente representado pela Figura 1. O fotorreator consiste de um cilindro de pirex de vidro (40,0 cm de comprimento, 4,0 cm de diâmetro interno), que possibilita cortar a radiação em $\lambda > 300$ nm. Em seu interior contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (HQL, Osram - sem o bulbo protetor), sendo inserido dentro de um outro cilindro de vidro concêntrico (7 cm de diâmetro, 60 cm de altura, 1000 mL capacidade total), o qual colocado dentro de um banho de água com recirculação para manter a temperatura em 30 ± 2 °C. As reações foram realizadas com 300 mL de uma solução fenol de 50 mg L^{-1} e 300 mg de catalisador, sendo agitado no escuro durante 60 min para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção. Em seguida, os compósitos foram expostos à radiação UV-Vis ($\lambda > 300$ nm) durante 360 min.

Figura 1. Esquema do fotorreator anular.



Fonte: O Autor.

Em intervalos de 60 em 60 minutos, 3 mL da solução de reação foram retirados por uma seringa. A solução foi centrifugada por 15 minutos e posteriormente filtrada em filtro de seringa 0,45 μm . O monitoramento da concentração remanescente do fenol foi realizado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) (Agilent Technologies) com detector arranjo linear de fotodiodos (CLAE-DAD) em 270 nm, modo isocrático, coluna fase reversa Zorbax Eclipse Plus® C18 (4,6 x 150 mm, 5,0 μm), volume injetado de 10 μL , temperatura da coluna 30 °C e o fluxo da fase móvel metanol:água (55:45, v/v) de 1,0 mL/min. Também foi analisada a determinação do carbono orgânico total (COT) usando um analisador Shimadzu TOC-VCP-N.

2.2.6 Reutilização do fotocatalisador

O processo de reutilização do fotocatalisador, 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5, para a fotodegradação do fenol foi estudado durante ciclos consecutivos. Foram realizados cinco ciclos de reutilização, com troca da solução de fenol a cada ciclo (360 min). As nanopartículas dos fotocatalisadores antes de cada ciclo de reutilização eram recuperadas por magnetização, lavadas com água deionizada e, em seguida, secas em estufa a 100 °C.

Foi realizada a caracterização através da técnica de difração de raios-X após os cinco ciclos de fotodegradação da solução de fenol para verificar a estabilidade dos compósitos fotocatalisadores.

2.2.7 Aplicação em efluentes industriais

A eficiência do fotocatalisador na fotodegradação foi avaliada em uma amostra real de indústria de papel e celulose, conteúdo compostos fenólicos (fenol, *p*-cresol e *p*-nitrofenol). A amostra foi coletada de uma indústria de papel e celulose (pré-delignificação) de Minas Gerais, Brasil.

O efluente foi caracterizado de acordo com os parâmetros pH, total de fenol em solução, COT, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, total de sólidos dissolvidos e salinidade, conforme descrito por APHA (GREENBERG et al. 1992). As concentrações iniciais dos compostos fenólicos e fenóis total no efluente foram quantificadas utilizando o HPLC-DAD (Agilent Technologies) em 270, 270 e 277 nm, para fenol, *p*-nitrofenol e *p*-cresol,

respectivamente, pelo método isocrático. E posteriormente avaliada a determinação do COT (Shimadzu TOC VCP-N)

A aplicação foi realizada nas condições previamente otimizadas como pH ajustado para 5,2 e dose de 1 g L^{-1} do compósito 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5, em um reator por 60 min no escuro e 360 min com fonte de radiação, ambas etapas em agitação. As amostras coletadas foram analisadas no HPLC-DAD (Agilent Technologies).

A concentração inicial de fenol, *p*-nitrofenol e *p*-cresol foi de $0,54 \pm 0,01$, $1,16 \pm 0,03$, $0,70 \pm 0,02\text{ mgL}^{-1}$, respectivamente, totalizando a concentração total dos compostos fenólicos de $2,4\text{ mgL}^{-1}$. A fim de analisar a viabilidade desse compósito em efluentes que houvessem maiores concentrações de compostos fenólicos o efluente foi fortificado 5 e 22 vezes com a adição dos compostos fenólicos presentes, de modo que, obteve-se concentrações próximas de 12 e $52,8\text{ mgL}^{-1}$ (BALBINO *et al.*, 2020).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos fotocatalisadores

3.1.1 Difração de Raio X

Os difratogramas das amostras calcinadas sintetizadas em cada etapa da síntese são mostrados na Figura 2. Na figura 2A, tem-se os principais picos de difração a 2θ para TiO₂, em que se denominou A(hkl) dando referência à fase anatase e R(hkl) à fase rutilo (ZHANG *et al.*, 2020).

Na figura 2B mostra o difratograma do óxido de ferro, onde podem ser identificadas as espécies de ferro, tais como magnetita (30° e $62,7^\circ$), maghemita ($43,1^\circ$ e $57,1^\circ$) e hematita ($53,5^\circ$). De acordo com Chen *et al.* (1997) quando o HDL está ou não em sua forma calcinada podem ser encontrados mais alguns picos de hematita em $24,1^\circ$, $33,1^\circ$, $40,8^\circ$, $49,4^\circ$ e $53,9^\circ$ e de maghemita em $35,6^\circ$, $57,5^\circ$ e $62,4^\circ$.

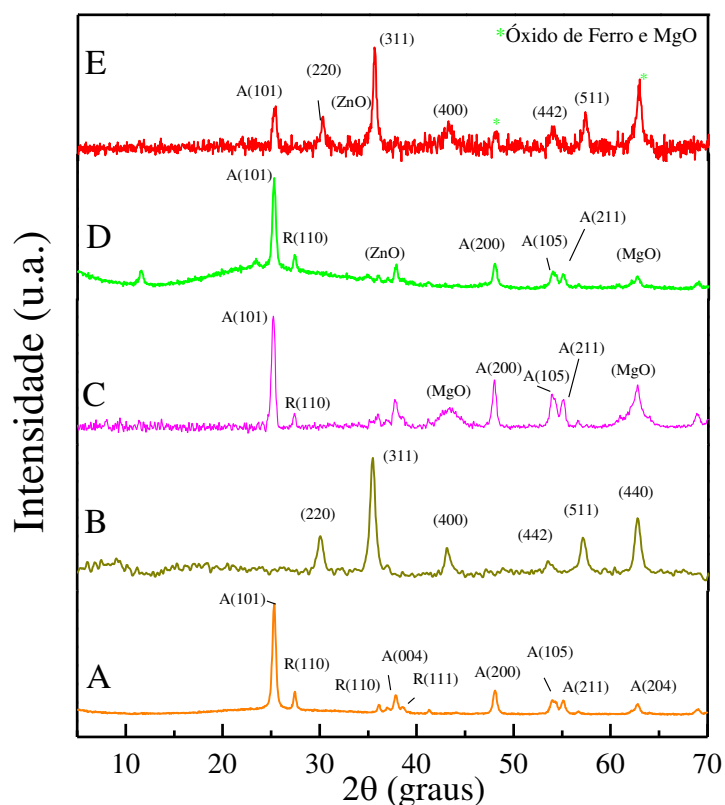
No compósito de TiO₂/MgAl (Figura 2C) pode-se notar picos relacionados tanto ao TiO₂ quanto ao óxido de magnésio (DE ALMEIDA *et al.*, 2015).

No difratograma de 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 calcinado (Figura 2D) identificou-se as reflexões correspondentes ao MgO em $42,1^\circ$ e $63,0^\circ$, bem como ZnO em $35,0^\circ$. Os óxidos possuem picos característicos correspondentes ao MgO e o ZnO, o pico referente ao óxido de

alumínio não foi possível de ser detectado, devido à calcinação ter sido inferior a 800 °C e o Al se agrupar ao Mg na formação do MgO.

O difratograma mostrado na Figura 2E, é correspondente ao material utilizado neste estudo (1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5), no entanto não foi observado mudanças no seu difratograma de raios X. No 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 foi possível detectar as reflexões correspondentes ao MgO, ZnO, e alguns picos do TiO₂, por meio dos picos mais largos e fracos para espaçamento basal correspondente a d(003), determinado por 3,7Å. Na figura 2E pode-se comprovar que o óxido de ferro foi incorporado ao hidróxido duplo lamelar, pelos picos (220), (311) e (511), correspondente a $2\theta = 30,0^\circ$, $35,6^\circ$ e $57,5^\circ$, respectivamente, e possivelmente no pico (440).

Figura 2. Difratograma de raios-X: (A) TiO₂, (B) Óxido de ferro, (C) TiO₂/MgAl, (D) 0,5-TiO₂/MgZnAl-5%, (E) 1,0-Fe/1,0-TiO₂/MgZnAl-5%.



Fonte: O Autor.

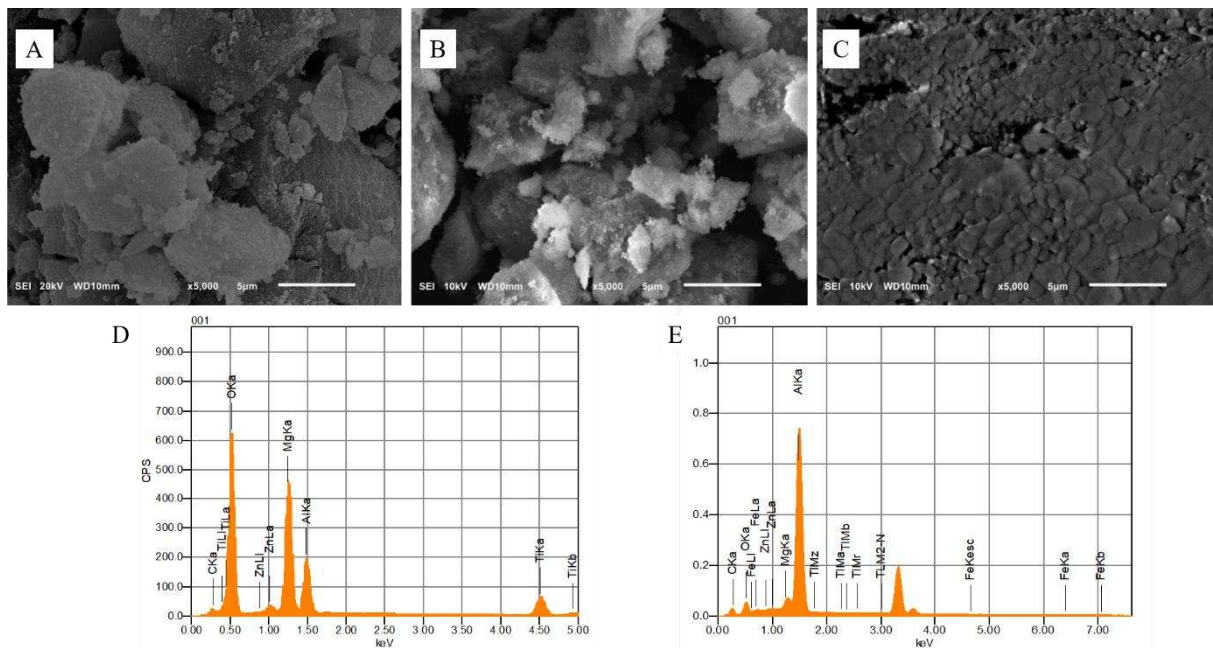
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi empregada para avaliar a forma e topografia do compósito magnético 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5, conforme mostrado na Figura 3.

Na Figura 3, em 3A nota-se uma superfície relativamente compacta. Na Figura 3B observa-se um recobrimento aleatório do HDL de MgZnAl com nanopartículas de TiO₂, formando aglomerados de aparência esponjosa. O compósito da Figura 3C apresenta morfologia do tipo placa com aglomerados de nanopartículas de TiO₂, e óxido de ferro sobre a superfície.

De acordo com a análise qualitativa de EDS apresentada na Figura 3D e E foi possível confirmar a presença dos elementos, comprovando assim que os elementos incorporados durante a síntese permaneceram na estrutura. Além disso confirma a relação Zn/Mg determinada na tabela 1.

Figura 3. Micrografias (A) MgZnAl-5, (B) 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 e (C) compósito magnético 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 (D) Espectroscopia de energia dispersiva para 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 e (E) Espectroscopia de energia dispersiva para 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 .



Fonte: o Autor.

3.1.3 Espalhamento Raman

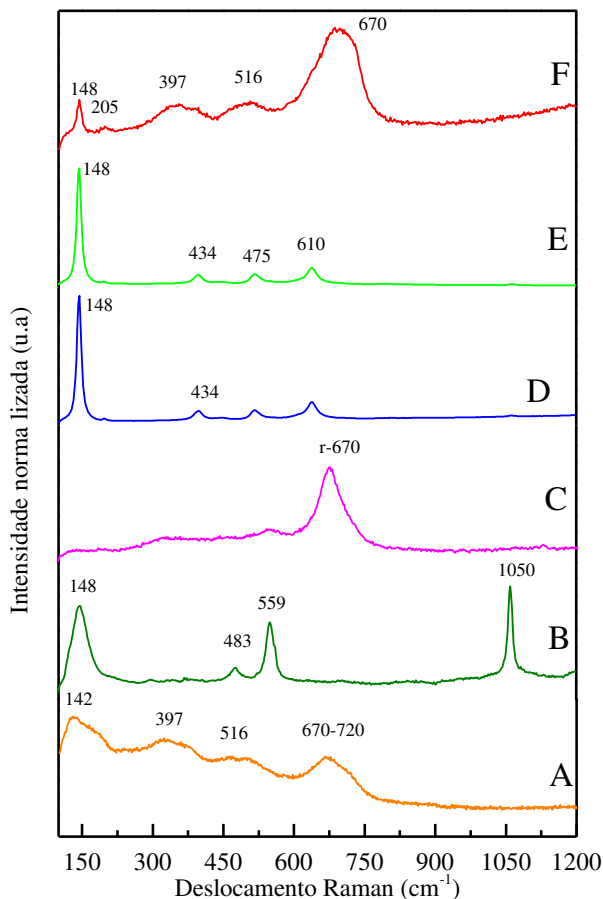
Na Figura 4A as bandas observadas se mostraram um pouco deslocadas com relação as bandas características de α -Fe₂O₃. Segundo Jesús *et al.* (2014), as bandas características para α -Fe₂O₃ são 225, 245, 291, 410, 495, 611 cm⁻¹. Observa-se na figura 4A que as bandas se mostraram um pouco deslocadas com relação as bandas características de α -Fe₂O₃, mas pode se inferir que são picos característicos do óxido de ferro, que corresponde em 670-720 cm⁻¹ a maghmita (MARQUES NETO *et al.*, 2017).

A hidrotalcita pura (MgAl) corresponde ao pico 148 cm⁻¹, que é referente às moléculas de água interlamelar (Figura 4B), em 559 cm⁻¹ vibração entre Al-O-Mg das camadas octaédricas do HDL e em 1050 cm⁻¹ atribui-se ao alongamento C-O de grupos carbonatos ligados ao Al³⁺ e OH (MIRANDA *et al.*, 2015). Observa-se na Figura 4D que quando o HDL é intercalado com o zinco, aparece um pico em 434 cm⁻¹ correspondente ZnO (ABOORVAKANI *et al.*, 2020).

Na Figura 4C, o pico de 670 cm⁻¹ refere-se a forma pura de TiO₂ (ZHANG *et al.*, 2020). Na figura 4E os picos referentes ao TiO₂ são mantidos quando intercalado ao MgZnAl, sendo o pico 610 cm⁻¹ que corresponde ao Ti fica menos intenso quando incorporado ao compósito.

A Figura 4F mostra o espectro correspondente a incorporação de óxido de ferro no compósito, tendo bandas corresponde ao espectro do óxido de ferro (Figura 4A). Nota-se que ocorre a diminuição da intensidade das bandas, indicando que o óxido de ferro foi incorporado com sucesso ao fotocatalisador. Na Figura 4F encontra-se também o pico referente ao ZnO, que consiste em uma banda assimétrica em 205 cm⁻¹ (ABOORVAKANI *et al.*, 2020).

Figura 4. Espectros Raman: óxido de ferro (A), MgAl (B), TiO₂(C), MgZnAl-5 (D), 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 (E) e 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 (F).



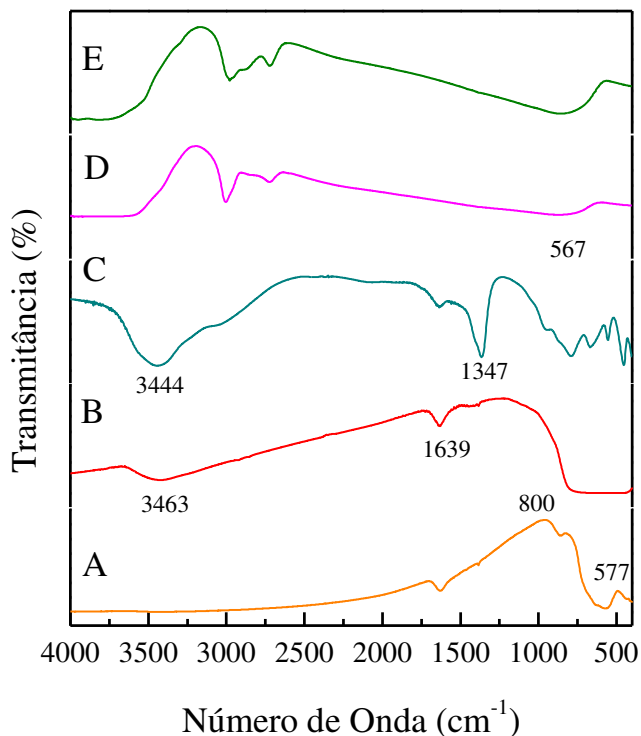
Fonte: O Autor.

3.1.4 Análise espectroscopia de infravermelho

Verifica-se que nos espectros B e C da Figura 5 que a banda de absorção em 3463 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H procedente dos hidróxidos de metais presentes no compósito e das moléculas de água intercaladas no HDL (MIRANDA *et al.*, 2014, ZAWRAH *et al.*, 2018). Em 5A encontra-se o estiramento referente a ligação Fe-O, no pico 577 cm⁻¹ (PILLAI *et al.*, 2020). Entretanto na figura 5E é possível perceber a presença de um pico em 567cm⁻¹ que corresponde a Fe-O que foi deslocada devido as bandas entre os metais e oxigênio presentes no HDL.

Observa-se que existem 2 picos referentes ao TiO₂, em 5B, esses picos podem ser relacionados a vibração do O-Ti-O da anatase e a região de estiramento do grupo hidroxila (CHENG *et al.*, 2020).

Figura 5. Espectros de infravermelho das amostras (A) Óxido de ferro, (B) TiO₂, (C) MgZnAl-5, (D) 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 e (E) 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5.



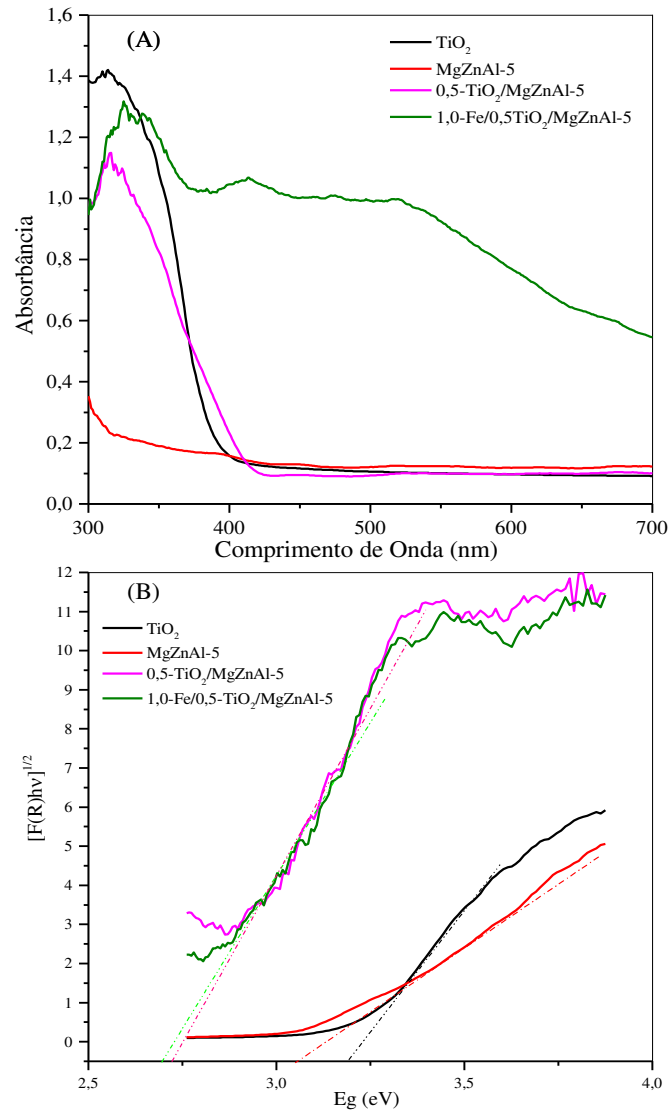
Fonte: O Autor.

3.1.5 Determinação dos valores de band-gap

Na Figura 6A mostra os espectros de reflectância difusa obtidos com o compósito 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 nos comprimentos de onda de 300 a 700 nm. Na figura 6A observa-se que o TiO₂ apresenta maior absorção em comprimento de onda abaixo de 400 nm (ZHANG *et al.*, 2020). Verifica-se também pela Figura 6A que o compósito absorve radiação por toda região visível (380 a 700 nm). Assim a combinação de óxido de ferro e do HDL (MgZnAl) na composição do fotocatalisador, contribuiu para aumentar a absorção da luz visível do compósito.

O cálculo da energia de band-gap (Figura 6B) foi realizado por extrapolação da parte linear do gráfico no eixo x, utilizando a relação de Tauc, plotando $(F(R)h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (Eg).

Figura 6. (A) Espectro de reflectância difusa UV-visível de adsorção dos fotocatalisadores (B) determinação dos valores de band-gap (E_g) para os fotocatalisadores.



Fonte: O Autor.

Foi utilizada a equação de Kubelka-Munk, de acordo com as equações 1-3, abaixo (JÁCOME-ACATITLA *et al.*, 2014):

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

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

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

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

O valor de band-gap do TiO_2 , MgZnAl-5 , $0,5\text{-TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ e $1,0\text{-Fe}/0,5\text{-TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$, são 3,20 eV, 3,05 eV, 2,65 eV, 2,60 eV, respectivamente.

A presença óxido de ferro no catalizador alterou o bang gap do compósito ($1,0\text{-Fe}/0,5\text{-TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$), ou seja, de 2,65 eV ($0,5\text{-TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$) para 2,60 eV. Assim, o efeito da interação entre os componentes do fotocatalisador aumenta o transporte de elétrons, impede a recombinação de cargas e permite a utilização de radiação visível na fotodegradação de fenol.

3.1.6 Determinação da razão molar dos metais constituintes do compósito e análise textural

A Tabela 2 apresenta a razão molar dos metais presentes nos fotocatalisadores mais eficientes preparados. Os resultados mostram que os fotocatalisadores apresentaram razões molares para $(\text{Zn}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{Al}^{3+}$, $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, Fe/Al e $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ próximos aos valores teóricos de preparação. Desse modo pode-se dizer que a incorporação dos metais nas lamelas foi eficiente.

Observa-se pela Tabela 1, a maior área superficial foi obtida para $1,0\text{-Fe}/0,5\text{-TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ e a menor para o TiO_2 . O valor encontrado de área superficial e volume de poro foram iguais a outros trabalhos encontrados na literatura (TIAN *et al.*, 2019). Os outros compósitos apresentaram área superficial maior que ao TiO_2 puro, devido à presença do suporte de hidrotalcita. Com a inserção do TiO_2 e do Fe no MgZnAl-5 observa-se que aumentou um pouco a área superficial. Assim o compósito $1,0\text{-Fe}/0,5\text{-TiO}_2/\text{MgZnAl-5}$ foi o que apresentou maior área superficial específica e volume de poros entre os demais apresentados (Tabela 1).

Tabela 1. Análise textural dos fotocatalisadores sintetizados

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume dos poros (cm ³ /g)
TiO ₂	32,1	0,119
MgZnAl-5	43,1	0,224
0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	49,3	0,289
1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	60,4	0,433

Fonte: O Autor.

Tabela 2. Composição química inicial e final, razão molar final.

Amostra	Composição química		Razão molar (final)			
	Inicial	Final	^a Zn ²⁺ Mg ²⁺	^b (Zn ²⁺ +Mg ²⁺)/ Al ³⁺	^b Ti ⁴⁺ /Al ³⁺	^b Fe/Al
TiO ₂	-	-	-	-	-	-
MgZnAl-5	Mg _{0.0484} Zn _{0.0025} Al _{0.0255}	Mg _{0.0404} Zn _{0.0022} Al _{0.0245}	4,88	1,93	-	-
0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	TiO _{2(0.0127)} /Mg _{0.0484} Zn _{0.0025} Al _{0.0255}	TiO _{2(0.0119)} /Mg _{0.0442} Zn _{0.0021} Al _{0.0270}	4,77	1,81	0,79	-
1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	Fe _(0.0255) /TiO _{2(0.0127)} /Mg _{0.0484} Zn _{0.0025} Al _{0.0255}	Fe _(0.0245) /TiO _{2(0.0120)} /Mg _{0.0464} Zn _{0.0019} Al _{0.0277}	4,72	1,79	0,75	0,88

^a Razão molar Zn²⁺/Mg²⁺ em porcentagem. ^b As razões molares (Zn²⁺ + Mg²⁺)/Al³⁺ e Ti⁴⁺/Al³⁺ foram mantidas constantes.

Fonte: O Autor.

3.2 Otimização do compósito

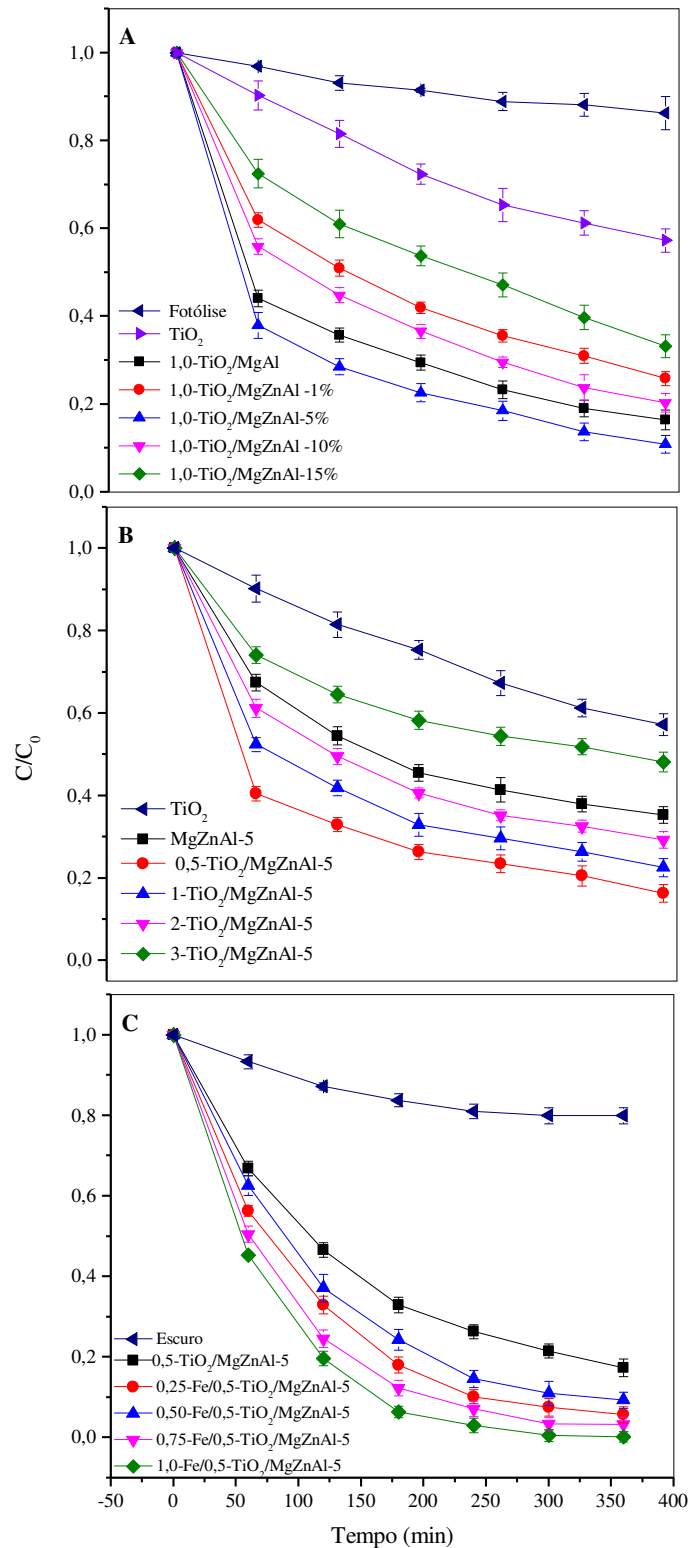
3.2.1 Variação de Zn, TiO₂ e Fe

Na figura 7A observa-se que o compósito calcinado, que apresenta melhor atividade fotocatalítica foi 1,0-TiO₂/MgZnAl-5 com 89% de eficiência na fotodegradação do fenol. Na decomposição térmica controlada (calcinação), há o colapso da estrutura em camada do HDL, levando a formação de óxidos mistos, sendo que o óxido de zinco formado ocasiona um efeito sinérgico com TiO₂, diminuindo o band gap do compósito que proporciona um aumento na sua atividade fotocatalítica (DE ALMEIDA *et al.*, 2015; GERAWORK, *et al.*, 2020). Este ganho de eficiência se deve ao aumento na geração de radical hidroxila ([•]OH), devido à formação de mais pares elétrons-lacunas gerados sob radiação pelos compósitos contendo TiO₂. Assim, os trabalhos posteriores foram conduzidos com o compósito 1,0-TiO₂/MgZnAl-5 calcinado.

Na figura 7B mostra a variação da proporção de 0,5 a 3,0 mol de TiO₂ no compósito TiO₂/MgZnAl-5%. Na fotodegradação utilizando apenas o TiO₂ obteve-se 43% de fotodegradação do fenol, sendo inferior a obtida com os demais compósitos. O HDL de MgZnAl apresentou 65% de remoção do fenol, sendo superior ao do compósito 3-TiO₂/MgZnAl-5%. O aumento de TiO₂ acima de 0,5 mol no MgZnAl-5%, ocorre uma diminuição na eficiência de remoção do fenol. Assim a remoção de fenol obtidas para os compósitos contendo TiO₂ foram de 83,71%, 77,4%, 69,7% e 51,8% para o 0,5-TiO₂/MgZnAl-5, 1,0-TiO₂/MgZnAl-5, 2,0-TiO₂/MgZnAl-5 e 3,0-TiO₂/MgZnAl-5, respectivamente. Assim, a proporção 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 foi escolhida para os estudos posteriores.

Na Figura 7C observa-se a eficiência de remoção do fenol, quando se variou a quantidade de Fe no compósito 0,5-TiO₂/MgZnAl-5. A remoção do fenol pelos catalizadores foram de 94,3, 90,7, 96,7 e 99% para as quantidades de 0,25; 0,5, 0,75 e 1,0 mol de Fe no compósito, respectivamente. Os compósitos sintetizados apresentaram propriedades magnéticas para todas as quantidades de Fe, sendo removidos da solução aquosa com um ímã de 0,3T (TOLEDO *et al.*, 2011). O aumento do óxido de ferro no compósito (0,5-TiO₂/MgZnAl-5) até quantidade de 1,0 mol de Fe (1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5), ocasionou um aumento na degradação do fenol. O incremento do óxido de ferro no HDL (MgZnAl) contribui para aumentar a absorção da luz visível pelo TiO₂ (Figura 6A), aumentando a sua eficiência na fotodegradação do fenol. Assim, a proporção 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 foi escolhida para os estudos posteriores.

Figura 7. Atividade fotocatalítica dos compósitos com diferentes quantidades de (A) Zn (B) TiO_2 e (C) Fe na fotodegradação do fenol. Concentração inicial do fenol 50 mgL^{-1} ; pH 5.2; dosagem do fotocatalisador $1,0 \text{ g L}^{-1}$.



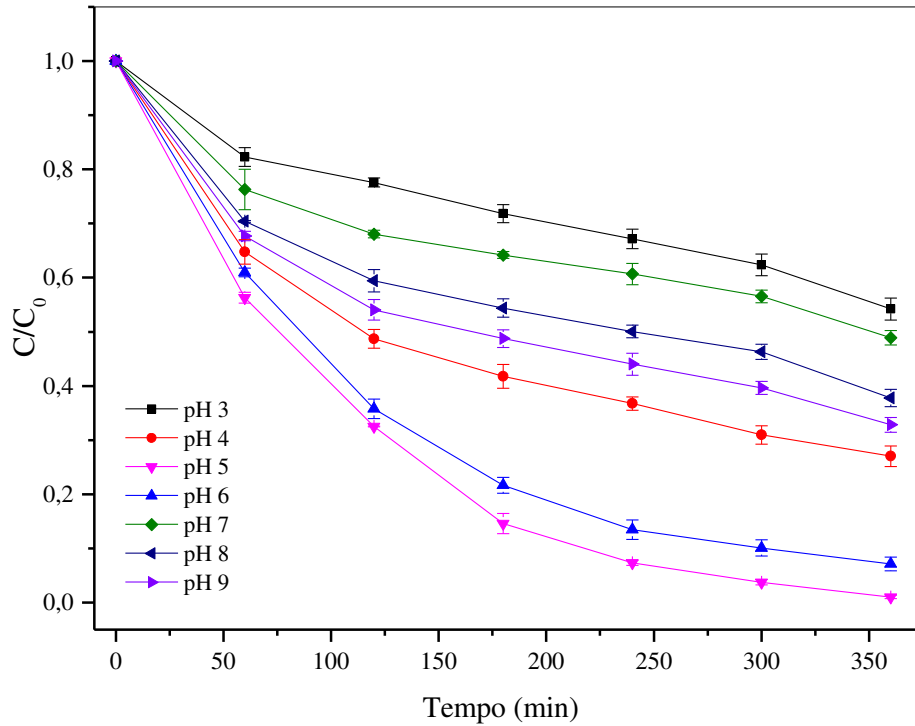
Fonte: O Autor.

3.3 Efeito de pH

A Figura 8 mostra a variação do pH na fotodegradação de fenol pelo 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5. Nos valores de pH ácido (pH < 3) ocorre uma diminuição na estabilidade dos HDLs e conseqüente uma perda de eficiência (GOH *et al.*, 2008). Assim os estudos de pH foram conduzidos em pH maior que 3. A porcentagem de remoção do fenol foi de 73, 99 e 93% para os pH 4,0, 5,0 e 6,0, respectivamente. Observa-se que acima de pH 7 ocorre uma diminuição na remoção do fenol, que praticamente se mantém até pH 9. Em valores de pH inicial da solução de fenol maior que 6, observou-se um aumento do pH da solução para 10,6, após 360 min. O aumento no valor de pH durante os experimentos fornece evidências para a reconstrução lamelar da hidrotalcita calcinada, também observada em outros estudos (Mokhtar *et al.*, 2012; Valente *et al.*, 2009). Em pH 10 – 11 mais de 60% do fenol ($pK_a = 9,8$) está ionizado em ânion fenolato (Esquema 1), onde o grau de intercalação do fenolato é baixo, permanecendo a maior parte em fase aquosa. Além disso, há preferência na reconstrução do HDL pelo CO₃²⁻, principalmente sob condições básicas, reduzindo, assim, a possibilidade na intercalação com a molécula de fenol (Chen *et al.*, 2009). Portanto, o pH 5,2 foi escolhido por ser o pH natural da solução e fenol.

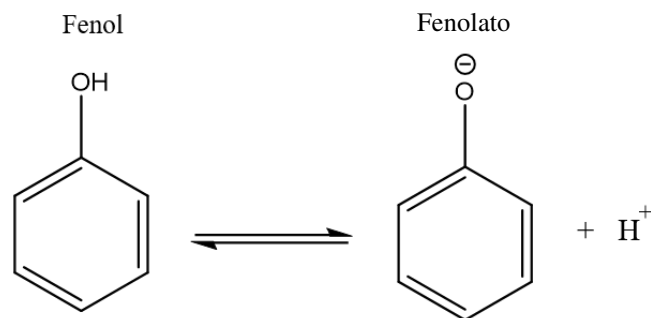
Na figura 9 observa-se que fotocatalisador 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 apresenta PCZ de 9,2, portanto em valores de pH < pH_{PCZ} a superfície do fotocatalisador é carregada positivamente e para valores de pH > pH_{PCZ} é carregada negativamente. Assim em pH > pH_{PCZ} o íon fenolato será repelido pelo cargas negativas na superfície do fotocatalisador, contribuindo para a diminuição da taxa de remoção de fenol.

Figura 8. Efeito da variação de pH inicial na fotodegradação do fenol com o fotocatalisador 1-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5. Condições experimentais: Concentração do fenol de 50 mg L⁻¹; dosagem do fotocatalisador 1,0 g L⁻¹.



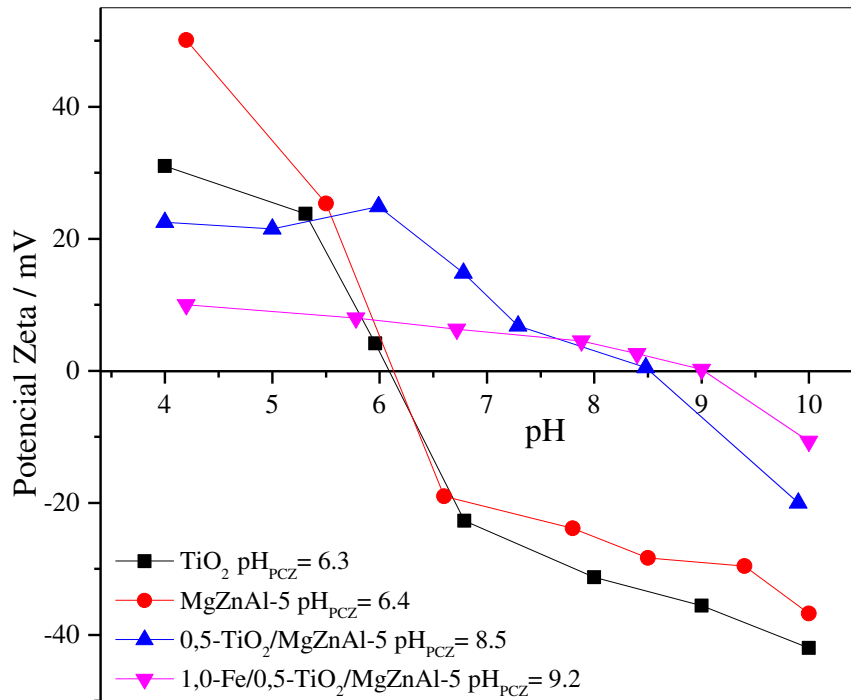
Fonte: O Autor.

Esquema 1. Equilíbrio ácido-base para o fenol em pH acima de 9.



Fonte: O Autor.

Figura 9. Medidas de Potencial Zeta para os compósitos.

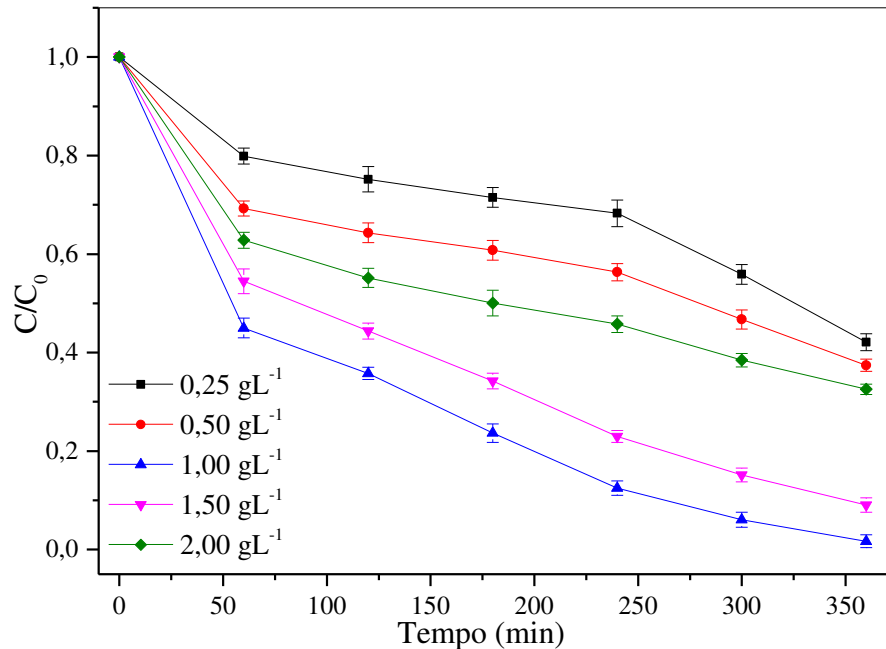


Fonte: O Autor.

3.3.2 Efeito de dose do fotocatalisador

Na Figura 10 é mostrado o estudo do efeito das dosagem de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g L⁻¹ do compósito 1-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5. A remoção de fenol foi de 57,9, 2,56, 98,9, 90,9 e 67,4% para as dosagens de 0,25, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g L⁻¹, respectivamente. Pela Figura 10, observa-se que o melhor resultado foi encontrado na dosagem de 1,0 g L⁻¹. Assim, o estudo de dosagem mostra que a dose 1,0 g L⁻¹ é a quantidade mais eficiente a ser utilizado do catalizador 1-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 na fotodegradação do fenol.

Figura 10. Efeito da variação da dose do fotocatalisador 1-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 na fotodegradação do fenol. Condições experimentais: Concentração do fenol de 50 mg L⁻¹; pH 5,2.



Fonte: O Autor.

3.3.3 Cinética de fotodegradação

O modelo de Langmuir-Hinshelwood é comumente utilizado para descrever a cinética de pseudo-primeira-ordem da degradação dos poluentes orgânicos, que ocorrem na interface sólido-líquido (WANG *et al.*, 2014). Este modelo relaciona a taxa de degradação do fenol r (mg L⁻¹ min⁻¹), tempo de reação t (min) e a concentração do composto orgânico C (mgL⁻¹) como expressado na Eq. (4) (ASENJO *et al.*, 2013):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (4)$$

Onde k_r é a constante de velocidade intrínseca e K_{ad} é a constante de equilíbrio da adsorção. Em baixas concentrações dos compostos orgânicos $K_{ad}C$ é negligenciável (HERRMANN, 2005; VALENTE *et al.*, 2009) e o modelo se reduz à Eq. (5) e pode ser descrito como cinética de pseudo-primeira-ordem no intervalo $[C, C_0]$.

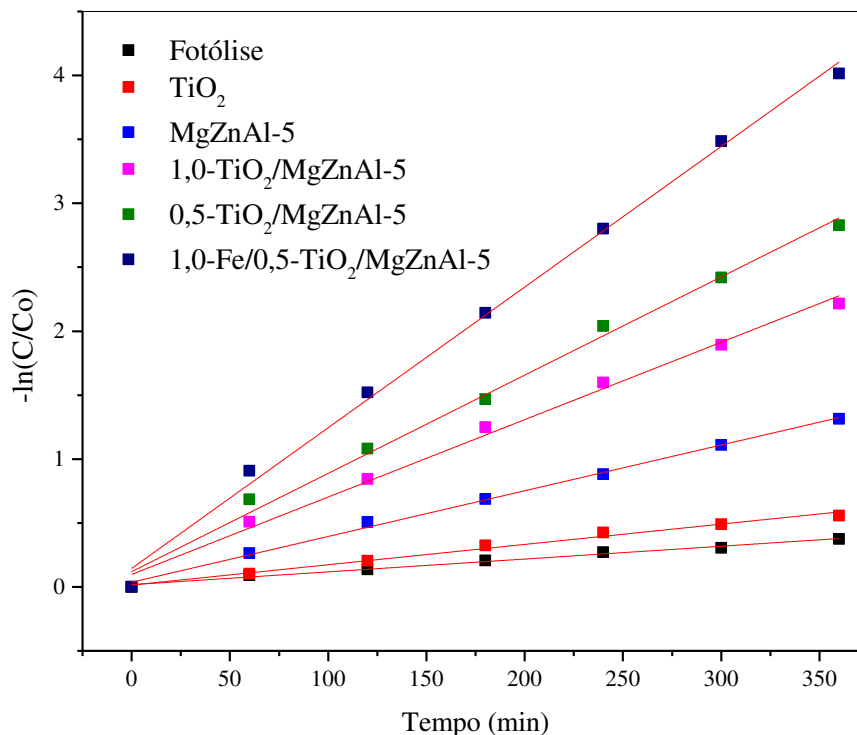
$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} t \quad (5)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de fenol após o equilíbrio de adsorção-dessorção no $t = 0$ min e K_{app} é a constante de velocidade aparente ($K_{app} = k_r K_{ad}$) (BECHAMBI *et al.*, 2015). Neste modelo a plotagem de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (t) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente (K_{app}).

A Figura 11 apresenta a plotagem do modelo cinético da fotodegradação do fenol pelos fotocatalisadores que foram utilizados para determinar a constante de velocidade aparente (K_{app}) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). O tempo de meia-vida, no tempo de $C = 0,5C_0$, é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de pseudo-primeira-ordem (Eq. (6)) (SHABAN *et al.*, 2013),

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (6)$$

Figura 11. Cinética de fotodegradação de pseudo-primeira-ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores, usados para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood, através do CLAE-DAD.



Fonte: O Autor.

O resultado de fotodegradação para o fenol ajustou-se bem ao modelo de cinética de pseudo-primeira-ordem, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,98. A constante aparente, o tempo de meia-vida e o coeficiente de determinação estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Constante aparente (K_{app}), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação do fenol de acordo com a análise por HPLC.

	Fenol ^a		
	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Fotólise	0,0010	693,15	0,9886
TiO ₂	0,0016	435,94	0,9882
MgZnAl-5	0,0036	193,62	0,9967
0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	0,0077	90,25	0,9925
1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	0,0110	63,01	0,9955

^aHPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo linear de fotodiodos.

Fonte: O Autor.

Observa-se que a adição de TiO₂ ao MgZnAl reduz cerca de 2,2 vezes no tempo de meia vida do fenol, reduzindo 435,94 min para 193,62 min. Quando o material foi otimizado, com a proporção 0,5 mol de Ti, tem-se que o tempo de meia vida de 90,25 min (0,5-TiO₂/MgZnAl-5). A incorporação de Fe no 0,5-TiO₂/MgZnAl-5 formando o compósito 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 altera pouco a meia vida, ou seja, 63,01 min, correspondendo a $K_{app} = 0,011 \text{ min}^{-1}$. Chiou et al. (2008), utilizando TiO₂ P-25, 94% de degradação de fenol foi relatada (concentração inicial de 50 mg L^{-1}) em 3 horas com $K_{app} = 0,014 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 49,3$ minutos usando uma lâmpada UV de 400 W e adição de H₂O₂ ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$). Os resultados da cinética de degradação de fenol mostraram que o compósito 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 apresentou desempenho cinético satisfatório com o potencial de eliminar compostos fenólicos em meio aquoso.

A Tabela 4 apresenta um breve resumo de estudos de degradação fotocatalítica do fenol publicados na literatura. Pode-se observar que a degradação do fenol pelo catalisador 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 mostrou um desempenho satisfatório em comparação a outros catalisadores anteriormente relatados.

Tabela 4. Comparação entre diferentes fotocatalisadores para a fotodegradação de fenol.

Fotocatalisador	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Condições experimentais	Dose (g L ⁻¹)	Taxa de degradação (%)	Referência
TiO ₂ /MgZnAl-5	50	Lâmpada de vapor de Hg 125W; radiação > 300 nm.	1,0	6 h de radiação: ~100	Almeida <i>et al.</i> , 2015
C ₃ N ₄ /Fe(III)/persulfato	10	Lâmpada de Xe 350 W	1,9	2h de radiação: ~ 33	Hu <i>et al.</i> , 2016
BiOCl-TiO ₂	50	Lâmpada de Xe 400W; Irradiação visível > 450nm	1,0	6h de radiação: 40	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> , 2018
HT/Fe/TiO ₂	50	Lâmpada de vapor de Hg 125W; radiação > 300 nm.	2,0	6 h de radiação: 96,0	Arcanjo <i>et al.</i> , 2018
CarvãoAtivo/TiO ₂	100	Lâmpada UV; radiação > 365 nm	2,5	6h de radiação: 78	Murillo-Acevedo <i>et al.</i> , 2019
2P-TiO ₂ -500	10	Lâmpada de Xe 300W	1,0	3h de radiação: ~100	Zhang <i>et al.</i> , 2020
Fenalenona livre/Suportada com aloisita	5,2	Lâmpadas UV e regiões visíveis; radiação > 270 nm		5h de radiação: ~100	Aimeur <i>et al.</i> , 2021
1,0-Fe/0,5-TiO ₂ /MgZnAl-5	50	Lâmpada de vapor de Hg125W; radiação > 300 nm.	1,0	6 h de radiação: ~100	Este trabalho

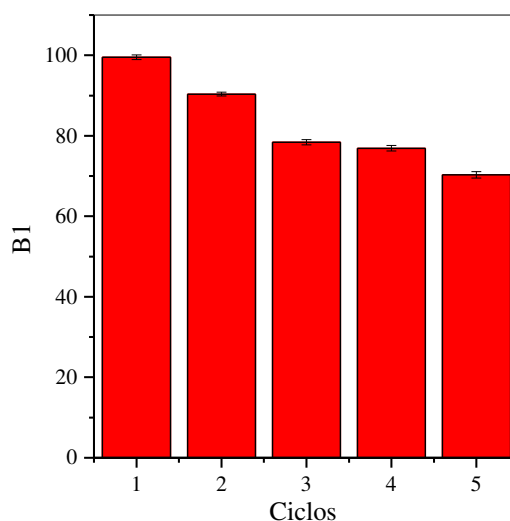
Fonte: O Autor.

3.3.4 Reutilização

O reuso permite avaliar o desempenho do compósito quanto ao seu emprego em aplicações práticas. Neste estudo o material foi submetido a 5 ciclos de reutilização, mantendo todos os outros parâmetros constantes. O fotocatalisador foi utilizado em cada ciclo, retirado por meio de um imã, em seguida filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 100 °C. Na Figura 12 observa-se uma redução na eficiência de remoção do fenol do primeiro ao quinto ciclo. Os valores de remoção obtidos do primeiro ao quinto ciclo de reuso foram de 99%, 90%, 89%, 86% e 74%, respectivamente. Assim os resultados mostraram que o fotocatalisador apresentou uma redução de 26% na degradação de fenol até o quinto ciclo. Portanto, o catalizador pode ser utilizado com boa atividade fotocatalítica mesmo após cinco ciclos consecutivos.

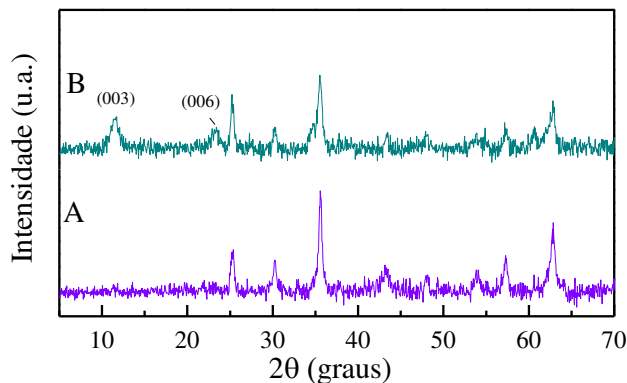
A análise de difração de raios-X foi utilizada para avaliar a estabilidade do fotocatalisador 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5, após os cinco ciclos de reuso. Nos difratogramas mostrados para o compósito antes do reuso (Figura 13A), quando comparado ao material após os cinco ciclos de reuso (Figura 13B), observa-se a formação de novos picos em 2θ igual a 11,53° (003) e 23,4° (006). Este picos são referentes a estrutura lamelar do HDL. Os HDLs apresentam o chamado "efeito de memória", que é a reconstrução da estrutura lamelar quando o seu derivado calcinado é colocado em contato com uma solução aquosa (Chen *et al.*, 2009).

Figura 12. Desempenho do 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 em cinco ciclos consecutivos de fotodegradação. Condições experimentais: Concentração do fenol de 50 mg L⁻¹; pH 5,2; dose 1gL⁻¹.



Fonte: o Autor.

Figura 13. Difração Raio-X para 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 sintetizado (A) e o mesmo material utilizado após cinco ciclos de reuso (B).

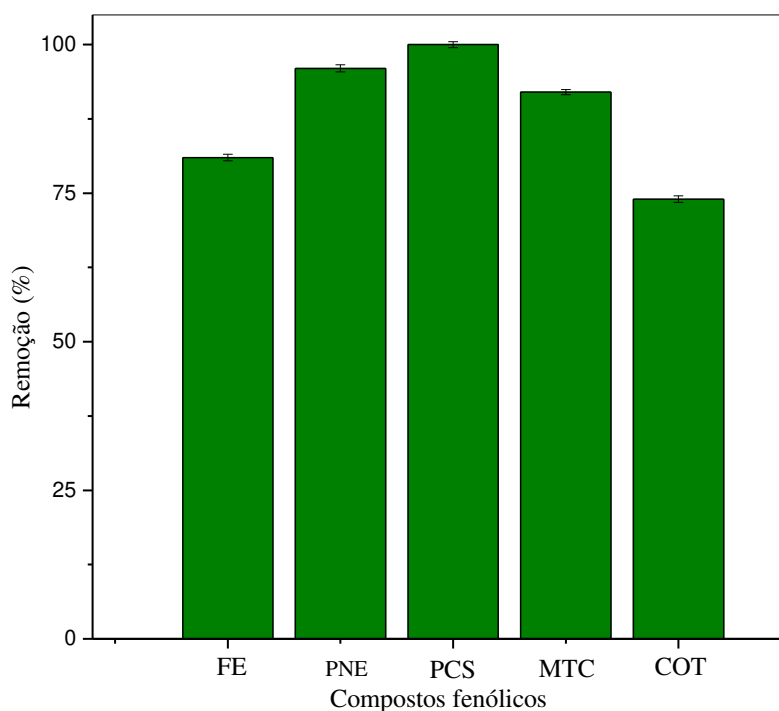


Fonte: O Autor.

3.4. Remoção dos compostos fenólicos (fenol, *p*-nitrofenol e *p*-cresol) de solução aquosa.

Após avaliar as melhores condições para a fotodegradação de fenol, o fotocatalisador 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 teve seu desempenho avaliado na remoção de fenol (FE), *p*-nitrofenol (PNF) e *p*-cresol (PCS) de soluções aquosas individuais e em mistura (MTC). Além disso, avaliou-se o grau de mineralização dos compostos fenólicos (transformar os compostos fenólicos em CO₂ e H₂O) na solução aquosa contendo as misturas dos compostos fenólicos em uma concentração total de 52,8 mg L⁻¹. A solução da mistura dos compostos fenólicos foi preparada contendo as concentrações de 11,88 mg L⁻¹ de FE, 25,52 mg L⁻¹ de PNF e 15,40 mg L⁻¹ de PCS. Na Figura 14 observa-se uma remoção de 81%, 96% e 100% para FE, PNF e PCS das soluções individuais, respectivamente. Na solução contendo a mistura dos compostos fenólicos obteve uma remoção de 92%. A remoção de COT foi feita também para a solução contendo a mistura dos compostos fenólicos (52,8 mg L⁻¹), onde obteve-se uma remoção de 70%. Isto mostra que o composto (1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5) é bastante eficiente na mineralização dos compostos fenólicos.

Figura 14. Remoção de compostos fenólicos de solução aquosa fortificada com uma mistura de compostos fenólicos pelo 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5. Condições: Tempo = 360 min e dose = 1,0 g L⁻¹.



Fonte: O Autor.

3.5. Aplicação em efluente industrial de papel e celulose

O fotocatalisador 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 foi aplicado em uma amostra de efluente real, proveniente de indústria papel e celulose de Minas Gerais, Brasil. Foi realizada a sua caracterização Físico-Química, mostrada na tabela 5 e posteriormente realizado o experimento nas condições já otimizadas.

A Figura 15 mostra a eficiência do 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 na remoção simultânea de FE, PNE e PCS em efluentes da indústria de papel e celulose. O fotocatalisador (1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5) permite a remoção de 74% dos compostos fenólicos naturalmente contidos (2,4 mg L⁻¹) no efluente. No efluente fortificado com a mistura de compostos fenólicos de 12,0 e 52,8 mg L⁻¹ foram removidos 61,1 e 90,1%, respectivamente. O grau de mineralização dos compostos fenólicos (transformar os compostos fenólicos em CO₂ e H₂O) contidos no efluente foi confirmado pelas análises de carbono orgânico total (COT). O COT foi feito no efluente fortificados com os compostos fenólicos na concentração de 52,8 mg L⁻¹, onde foi obtido uma remoção de 77%. Portanto, o 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 mostrou-se adequado e promissor

para a mineralização de compostos fenólicos (PE, PNE e PCS), mesmo em amostra de indústria de papel e celulose que contém grande quantidade de outros compostos orgânicos.

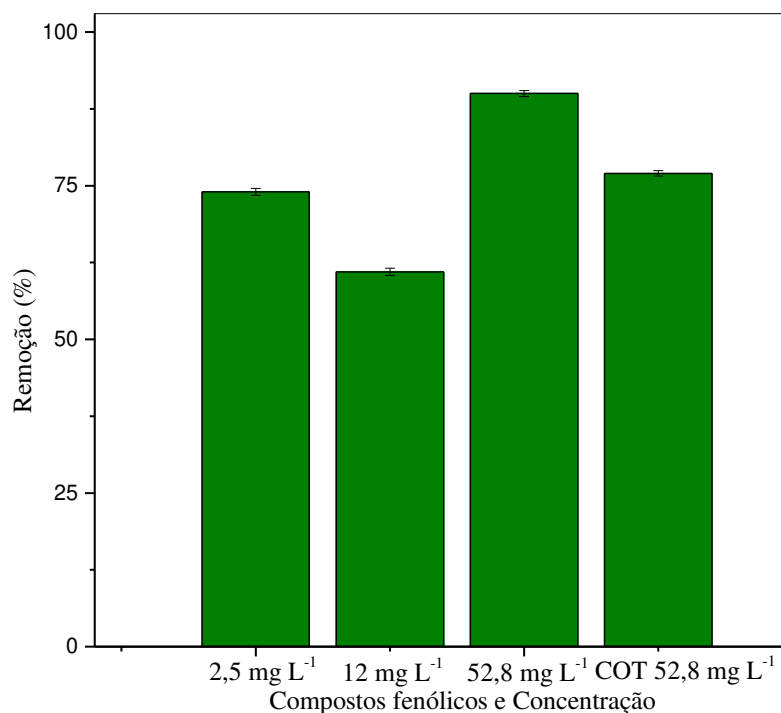
Tabela 5. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose

Parâmetros	Efluente de Papel e Celulose ^a
pH	9,4 ± 0,0
Fenol total	2,53 mg L ⁻¹ ± 0,04
Fenol	0,54 mg L ⁻¹ ± 0,01
<i>p</i> -nitrofenol	1,16 mg L ⁻¹ ± 0,03
<i>p</i> -cresol	0,70 mg L ⁻¹ ± 0,02
Carbono Orgânico Total	5155,0 mg L ⁻¹ ± 1,2
Oxigênio dissolvido	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0
Condutividade elétrica	16,88 mS cm ⁻¹ ± 0,0
Sólidos totais dissolvidos	25500 mg L ⁻¹ ± 0,0
Salinidade	10092,2 mg L ⁻¹ ± 0,0

^a Média de três repetições ± desvio padrão

Fonte: O Autor.

Figura 15. Remoção de compostos fenólicos no efluente de papel e celulose fortificado com uma mistura de compostos fenólicos pelo 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5. Condições: Tempo = 360 min e dose = 1,0 g L⁻¹.



Fonte: O Autor.

4 CONCLUSÃO

O fotocatalisador recuperável magneticamente 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 foi sintetizado com sucesso neste trabalho. O fotocatalisador foi utilizado na fotodegradação de fenol em solução aquosa com luz UV-Vis (filtro de corte > 300 nm) e apresentou alta atividade fotocatalítica. O compósito 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 resultou em uma remoção de aproximadamente 99% de fenol, de uma solução aquosa de fenol de concentração 50 mg L⁻¹, após 360 min. A remoção do fenol com o novo fotocatalisador foi superior ao obtido pelo TiO₂ comercial (Degussa, P25). Isto se deve ao seu menor valor de band-gap (3,20 eV vs 2,60 eV) e, provavelmente, a diminuição nas taxas de recombinação de pares elétrons-lacunas devido a presença do óxido de ferro. Desta forma, o fotocatalisador 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 deslocou a absorção de luz para maior comprimento de onda, gerando uma intensa banda de absorção deslocada por toda a região visível. O 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 mostrou boa estabilidade após 5 ciclos, mostrando assim ser promissor para aplicações práticas. Os novo fotocatalisador apresenta um efeito de sinergismo ocasionado pelo suporte de MgZnAl e o óxido de ferro associada à fotoatividade do TiO₂, obtendo-se a formação de um compósito com alta capacidade fotocatalítica. Além disso, o óxido de ferro torna o fotocatalisador magnético de modo que é facilmente separado da solução aplicando um campo magnético externo. O 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 quando aplicado em efluente da indústria de papel e celulose (2,4 mg L⁻¹) removeu 74% dos compostos fenólicos. O carbono orgânico total (COT) analisado no efluente fortificados com os compostos fenólicos na concentração de 52,8 mg L⁻¹, obteve uma remoção de 77%. Esses resultados mostraram que o 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5 pode ser utilizado de forma satisfatória para a remoção de compostos fenólicos quando presentes em amostras contendo altas quantidades de outros compostos orgânicos como efluente de indústria de papel e celulose.

Salienta-se que o compósito se mostrou eficiente para remoção de compostos fenólicos em efluente real de celulose, removendo 74,1%, 61,1% e 90,1% do efluente natural (2,53 mgL⁻¹), do efluente fortificado em 12 e em 52 mgL⁻¹, respectivamente. Além do mais, foram removidos 34, 78 e 100% de fenol, *p*-nitrofenol e *p*-cresol, respectivamente no efluente natural (2,53 mgL⁻¹). Já no efluente fortificado 12 mgL⁻¹ removeu 47, 62 e 100% foram de fenol, *p*-nitrofenol e *p*-cresol, respectivamente. Enquanto para o efluente fortificado 52 mgL⁻¹, removeu 75, 91 e 100% de remoção para fenol, *p*-nitrofenol e *p*-cresol, respectivamente. De acordo com

os resultados apresentados, o fotocatalisador, 1,0-Fe/0,5-TiO₂/MgZnAl-5, apresenta potencial para aplicação no tratamento de efluentes reais de celulose para remoção de compostos fenólicos em baixas e altas concentrações.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIMEUR, M.; BAYDU, M.; ZERMANE, F.; JOUSSEIN, E.; BOURAS, O. Evaluation of the use of free or supported phenalenone based on natural halloysite for phenol photodegradation in aqueous solution. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, V. 404, p. 1129041 -1 12904, 2021.

ARCANJO, G. S.; MOUNTEER, A. H.; BELLATO, C. R.; DA SILVA, L. M. M.; SILVA, S. H. B.; DIAS, S. H. B.; DA SILVA, P. R.. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 154 – 163, 2018.

ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; ÁLVAREZ, P.; MENÉNDEZ, R. Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. 55, p. 62–69, 2013.

BALBINO, T. A. C; BELLATO, C. R.; DA SILVA, A. D.; MARQUES NETO, J. O. Preparation and evaluation of iron oxide/hydrotalcite intercalated with dodecylsulfate/ β -cyclodextrin magnetic organocomposite for phenolic compounds removal. **Applied Clay Science**, v. 193, n. Maio, p. 105659, 2020.

BECHAMBI, O.; CHALBI, M.; NAJJAR, W.; SAYADI, S. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 414–420, 2015.

BELLARDITA, Marianna; GARLISI, C.; OZER, L. Y.; VENEZIA, A. M.; SÁ, J.; MAMEDOV F.; PALMISANO, L.; PALMISANO, G. Highly stable defective TiO_{2-x} with tuned exposed facets induced by fluorine: Impact of surface and bulk properties on selective UV/visible alcohol photo-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 510, n. Janeiro, 2020.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf. Acesso em 25 de setembro de 2019.

CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG J.; ZHOU, J.; GUO, Y.; LIU, H. Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, n. 3, p. 120–126, 2012.

CHEN, S., XU, Z.P.; ZHANG, Q.; LU, G.Q.M.; HAO, Z.P.; LIU, S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, **Sep. Purif. Technol**, v. 67, 2009, p. 194–200.

CHOI, W. Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 10, n. 1, p. 16–28, 2006.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation

process. **Water Science and Technology**, v. 21, n. 6-7-7 pt 2, p. 455–464, 1989.

DE ALMEIDA, M. F.; BELLATO, C. R.; MIRANDA, L.D.L.; MILAGRES, J. L.; Preparation of calcined hydrotalcite/TiO₂-Ag composite and enhanced photocatalytic properties. **Ceramics International**, V. 43, 1843- 1852, 2007.

DONYA, H.; TAHA, T.A.; ALRUWAILI, A.; TOMSAH, I.B.I.; IBRAHIM, M. Microstructure and optical spectroscopy of PVA/iron oxide polymer nanocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 9189–9194, 2020.

GERAWORK, M. Photodegradation of methyl orange dye by using Zinc Oxide – Copper Oxide nanocomposite. **Optik**, v. 216, p. 164864, 2020.

GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GOMES, J.G.; ATAIDE, J.A.; FERREIRA, A.H.P.; MAZZOLA, P.G. Journal of Drug Delivery Science and Technology Lamellar compounds intercalated with anions with solar protection function : A review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 59, n. May, p. 101869, 2020.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYŃSKA, J.; ZALESKA, A.. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5453–5471, 2012.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1–4, p. 49–65, 2005.

HU, J.Y.; TIAN, K.; JIANG, H. Improvement of phenol photodegradation efficiency by a combined g-C₃N₄/Fe(III)/persulfate system. **Chemosphere**. V. 148, p. 34-40, 2016.

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

JEON, C.W.; LEE, S.S.; PARK, I.K. Flexible Visible-Blind Ultraviolet Photodetectors Based on ZnAl-Layered Double Hydroxide Nanosheet Scroll. research-article. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35138–35145, 2019.

KIM, H.; JUNG, M.J.; CHOI, S.; CHOI, B.J. ALD growth of ZnO on p-Si and electrical characterization of ZnO/p-Si heterojunctions. **Epilepsy Research**, p. 106192, 2020.

KINOSHITA, M.; SHIMOYAMA, Y. Photocatalytic activity of mixed-phase titanium oxide synthesized by supercritical sol-gel reaction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 138, p. 29–35, 2018.

KUN, R.; BALÁZS, M.; DÉKÁNY, I. Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and zinc-aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n. 1–3, p. 155–162, 2005.

MALATO, S.; BLANCO, J. FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; AGÜERA, A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 403–409, 2000.

MALLAKPOUR, S.; HATAMI, M.; HUSSAIN, C.M. **Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications.**: Elsevier B.V, 2020. v. 283.

MOKHTAR, M.; SALEH, T.S.; BASAHEL, S.N. Mg – Al hydrotalcites as efficient catalysts for aza-Michael addition reaction : A green protocol, *J. Mol. Catal. A Chem*, v.353-354, 2012, p.122–131.

MARQUES NETO, J. O.; BELLATO, C.R.; SOUZA, C.H.F.; DA SILVA, R.C.; ROCHA, P.A. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO₂ nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 28, n. 12, p. 2301–2312, 2017.

MIRANDA, L.D.L.; BELLATO, C.R.; MILAGRES, J.L.; MOURA, L.G.; MOUNTEER, A.H.; DE ALMEIDA, M.F. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225–235, 2015.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

PARIDA, K. M.; PRADHAN, A.C. Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8310–8318, 2010.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYS, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes - I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, p. 835–852, 1999.

PILLAI, P.; DHARASKAR, S.; SINHA, M.K.; SILLANPÄÄ, M.; KHALID, M. Iron oxide nanoparticles modified with ionic liquid as an efficient adsorbent for fluoride removal from groundwater. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, p. 100842, 2020.

REIS, Márcio José dos. Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares. **Dissertação de Mestrado**, v. USP, 2004.

SAIDI, R.; ASHRAFIZADEH, F.; KHARAZIHA, M. Electrochemical aspects of zinc oxide electrodeposition on Ti₆Al₄V alloy. **Elsevier**, B.V, 2020.

SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, D.; MÉNDEZ, M.G.M.; REMITA, H.; ESCOBAR-BARRIOS, V. Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V.6, p. 1601-1612, 2018.

SHABAN, Y.A.; EL SAYED, M. A.; EL MARADNY, A.A.; AL FARAWATI, R.K.; AL ZOBIDI, M.I. Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 307–313, 2013.

SHAN, R.R.; YAN, L.G.; YU, S.J.; HAO, Y.F.; YU, H.Q.; DU, B. Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 38–46, 2014.

SHU, H.Y.; CHANG, M.C. Pre-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I. Direct Black 22 wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, n. 1–3, p. 127–133, 2005.

SOUSA, P. V. F. Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção - fotodegradação do corante alaranjado de metila. p. 73, 2015.

SOUZA, C. H. F. Preparo e caracterização do compósito óxido de ferro/nanotubos de carbono-ácido húmico/dióxido de manganês e avaliação na remoção de metais pesados de águas Dissertação. **Disertação de mestrado**, v. UFV, p. 14–18, 2018.

TIAN, L. XING, L.; SHEN, X.; LI, Q.; GE, S.; LIU, B.; JIE, L; Visible light enhanced Fe – I – TiO₂ photocatalysts for the degradation of gaseous benzene . **Atmospheric Pollution Research**, n. July, p. 1–7, 2019.

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. **Quimica Nova**, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013.

VALENTE, J.S.; Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3–4, p. 330–338, 2009.

VALENTE, J.S.; TZOMPANTZI, F.; PRINCE, J.; CORTEZ, J.G.H.; GOMEZ, R. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides, **Appl. Catal. B Environ**, v. 90, 2009, p. 330–338.

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.

WANG, Y.; ZHU, S.; CHEN, X.; TANG, Y.; JIANG, Y.; PENG, Z.; WANG, H. One-step template-free fabrication of mesoporous ZnO/TiO₂ hollow microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 263–271, 2014.

XU, Z.P.; ZHANG, J.; ABEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 139–150, 2011.

YANG, H.; HOPKINS, D. L.; ZHANF, Y.; ZHU, L.; DONG, P.; WANG, X.; MAO, Y.; FOWLER, S. M. Preliminary investigation of the use of Raman spectroscopy to predict beef spoilage in different types of packaging. **Meat Science**, v. 165, n. March, p. 108136, 2020.

ZHANG, S.; LIU, Z.; CHEN, D.; GUO, Z.; RUAN, M. Oxygen vacancies engineering in TiO₂ homojunction/ZnFe-LDH for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125101, 2020.

ZHANG, Z.; ZHAO, C.; DUAN, Y.; WANG, C.; ZHAO Z.; WANG, H. Phosphorus-doped TiO₂ for visible light-driven oxidative coupling of benzyl amines and photodegradation of phenol. **Applied Surface Science**, V. 527, p 1-7, 2020.