

LIANY DIVINA LIMA MIRANDA

**HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO E HIDROTALCITA-TiO₂-ÓXIDO DE
FERRO MAGNÉTICOS INTERCALADOS COM SURFACTANTES
ANIÔNICOS: ESTUDOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO
CORANTE CATIÔNICO AZUL DE METILENO**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2014**

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

T

M672h
2014

Miranda, Liany Divina Lima, 1983-
Hidrotalcita-óxido de ferro e hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro
magnéticos intercalados com surfactantes aniônicos: estudos de adsorção e
fotodegradação do corante catiônico azul de metileno / Liany Divina Lima
Miranda. - Viçosa, MG, 2014.
xiii, 99f. : il. ; 29 cm.

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

1. Resíduos. 2. Hidróxidos. 3. Agentes ativos de superfície.
4. Adsorção. 5. Corantes. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22. ed.543

LIANY DIVINA LIMA MIRANDA

HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO E HIDROTALCITA-TiO₂-ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICOS INTERCALADOS COM SURFACTANTES ANIÔNICOS: ESTUDOS DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE CATIÔNICO AZUL DE METILENO

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

APROVADA: 4 de dezembro de 2014.

Ann Honor Mounteer

Fernando Barboza Egreja Filho

Maurício Paulo Ferreira Fontes

Antônio Augusto Neves
(Coorientador)

Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Lindolfo Miranda e Tereza Neuma, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Acredite em si próprio e chegará um dia em que os outros não terão outra escolha senão acreditar em você.

(Cynthia Kersey)

AGRADECIMENTOS

O êxito deste trabalho não seria possível sem a participação de algumas pessoas, as quais gostaria de agradecer:

A Deus, pela vida e principalmente por ter sido sustentação nestes anos de estudo que direcionaram a obtenção deste título.

A toda minha família e, em especial, aos meus queridos pais Lindolfo e Tereza, pela educação, paciência, amor, carinho e por terem me ensinado a ser confiante e a lutar pelos meus sonhos. À minha irmã Lenice e a meu cunhado Jamides, pelo carinho e palavras de incentivo quando me sentia fraquejar perante as dificuldades. À minha querida sobrinha Júlia, pelos momentos de alegria proporcionados.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por possibilitarem o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela amizade, orientação, ensinamentos e oportunidade de desenvolver meus estudos de doutoramento no laboratório LAQUAM.

Ao professor Antônio Augusto pela coorientação, análises de reflectância difusa e amizade.

Aos professores Fernando Barbosa, Maurício Paulo e Ann Honor por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta tese.

Ao professor Luciano de Moura, do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, pela amizade, paciência, otimismo, análises de Espectroscopia Raman e excelentes sugestões que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

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

Ao professor Minim e à doutoranda Priscila, do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, pela concessão e execução das análises de Potencial Zeta no Laboratório de Desenvolvimento e Simulação de Processos - LADESP.

Ao professor Jorge Colodette do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, pela concessão das análises de carbono orgânico total no Laboratório de Celulose e Papel.

Ao Senhor Prof. Dr. Denilson Eduardo, chefe do Departamento de Engenharia Elétrica, aos colegas de trabalho e a todos os funcionários deste Departamento, obrigada pelo aprendizado, convivência harmoniosa e apoio necessário para continuar cursando o doutorado.

Ao Senhor Prof. Dr. Antônio Jacinto Demuner, chefe do Departamento de Química, pela oportunidade de conciliar o trabalho e doutorado.

Ao inesquecível Misael Ferreira (*in memoriam*), pela amizade, otimismo, presteza e análises de Espectroscopia Raman.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental – LAQUAM, Danilo Jaderson, José Neto, Marciano, Paloma e Thiago, pela agradável convivência e conselhos. E aos estagiários Ana Paula, Carlos Henrique, Gabriela, Josiane, Junielly, Mayara e Renata, pela colaboração durante o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Equilíbrio Químico Aplicado - GPEQA pela convivência, em especial ao Carlos Eduardo, Cristiane Almeida e Isadora Mendes.

Às grandes amigas Ana Cláudia, Daniela, Deyse, Fernanda, Joyce, Juliana e Luciana, que sempre se fizeram presentes, apesar da distância.

A Luciana e Micheli Possobom, pela boa convivência, amizade, descontração e apoio.

Aos demais amigos que aqui faço questão de agradecer: Anna Isabel, Antonieta, Alessandra, Fátima, Nádia, Rebeca, Renata Alves e Valéria pelo incentivo, amizade e momentos de descontração inesquecíveis, impagáveis e insubstituíveis.

E na certeza de não conseguir agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, expresso minha eterna gratidão a você que com palavras de incentivo, orações, abraços, sorrisos ou um simples 'oi' suavizou os meus dias nesta longa caminhada até aqui. O meu muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO 1: PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS ORGANOCOMPÓSITOS HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO INTERCALADO COM SURFACTANTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE CATIONICO AZUL METILENO	6
RESUMO	6
1. INTRODUÇÃO	8
2. MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1. Materiais	11
2.2. Síntese e modificação da HT por surfactantes	11
2.3. Síntese do compósito e organocompósitos/óxido de ferro	12
2.4. Caracterização dos materiais preparados.....	12
2.5. Estudo de remoção do AM por HT-CO ₃ /Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe	13
2.6. Dessorção.....	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1. Caracterização dos materiais.....	16
3.2. Estudo da remoção do corante AM por HT-CO ₃ /Fe, HT-DS/Fe e HT- DSB/Fe	20
3.2.1. Efeito da dose do adsorvente	20
3.2.2. Efeito do tempo de contato	22
3.2.3. Efeito do pH	23
3.2.4. Estudos cinéticos	26
3.2.5. Isoterma de adsorção	32
3.2.6. Estudos termodinâmicos.....	37

3.3. Reciclagem dos adsorventes	39
4. CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
CAPÍTULO 2: HIDROTALCITA-TiO₂-ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO INTERCALADO COM SURFACTANTE ANIÔNICO DODECILSULFATO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	50
RESUMO	50
1. INTRODUÇÃO	52
2. MATERIAIS E MÉTODOS	56
2.1. Materiais	56
2.2. Preparação da HT/TiO ₂	56
2.3. Preparação de HT/TiO ₂ /Fe	57
2.4. Preparação de HT-DS/TiO ₂ /Fe	57
2.5. Caracterização dos catalisadores preparados	58
2.6. Testes de adsorção e fotocatalíticos.....	59
2.6.1. Testes de adsorção	59
2.6.2. Testes fotocatalíticos	60
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
3.1. Caracterização	62
3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	62
3.1.2. Espectroscopia Raman	63
3.1.3. Difração de Raio-X.....	66
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.1.5. Reflectância difusa.....	69
3.2. Adsorção e atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados.....	71
3.3. Análise dos materiais após reação	83
4. CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
PERSPECTIVAS FUTURAS	99

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1: Preparação e avaliação dos organocompósitos hidrotalcita-óxido de ferro magnético intercalado com surfactantes para remoção do corante catiônico azul metileno.

Fig. 1. Difratrograma de raios-X dos compósitos e organocompósitos: (A) HT-CO₃, (B) HT-CO₃/Fe, (C) HT-DS/Fe e (D) HT-DSB / Fe (Mh = maghemita).... 17

Fig. 2. Espectros de IV dos compósitos e organocompósitos: (A) HT-CO₃, (B) HT-CO₃/Fe, (C) HT-DS/Fe e (D) HT-DSB/Fe 19

Fig.3. Efeitos de diferentes fatores na adsorção do corante AM pelos compósitos HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe: (A) Dosagem dos adsorventes, (B) Efeito do tempo de contato e (C) Efeito do pH 21

Fig. 4. Ilustração esquemática estrutural da HT-CO₃/Fe e HT-DS/Fe ou HT-DSB/Fe. O grupo R representa -H e -C₆H₅ para DS e DSB, respectivamente..... 24

Fig. 5. Estrutura química do AM em função do pH..... 25

Fig. 6. Potencial zeta dos adsorventes em relação ao pH da solução 26

Fig. 7. Cinética de adsorção do AM pelos adsorventes HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe: (A) modelo pseudo-primeira ordem, (B) modelo pseudo-segunda ordem e (C) modelo de difusão intrapartícula 28

Fig. 8. Desempenho dos organocompósitos: (A) HT-DS/Fe e (B) HT-DSB/Fe por três ciclos de adsorção/dessorção do AM. (Concentração inicial AM: 200 mg/L e pH 9) 40

CAPÍTULO 2: Hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro magnético intercalado com surfactante aniônico dodecilsulfato na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno

Fig. 1. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos.....	61
Fig. 2. Espectro de IV: (A) HT-CO ₃ , (B) óxido de ferro, (C) nano-TiO ₂ , (D) HT/TiO ₂ /Fe ₃₄ e (E) HT-DS/TiO ₂ /Fe ₂₃	63
Fig. 3. Espectros Raman: (A) HT-CO ₃ , (B) HT-DS, (C) óxido de ferro, (D) TiO ₂ , (E) HT/TiO ₂ /Fe ₃₄ e (F) HT-DS/TiO ₂ /Fe ₂₃	65
Fig. 4. Padrões de difração de raio-X: (A) HT-CO ₃ , (B) óxido de ferro, (C)TiO ₂ , (D) HT/TiO ₂ /Fe ₃₄ e (E) HT-DS-TiO ₂ /Fe ₂₃	66
Fig. 5. Ilustração esquemática do catalisador HT-DS/TiO ₂ /Fe.....	67
Fig. 6. MEV dos catalisadores: (A) HT-CO ₃ (B) HT-TiO ₂ /Fe ₂₃ (C) HT-DS-TiO ₂ /Fe ₂₃	69
Fig. 7. Espectro de reflectância difusa UV-Visível: (A) HT-DS, (B) nano-TiO ₂ , (C) óxido de ferro e (D) HT-DS/TiO ₂ /Fe ₂₃	71
Fig. 8. Isoterma de adsorção de Langmuir para a remoção do AM por HT-DS/TiO ₂ /Fe.....	72
Fig. 9. Atividade fotocatalítica dos catalisadores de HT: (A) com diferentes quantidades de TiO ₂ , (B) com TiO ₂ e diferentes quantidades de óxido de ferro e (C) intercalados com o surfactante DS, com TiO ₂ e diferentes quantidades de óxido de ferro na remoção de AM. Concentração inicial do AM 24 mg/L; dosagem do catalisador 0,3 g/L; temperatura de reação 30 ± 2 °C	76

Fig. 10. (A) Comparação da atividade fotocatalítica dos catalisadores para a remoção do AM, (B) Variação no teor de Carbono Orgânico Total (COT) da solução durante a fotodegradação do AM, (C) Espectro de absorção UV-Visível para a degradação do AM usando o catalisador HT-DS-TiO₂/Fe₂₃, (D) Fotografia da solução de AM, antes e após a fotodegradação, e HT-DS-TiO₂/Fe₂₃ sendo atraído por um ímã 80

Fig. 11. Ciclos de reutilização do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ na fotodegradação do AM por sob irradiação. 1- Primeiro ciclo, 2- Segundo ciclo, 3- Terceiro ciclo e 4- Quarto ciclo. Concentração inicial do AM 24 mg/L; dosagem do catalisador 0,3 g/L; temperatura de reação 30 ± 2 °C83

Fig. 12. Espectro de IV dos materiais: (A) AM, (B) HT-DS/TiO₂/Fe₂₃, (C) HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ após a adsorção e (D) HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ após a fotodegradação.....85

Fig. 13. (A) Raio-X do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃, (B) após 2 h de irradiação UV-Visível e (C) após 8 h de irradiação..... 86

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 1: Preparação e avaliação dos organocompósitos hidrotalcita-óxido de ferro magnético intercalado com surfactantes para remoção do corante catiônico azul metileno.

Tabela 1. Composição metálica dos adsorventes (mmol), HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe and HT-DSB/Fe 20

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de adsorção do AM em HT-DS/Fe and HT-DSB/Fe 31

Tabela 3. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para adsorção do AM, concentrações 10-500 mg/L, em HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe com 2,5 g/L relação sólido/solução e pH 9 33

Tabela 4. Capacidade de adsorção (Q_{max} calculados a partir do modelo de Langmuir) do AM adsorvido por diversos adsorventes..... 36

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do AM em HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe..... 38

CAPÍTULO 2: Hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro magnético intercalado com surfactante aniônico dodecilsulfato na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção do AM por HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ 73

Tabela 2. Degradação do corante AM por diferentes catalisadores suportados com TiO₂ 82

RESUMO

MIRANDA, Liany Divina Lima, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Hidrotalcita-óxido de ferro e hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro magnéticos intercalados com surfactantes aniônicos: estudos de adsorção e fotodegradação do corante catiônico azul de metileno.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e Efraim Lázaro Reis.

Neste trabalho, a hidrotalcita foi intercalada por surfactantes aniônicos, dodecilsulfato (DS) e dodecilbenzenosulfonato (DSB), e combinado com as propriedades magnéticas do óxido de ferro produzindo os adsorventes magnéticos, inéditos, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. Esses foram utilizados na remoção do corante catiônico azul de metileno (AM), composto modelo, de solução aquosa e em seguida removido do meio por um simples processo magnético. A remoção do AM de soluções aquosas foi avaliada através de experimentos de adsorção pelo método da batelada. As capacidades de adsorção máximas, obtidas a partir dos modelos de Langmuir-Freundlich, pelos organocompósitos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe foram de 110,05 e 94,69 mg/g, respectivamente, para adsorção do AM. As capacidades de adsorção máximas mantiveram-se elevadas, mesmo após o terceiro ciclo de reutilização (83,47 e 62,54 mg/g para HT-DS/Fe HT-DSB/Fe). Estes resultados sugerem que ambos os materiais adsorventes, HT-DS/Fe HT-DSB/Fe, são eficientes para remover concentrações relativamente elevadas de corantes catiônicos a partir de soluções aquosas. Fotocatalisadores magnéticos inéditos, HT/TiO₂/Fe e HT-DS/TiO₂/Fe também foram sintetizados com sucesso nesse trabalho e utilizados na fotodegradação do corante AM. O desempenho fotocatalítico foi analisado sob irradiação UV-Visível (filtro de corte $\lambda > 300$ nm). Várias amostras de catalisadores foram preparadas com diferentes teores de titânio e ferro. O catalisador mais eficiente foi obtido com a relação molar óxido de ferro:TiO₂ de 2:3. Esse mostrou elevada atividade fotocatalítica com remoção de 96 % de cor e 61% do Carbono Orgânico Total (TOC) do AM, em um tempo de 120 min. A reutilização do catalisador mostrou ser viável e esse apresentou ser estável por pelo menos 4 ciclos fotocatalíticos consecutivos.

ABSTRACT

MIRANDA, Liany Divina Lima, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, december, 2014. **Hydrotalcite-iron oxide and hydrotalcite-TiO₂-iron oxide magnetics intercalated with anionic surfactants: adsorption studies and photodegradation of methylene blue cationic dye.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-advisers: Antônio Augusto Neves and Efraim Lázaro Reis.

In this work, hydrotalcite-iron oxide magnetic was intercalated with dodecylsulfate (DS) and dodecylbenzenesulfonate (DSB) anionic surfactants and properties combined with the magnetic properties of iron oxide to produce a magnetic adsorbent, unpublished, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. These were used for the removal of methylene blue cationic dye (AM), a model compound, in aqueous solution and then removed from the magnetic medium by a simple process. The removal of AM aqueous solutions was evaluated through experiments by the batch adsorption method. The maximum adsorption capacity obtained from the Langmuir model, the HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe organocompósitos were 94.69 and 110.05 mg/g, respectively, for adsorption of AM. The adsorption capacity remained high even after the third cycle of reuse (83.47 and 62.54 mg/g for HT-DS/Fe and HT-DSB/Fe). These results suggest that both adsorbent materials, HT-DS/Fe and HT-DSB/Fe, are efficient for removing relatively high concentrations of cationic dyes from aqueous solutions. Magnetic novel photocatalysts, HT/TiO₂/Fe and HT-DS/TiO₂/Fe were also successfully synthesized and used in this photodegradation of the dye AM. The photocatalytic performance was analyzed under UV-Visible irradiation (cutoff filter $\lambda > 300$ nm). Several samples of catalysts were prepared with different amounts of titanium and iron. The most efficient catalyst was obtained with the molar ratio of iron oxide: TiO₂ of 2:3. This showed high photocatalytic activity with the removal of 96 % of color and 61 % of Total Organic Carbon (TOC) of MB in a time of 120 min. The reuse of the catalyst, HT-DS/TiO₂/Fe was found to be viable and this showed to be stable for at least 4 consecutive photocatalytic cycles.

INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüentemente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo [1].

Tendo em vista a crescente necessidade em se tratar resíduos sólidos, líquidos e gasosos, de origem industrial, residencial ou laboratorial, é de suma importância o conhecimento sobre o assunto e a aplicação de métodos eficazes de tratamento de resíduos. Em grande parte dos efluentes líquidos, há a presença de corantes sintéticos, que trazem grandes malefícios à fauna e ao ambiente aquático. Dentre os mais utilizados, encontra-se o azul de metileno (AM), corante básico, geralmente usado para coloração de papel, tingimento de algodão, lã e produção de materiais como poliéster e nylon, dentre outras [2].

Vários métodos têm sido desenvolvidos para eliminar os poluentes orgânicos, tais como oxidação química [3], degradação microbiana [4], floculação [5], adsorção [6] e degradação fotocatalítica [7]. Dentre esses, os métodos de adsorção e degradação fotocatalítica tem sido considerado como técnicas promissoras.

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida (adsorbato) com uma fase sólida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter

seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente [8].

A degradação fotocatalítica consiste na irradiação, por luz visível ou ultravioleta, sobre um semicondutor inorgânico como o TiO_2 , que sofre processos de excitação eletrônica promovendo elétrons de sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Essas lacunas apresentam potenciais bastantes positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficientemente alto para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. O mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados. Portanto, neste processo de foto excitação eletrônica, o fotocatalisador torna-se um agente oxidante ou redutor muito eficiente [9] [10] [11] [12].

A grande vantagem do processo de adsorção é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente em outros processos. Caso a recuperação do corante e a reutilização do adsorvente não sejam de interesse ou inviável, a degradação fotocatalítica remove de maneira satisfatória e eficaz os contaminantes em água.

A associação de adsorventes e catalisadores à tecnologia magnética é uma solução promissora por facilitar a remoção dos materiais da solução

aquosa através da aplicação de um simples campo magnético, o que diminui, naturalmente, os custos e o tempo gastos na extração dos materiais [13] [14].

Pensando nessas possibilidades foram sintetizados, neste trabalho, adsorventes inéditos, organocompósitos magnéticos, hidrotalcita-óxido de ferro intercalado com surfactantes, que foram utilizados na adsorção do corante catiônico azul de metileno (AM) em elevadas concentrações. Em seguida, foram sintetizados os catalisadores, incorporando TiO_2 à hidrotalcita-óxido de ferro intercalada com surfactante, produzindo os catalisadores magnéticos também inéditos, hidrotalcita- TiO_2 -óxido de ferro intercalada com surfactante para aplicação em fotocatalise heterogênea na remoção do AM. Foi avaliado o sinergismo de efeito dos novos catalisadores combinando a adsorção e fotoatividade do TiO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.R.L. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, 27 (2004) 441–446.
- [2] S.K. Theydan, M.J. Ahmed, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97 (2012) 116–122. doi:10.1016/j.jaap.2012.05.008.
- [3] E. Ferrarese, G. Andreottola, I.A. Oprea. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 128–39.
- [4] A K. Haritash, C.P. Kaushik, Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 1–15.
- [5] V. Golob, A. Vinder, M. Simonic, Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67 (2005) 93–97.
- [6] A. Walcarius, L. Mercier, Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 4478-4511.
- [7] D.S. Tong, M. Liu, L. Li, C.X. Lin, W.H. Yu, Z.P. Xu, et al., Transformation of alunite residuals into layered double hydroxides and oxides for adsorption of acid red G dye. *Applied Clay Science*, Sci. 70 (2012) 1–7.
- [8] J. de O.M. Neto, Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa. (2010).
- [9] R.F.P. Nogueira, Wilson F. Jardim, A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, 2 (1998) 69–72.

- [10] Q. Gao, X. Wu, Y. Fan, X. Zhou. Low temperature fabrication of nanoflower arrays of rutile TiO_2 on mica particles with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*. 579 (2013) 322–329.
- [11] Y.C. Hsiao, T.F. Wu, Y.S. Wang, C.C. Hu, C. Huang. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase- TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 250–257.
- [12] S. Chala, K. Wetchakun, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO_4 photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 597 (2014) 129–135.
- [13] T.V. Toledo, C.R. Bellato, D.K. Pessoa, M.P.F. Fontes, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using the calcined magnetic composite hydrotalcite-iron oxide: kinetic and thermodynamic equilibrium studies. *Química Nova*, 36 (2013) 419–425.
- [14] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L. A. Minim. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 254 (2014) 88–97.

CAPÍTULO 1

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS ORGANOCOMPÓSITOS HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO INTERCALADO COM SURFACTANTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE CATIONICO AZUL METILENO

RESUMO

A adsorção de espécie orgânica cationica por hidrotalcita-óxido de ferro magnético modificado com surfactantes aniônicos dodecilsulfato (DS) e dodecilbenzenosulfonato (DSB) foi examinada usando o corante cationico azul de metileno (AM) como composto modelo, em soluções aquosas e comparado à capacidade de adsorção da hidrotalcita não modificada (HT). Os adsorventes magnéticos foram nomeados por HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe e apresentaram a vantagem de serem facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético. Estes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), difratometria de raio-X (DRX), potencial zeta e espectrometria de adsorção atômica. Avaliaram-se os efeito da dose dos adsorventes, tempo de contato, pH e as concentrações iniciais do corante. Em conformidade com os resultados obtidos, o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem descreveu adequadamente os processos de adsorção. As percentagem de remoção do AM pelos adsorventes, HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e

HT-DSB/Fe foram de 9, 91, e 82%, respectivamente, para a concentração inicial do corante AM de 150 mg/L. Variações de energia livre, durante a adsorção do AM foram de -25,88 e -27,40 kJ/mol para HT-DS/Fe e -26,36 e -27,80 kJ/mol para HT-DSB/Fe sugerindo a espontaneidade do processo de adsorção. O valor positivo de ΔH° sugere que a interação do corante AM adsorvido pelos organocompósitos, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, é um processo endotérmico. O modelo de Dubinin-Radushkevich indicou que o processo de adsorção do AM em ambos organocompósitos é, provavelmente, fisiossorção para.

Palavras-chave: Hidrotalcita intercalada com surfactantes; isoterma de adsorção; cinética; corante catiônico.

1. INTRODUÇÃO

A remoção eficiente de corantes orgânicos em água poluída sempre foi um assunto desafiador no campo da recuperação ambiental e controle da poluição. Entre as várias abordagens físicas e químicas, a técnica de adsorção é mais amplamente usada por ser de baixo custo, simples e eficaz para a remoção de corantes [1]. Vários tipos de materiais porosos como argilas aniônicas, têm recebido atenção como potenciais adsorventes. O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) [2].

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são hidróxidos de metais mistos que têm fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 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 consiste em camadas carregadas positivamente $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita $(\text{Mg}(\text{OH})_2)^{x+}$, e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água, $A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [2] [3].

A classe mais importante dos HDLs é a hidrotalcita (HT), que apresenta a fórmula geral $[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde x pode ter valor entre 0,17 e 0,33. Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos [2] [4].

Uma ampla variedade de ânions inorgânicos ou orgânicos podem ser intercalados no espaço interlamelar da HT. A propriedade hidrófila da superfície da HT pode ser modificada através da troca de ânions interlamelar inorgânicos por ânions orgânicos como os tensoativos aniônicos (originando os organocompósitos) [3] [5]. Quando surfactantes aniônicos como dodecilsulfato (DS) e dodecilbenzenosulfonato (DSB) são intercalados na HT, o espaço entre as camadas dessa aumenta e ocorre a alteração das propriedades superficiais na intercamada, de hidrofílica para hidrofóbica. A natureza hidrofóbica e acessibilidade da região interlamelar dos organocompósitos tornam esses materiais candidatos promissores para a adsorção de poluentes orgânicos não iônicos [6] [7] [8] [9]. No entanto, a remoção de espécies orgânicas catiônicas, por HT, a partir de soluções aquosas é pouco relatada na literatura [3].

A tecnologia magnética é uma solução promissora devido à facilidade de remoção do adsorvente/adsorvido da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, o que diminui naturalmente os custos e o tempo gastos na extração do material absorvedor [10].

A combinação de óxido de ferro e o compósito HT, foi desenvolvido recentemente para melhorar a separação da HT em solução aquosa [2] [10] [11] [12]. A HT intercalada pelos surfactantes aniônicos, DS e DSB, e acrescido de propriedades magnéticas foram nomeados por HT-DS/Fe e HT-HDB/Fe, respectivamente, e a hidrotalcita magnética por HT-CO₃/Fe. Vários materiais adsorventes magnéticos têm sido relatados na literatura no estudo da adsorção do corante AM [13] [14] [15]. Porém, os adsorventes sintetizados neste trabalho, HTs-óxido de ferro modificados, não foram relatados na

literatura para a adsorção de águas contaminadas por espécies orgânicas catiônicas.

Portanto, sendo a remoção de espécies orgânicas catiônicas, por HT, pouco relatada na literatura e associado às propriedades magnéticas dos organocompósitos, os objetivos deste estudo foram (1) sintetizar os dois organocompósitos, com surfactantes dodecilsulfato (DS) e dodecilbenzenosulfonato (DSB), intercalados na HT, acrescidos de propriedades magnéticas, (2) propor possível mecanismo de interação entre surfactantes e HT e (3) avaliar o desempenho da adsorção dos materiais preparados, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, quanto à capacidade para remover o corante catiônico AM de água em comparação com a capacidade de adsorção da HT-CO₃/Fe.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Ambos os nitratos de metais, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o hidróxido de sódio, carbonato de sódio, dodecilsulfato de sódio (DS) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (DSB), cloreto de ferro III hexahidratado e sulfato ferroso heptahidratado utilizados, foram obtidos da Sigma-Aldrich. O corante azul de metileno foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro- Brasil). Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico e de elevada pureza produzidos de água deionizada com um sistema Milli-Q ® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2. Síntese e modificação da HT por surfactantes

Os organocompósitos, HT-DS e HT-DSB, obtidos pelo método de coprecipitação em atmosfera de N_2 . A solução aquosa (100 mL) contendo 0,06 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,02 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (razão $\text{Mg}/\text{Al} = 3$) foi adicionada, gota a gota, a uma solução alcalina (500 mL) contendo 0,16 mol de NaOH, 0,05 mol de dodecilsulfato de sódio ou 0,15 mol de dodecilbenzenosulfonato. As suspensões assim obtidas foram tratadas hidrotêrmicamente a 80 °C durante 24 h, e o precipitado lavado com água destilada e seco a 60 °C. As amostras foram nomeadas por HT-DS e HT-DSB.

Para fins de comparação, preparou-se a hidrotalcita, HT- CO_3 , pelo método de coprecipitação em pH variável, conforme descrito na literatura [8] [9].

2.3. Síntese do compósito e organocompósitos/óxido de ferro

Os produtos, HT-CO₃, HT-DS e HT-DSB foram combinados com propriedades do óxido de ferro para produzir os adsorventes magnéticos HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, respectivamente. Na síntese do compósito magnético HT-CO₃/Fe ajustou-se a quantidade da hidrotalcita obtida a uma relação em massa de HT-CO₃:óxido de ferro de 1:0,3. Assim, preparou-se 400 mL de uma suspensão de HT-CO₃, com FeCl₃.6H₂O e FeSO₄.7H₂O nas proporções de 0,50; 0,10 e 0,25 mol, respectivamente. A suspensão foi aquecida a 70 °C e a precipitação do óxido de ferro foi obtida pela adição de 30 mL de 0,15 mol de NaOH. O material obtido (HT-CO₃/Fe) foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 70 °C por 18 h. Após a preparação, HT-CO₃/Fe apresentou propriedades magnéticas quando testada com um ímã de 0,3 T, sendo que todo material foi atraído pelo ímã [2]. Analogamente foram preparados os organocompósitos, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, sendo esses inéditos na literatura.

2.4. Caracterização dos materiais preparados

As análises por espectroscopia no infravermelho 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. As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe, radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de 3-70° (2 θ). Para a determinação do teor de magnésio, alumínio e ferro no compósito e organocompósitos magnéticos foram adicionados 12 mL de água

régia, (1V) HNO_3 : (3V) HCl , a amostras de 0,100 g de cada um dos materiais, HT- CO_3/Fe , HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. Posteriormente, as amostras foram submetidas à digestão em forno de microondas industrial (Milestone) em duas etapas de aquecimento, sendo a primeira delas com uma rampa de aquecimento de 10 minutos até 220 °C e concentrou-se a segunda fase, à mesma temperatura, durante 20 minutos. Em ambas as etapas, a potência fixada foi de 1000 watts. Em seguida, as amostras digeridas foram diluídas e a concentração dos metais determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica. O potencial zeta dos adsorventes foram medidos com o instrumento Zetasizer Nano ZS em valores de pH entre 4 e 10.

2.5. Estudo de remoção do AM por HT- CO_3/Fe , HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe

Avaliou-se o efeito da dose dos adsorventes, HT- CO_3/Fe , HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, sobre a capacidade de adsorção do AM ao variar a quantidade de massas dos adsorventes de 10 a 100 mg em uma solução de 20 mL do AM. A fim de estudar o efeito do pH inicial na remoção do corante AM, utilizou-se a dosagem ótima dos adsorventes e o pH de cada suspensão foi ajustado para valores entre 4 e 10, com soluções de HCl e/ou NaOH . Os frascos contendo os adsorventes e soluções de AM permaneceram em agitação por 24 horas. Também estudou-se o efeito do tempo de contato no processo de adsorção utilizando dosagem ótima dos adsorventes. Alíquotas do sobrenadante foram retiradas em diferentes períodos de tempo (5-300 minutos). Em todos os estudos utilizou-se soluções de AM na concentração de 150 mg/L. Manteve-se os sistemas sob agitação constante a 25 °C.

A investigação das características cinéticas do processo de adsorção também foi realizada a 25 °C. Os adsorventes e soluções de AM de diferentes concentrações (50-300 mg/L) foram agitados e alíquotas do sobrenadante retiradas em diferentes períodos de tempo (5-300 minutos). Para os estudos das isothermas de equilíbrio, as amostras de HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe foram mantidas em contato com soluções do corante AM em diferentes concentrações (10-500 mg/L) por 24 h em banho termostaticado. A fim de avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção as isothermas foram realizadas a 25, 30 e 35 °C. As dosagens do HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe e o valor do pH das suspensões foram ajustados para o ótimo de adsorção.

Em todos os estudos, alíquotas foram retiradas dos frascos e devidamente diluídas em balões volumétricos. Os ensaios foram realizados em duplicatas e as concentrações do AM no sobrenadante foram determinadas por espectrofotometria no UV-Visível a 665 nm, através da curva de calibração previamente preparada do AM, no intervalo de concentrações de 0,5-20 mg/L.

A quantidade adsorvida de AM por HT-CO₃, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe foi calculada pela diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os testes de adsorção, através da equação:

$$S (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde, S é a adsorção do AM em percentagem; C_i é a concentração inicial do AM na solução (mg/L) e C_f é a concentração final ou de equilíbrio do AM no filtrado (mg/L).

2.6. Dessorção

O processo de dessorção dos adsorventes, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, para a adsorção de AM foram estudados durante três ciclos consecutivos. Em cada ciclo, 2,5 g/L dos adsorventes foram adicionados a 200 mg/L de solução de AM e agitou-se em banho termostatizado, durante 2 h. Em seguida, os adsorventes/adsorvidos foram separados da solução de corante e adicionou-se 5 mL de etanol e deixou-se em agitação durante 2 h. Os adsorventes foram separados da solução por magnetização e a quantidade de corante dessorvido foi examinada utilizando espectrofotometria UV-Visível em 665 nm. Depois de cada ciclo de dessorção, os adsorventes foram lavados com água deionizada para recondicionar e neutralizar o adsorvente para o próximo ciclo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos materiais

O espectro obtido para o padrão de difração de raio-X do compósito HT-CO₃ é apresentado na Fig. 1(A). HT-CO₃ mostra picos (distância interplanar (d) e índices de Miller correspondentes (hkl)) a 7,6 Å d(003); 3,80 Å d(006); 2,57 Å d(012); 2,29 Å d(015) e 1,95 Å d(018), que são semelhantes aos padrões cristalográficos descritos na literatura [3] [16] [17]. Ao comparar os difratogramas da hidrotalcita (HT-CO₃) e da hidrotalcita-óxido de ferro (HT-CO₃/Fe) observa-se, pela Fig. 1(A e B), respectivamente, que não houve alteração estrutural da HT-CO₃ devido à incorporação do óxido de ferro, pois os picos são independentes e não sofrem modificações, indicando que ocorreu apenas a deposição do óxido de ferro em sua superfície, assim como relatado na literatura [16]. As distâncias interplanares e os índices de Miller correspondentes atribuídos em 4,82 (111); 2,95 (220); 2,51 (311); 2,09 (400), 1,60 (511); 1,71(422); e 1,47 (440) Å (Fig.1B) são característicos da maghemita conforme banco de dados JCPDF [18]. A maghemita, presente na superfície do adsorvente sintetizado conferiu a ele as propriedades magnéticas [16]. Analogamente ocorreu a deposição do óxido de ferro na superfície do HT-DS e HT-DSB originando os organocompósitos magnéticos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe.

Observou-se pelos valores obtidos para os padrões de difração para a HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe a partir da análise dos difratogramas, Fig. 1(C e D), que ocorreu deslocamento do pico d(003) cujo valor de 2θ e distância interplanar são, respectivamente, 3,86 e 26,55 Å para HT-DS/Fe e 3,52 e 29,40 Å para HT-DSB/Fe, indicando a intercalação dos ânions orgânicos

dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato, respectivamente, entre as lamelas da hidrotalcita, semelhantes aos padrões cristalográficos relatado na literatura [19] [20] [21]. As propriedades magnéticas dos materiais sintetizados representam grande vantagem porque permitem que os adsorventes sejam facilmente removido da solução aquosa, após adsorção dos adsorventes/adsorvidos, por um simples processo magnético.

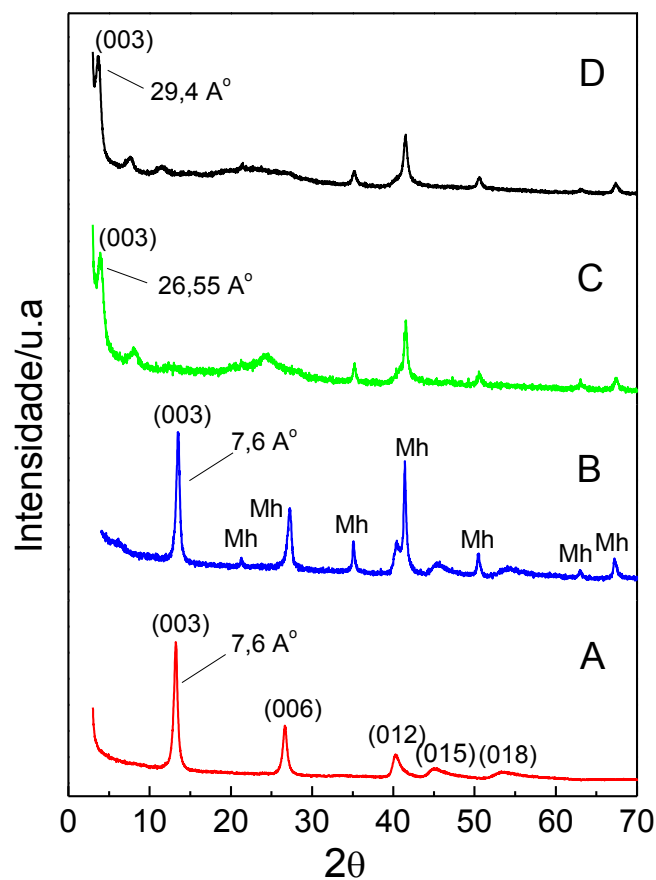


Fig. 1. Difratoograma de raios-X dos compósitos e organocompósitos: (A) HT- CO_3 , (B) HT- CO_3/Fe , (C) HT-DS/Fe e (D) HT-DSB/Fe (Mh = maghemita).

Os espectros obtidos no IV para o HT-CO₃, Fig. 2(A), mostram bandas de absorção característica, em particular uma banda larga em 3394 cm⁻¹, devido ao estiramento das ligações das moléculas de água interlamelares (ν O-H). A banda de deformação angular das moléculas de água interlamelares (δ O-H) aparece em 1636 cm⁻¹. A intensidade dessas duas bandas depende do tipo do ânion e da quantidade de moléculas de água intercalada nas lamelas de HT-CO₃ [12] [20]. A banda de absorção forte em 1359 cm⁻¹ pode ser atribuído à vibração das espécies carbonato. As bandas no intervalo de 500-700 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações metal-oxigênio, Al-O e Mg-O [16].

Para o compósito HT-CO₃/Fe, observou-se, um deslocamento das bandas, que pode ser atribuído a uma perturbação do ânion carbonato com o óxido de ferro, cuja ligação Fe-O se manifesta na banda evidenciada em torno de 602 cm⁻¹ [16]. No entanto, a semelhança observada para ambos os espectros de infravermelho mostram que a incorporação do óxido de ferro não alterou significativamente a estrutura da hidrotalcita de partida. O mesmo foi observado para os organocompósitos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe.

A modificação de HT-CO₃ pela intercalação dos tensoativos DS e DSB no espaço interlamelar é evidenciada pelos espectros de IV, Fig. 2(C e D). A presença de íons de dodecilsulfato no espaço interlamelar é evidenciado pelo tripleto em 2958, 2914 e 2831 cm⁻¹, característico de bandas de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH₃ e CH₂. A banda de estiramento de ligação sulfato S=O em 1210 cm⁻¹ (ν_s S=O) e 1057 cm⁻¹ (ν_{ass} S=O) são também visíveis [3] [20].

Para o organocompósito HT-DSB/Fe além das bandas de vibração da hidroxila da hidrotalcita e as bandas dos estiramentos C-H observada no espectro de HT-DS/Fe, o espectro HT-DSB/Fe mostram as bandas de estiramento (ν C=C) do anel aromático (benzeno) em 1611, 1490 e 1461 cm^{-1} e as deformação angulares no plano (δ =C-H) em 1129 e 1013 cm^{-1} [7] [20].

Um pico de fraca intensidade (Fig. 2C) em torno de 1.355 cm^{-1} devido ao estiramento do grupo CO_3^{2-} e a ausência desse (Fig. 2D) evidência a intercalação de surfactantes no espaço interlamelar. Os espectros IV da Fig. 2 são semelhantes aos relatados na literatura para materiais semelhantes [3] [7] [16] [20] [21].

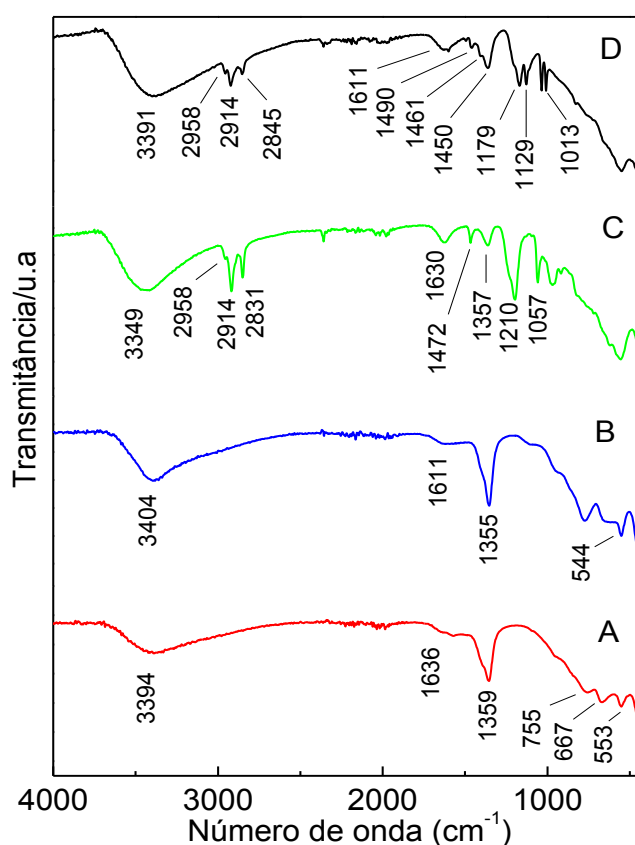


Fig. 2. Espectros de IV dos compósitos e organocompósitos: (A) HT- CO_3 , (B) HT- CO_3 /Fe, (C) HT-DS/Fe e (D) HT-DSB/Fe.

A Tabela 1 resume algumas informações elementares dos adsorventes, HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. A proporção molar Mg:Al de 2,81:1; 2,93:1 e 3,02:1, respectivamente, se aproxima da proporção das soluções precursoras de 3:1.

Tabela 1. Composição metálica dos adsorventes (mmol), HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe and HT-DSB/Fe.

Adsorventes	Mg	Al	Fe	Mg:Al
HT-CO ₃ /Fe	6,52	2,32	1,85	2,81:1
HT-DS/Fe	6,25	2,13	1,83	2,93:1
HT-DSB/Fe	6,31	2,09	2,01	3,02:1

3.2. Estudo da remoção do corante AM por HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe

3.2.1. Efeito da dose do adsorvente

A Fig. 3(A) mostra o efeito da dosagem do adsorvente sobre a percentagem de remoção do corante AM adsorvido por HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe a 150 mg/L. O aumento inicial da percentagem de remoção, com o aumento da dose dos adsorventes modificados, sugere ser devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção dos adsorventes. No entanto, para valores de massa acima de 50 mg (dose 2,5 g/L), com o aumento da dose dos adsorventes, ocorrem pequenas mudanças na percentagem de remoção.

Observa-se que a dosagem praticamente não altera a porcentagem de remoção do AM por HT-CO₃/Fe.

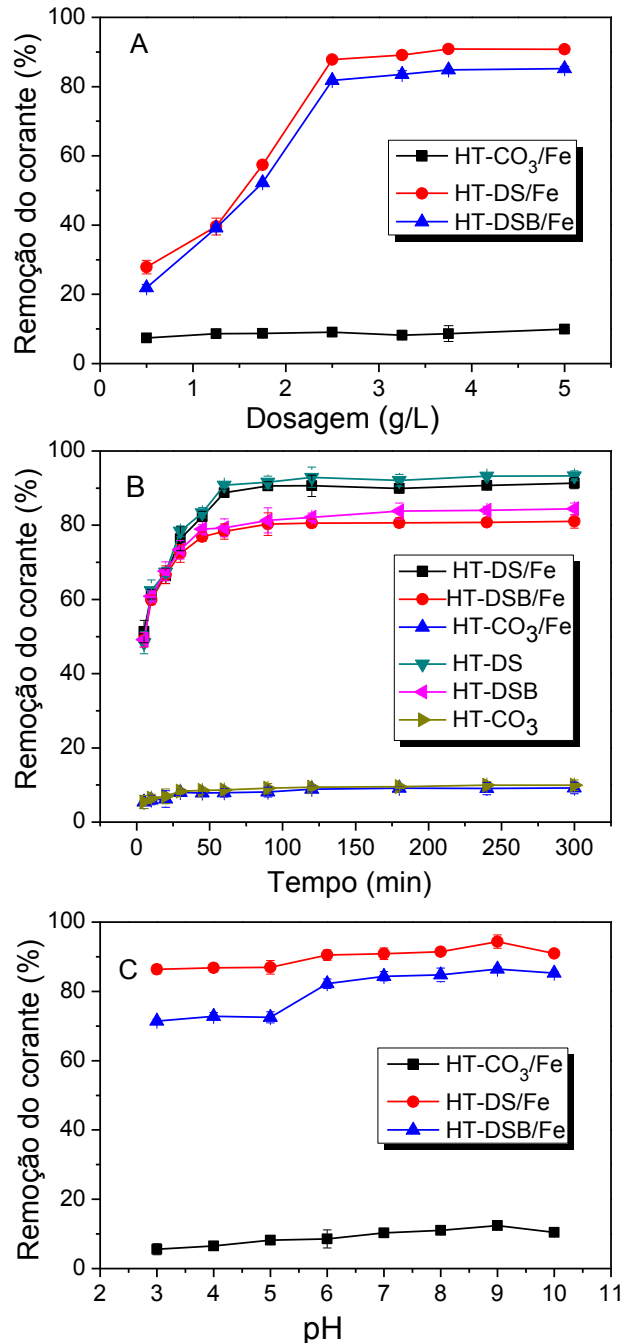


Fig. 3. Efeitos de diferentes fatores na adsorção do corante AM pelos compósitos HT-CO₃/Fe, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe: (A) Dosagem dos adsorventes, (B) Efeito do tempo de contato e (C) Efeito do pH.

3.2.2. Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato na remoção de AM pelos adsorventes é mostrado na Fig. 3(B). A intercalação dos surfactantes proporcionou um aumento na percentagem de remoção do corante AM da solução aquosa quando comparado com o compósito HT não modificada. A adsorção foi inicialmente rápida e atingiu equilíbrio em aproximadamente 70 minutos para ambos os organocompósitos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, o que indica elevada afinidade entre as moléculas de AM e os adsorventes. A baixa taxa de adsorção do AM pelo compósito HT praticamente manteve-se constante durante todo o período de tempo estudado, o que pode ser atribuído a pequena afinidade/interação entre as moléculas do corante e dos adsorventes.

As percentagens de remoção do AM por HT-DS e HT-DSB foram 93 % e 84 %, respectivamente, para a concentração de corante de 150 mg/L. Para a hidrotalcita não modificada, HT-CO₃, a percentagem de remoção foi de aproximadamente 10 %. Após a deposição do óxido de ferro sobre os adsorventes as percentagens de remoção foram de 91, 82 e 9 % para o HT-DS/Fe, HT-DSB/Fe e HT-CO₃/Fe, respectivamente. Se comparamos as percentagens de remoção dos adsorventes magnéticos e os não magnéticos, observa-se que praticamente não houve alteração nas percentagens de remoção. No entanto, os adsorventes magnéticos possuem a vantagem de serem facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, reduzindo os custos e o tempo gasto na extração do material adsorvedor.

3.2.3. Efeito do pH

As três principais forças de interações entre surfactantes e a superfície da HT são ilustradas na Fig. 4. O primeiro tipo são as forças eletrostáticas (Tipo I) entre cargas positivas, da superfície da HT, e cargas negativas do grupo aniônico sulfato. Em seguida, interação do tipo ligação de hidrogênio (Tipo II) entre o oxigênio do grupo sulfato e o hidrogênio da hidroxila da superfície da HT, o que é combinado com interações hidrofóbicas entre os grupos CH₂ dos surfactantes, DS ou DSB, (Tipo III) [22].

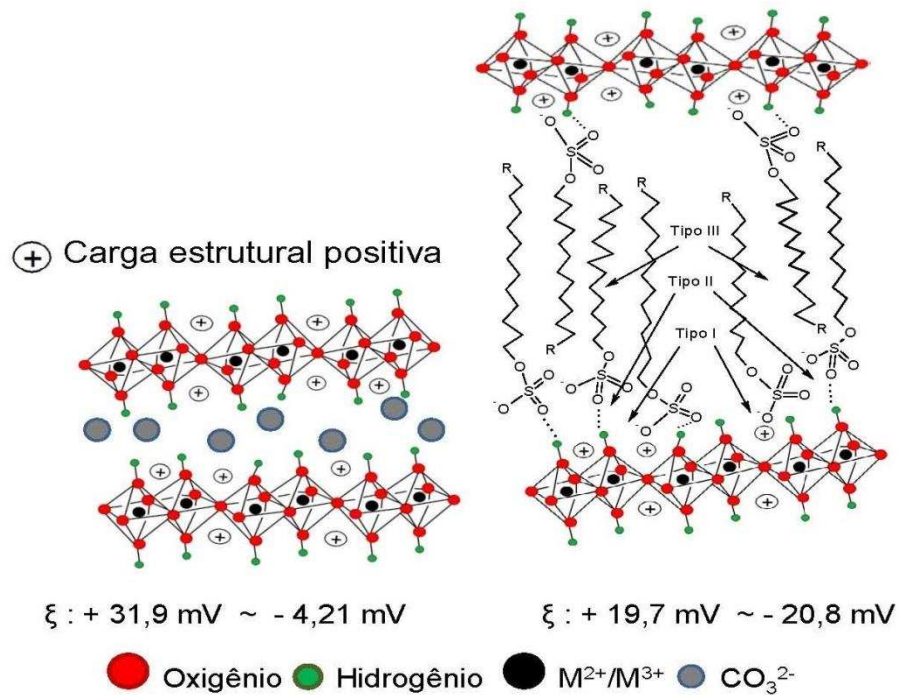


Fig. 4. Ilustração esquemática estrutural da HT-CO₃/Fe e HT-DS/Fe ou HT-DSB/Fe. O grupo R representa -H e -C₆H₅ para DS e DSB, respectivamente.

O valor de pH da solução é um parâmetro importante para o controle do processo de adsorção, pois pode afetar a adsorção de corante através da alteração da carga superficial dos adsorventes e o comportamento de

ionização dos adsorventes e corante [23]. O efeito do pH na remoção do AM foi estudada com concentrações do corante de 150 mg/L, à 25 °C e a valores de pH entre 3 e 10, Fig. 3(C). Em meio mais ácido ($\text{pH} < \text{pKa}$) há predomínio de espécies do corante na forma iônica, dissociada - AM^+ , Fig. 5(A). Em meio mais básico, ($\text{pH} > \text{pKa}$), há predomínio de espécies do corante na forma não-iônica, Fig. 5(B) [24].

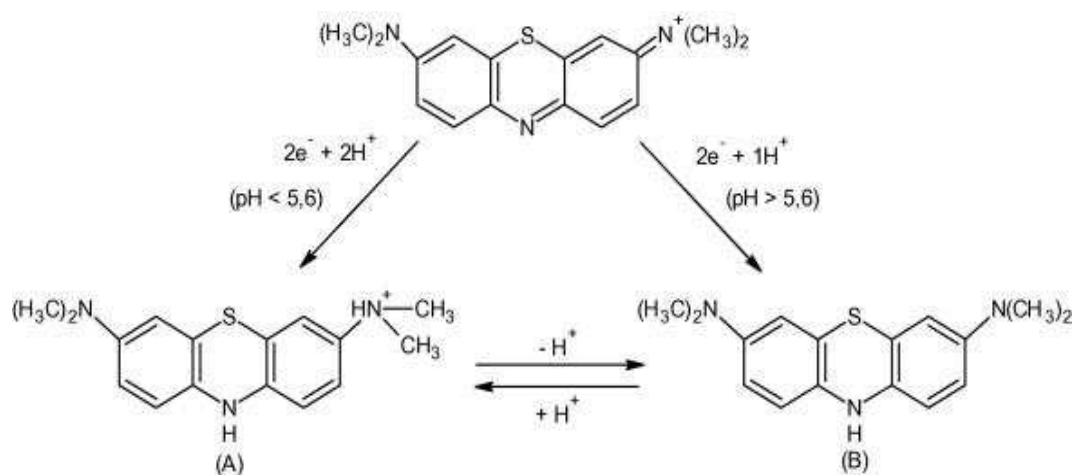


Fig. 5. Estrutura química do AM em função do pH.

A magnitude da carga superficial pode ser medida pela mobilidade eletroforética das partículas em suspensão e, portanto, pelo potencial zeta. O comportamento eletrocinético dos adsorventes foram estudados variando-se o pH. Aumentando do valor do pH da suspensão dos adsorventes altera o potencial zeta, devido a neutralização da carga superficial dos adsorventes. A Fig. 6 mostra a variação do potencial zeta da suspensão dos adsorventes com o pH. Com aumento do pH, portanto da basicidade do meio, as partículas tendem a adquirir mais cargas negativas logo, valores de potenciais zeta mais negativos [25]. Os valores do potencial zeta encontrados para os adsorventes não magnéticos são semelhantes aos relatados na literatura [22] [25] [26].

A maghemita, responsável pelas características magnéticas dos adsorventes magnéticos possui ponto de carga zero em torno de 5,7. Para valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície da maghemita é carregada positivamente e para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ carregada negativamente [27]. Esse comportamento está em conformidade com o efeito do pH para os adsorventes, ou seja, existe uma redução do potencial zeta com o aumento do valor do pH. Portanto, para todos adsorventes, ocorre uma pequena diminuição do potencial zeta após a incorporação da propriedade magnética.

A fim de evidenciar o tipo de interação, eletrostática ou hidrofóbica, que atua no processo de adsorção do AM pelos adsorventes, foi feito o estudo do potencial zeta em função do pH. Da Fig. 6 observou-se que com a variação do pH houve alteração das cargas superficiais dos adsorventes, porém as variações de cargas ocorridas praticamente não influenciaram a percentagem de remoção do AM pelos adsorventes (Fig. 3), o que indica que não ocorre predominância de interação eletrostática entre o AM e os adsorventes.

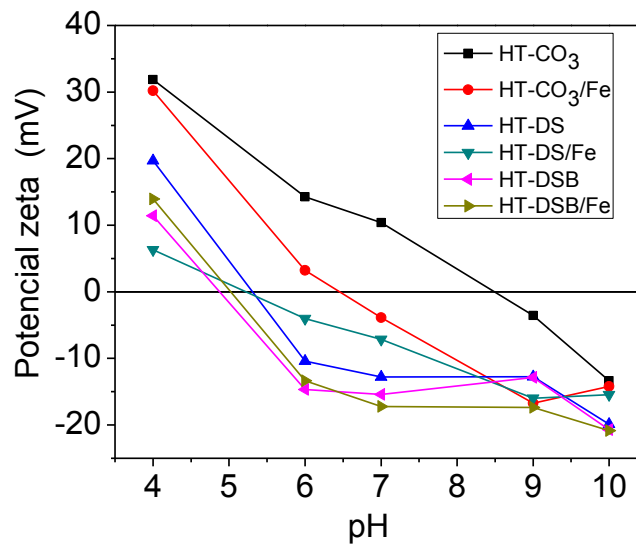


Fig. 6. Potencial zeta dos adsorventes em relação ao pH da solução.

A HT-óxido ferro modificada com os surfactantes aniônicos, DS e DSB, proporcionam interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas dos surfactantes e do corante (Fig. 4), o que explica as elevadas percentagens de remoção do corante AM [5]. Portanto, a hidrofobicidade é responsável pelas excelentes adsorções adquiridas pelos organocompósitos, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. As adsorções máximas para AM foram de 110,05 e 94,69 mg/g para HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, respectivamente, em pH 9 e a 35 °C. A menor percentagem de remoção do HT-DSB/Fe ao compararmos ao HT-DS/Fe pode ser justificada pelo provável impedimento estérico do anel benzeno.

3.2.4. Estudos cinéticos

Os modelos cinéticos utilizados neste trabalho foram: pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e difusão

intrapartícula de Weber e Morris. O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren têm sido largamente utilizado e representado pela Eq. (2) para a sorção de sólido-líquido de sistemas [3]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2)$$

Onde q_t e q_e (mg/g) são as quantidades de AM adsorvidas por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem.

A Eq. (2) apresenta uma relação linear entre $\log(q_e - q_t)$ e t . A representação gráfica, Fig. 7(A), e os cálculos de regressão linear, permitem obter os valores de K_1 e q_e , declividade e intercessão, respectivamente.

Os valores calculados a partir do modelo cinético pseudo-primeira ordem resultaram em valores de coeficiente de determinação $R^2 > 0,843$ e $0,862$ para a HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, respectivamente. E, grandes diferenças entre os valores experimentais e calculados das capacidades de equilíbrio de adsorção são observado (Tabela 2), portanto o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não descreve adequadamente os processos de adsorção para os organocompósitos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe.

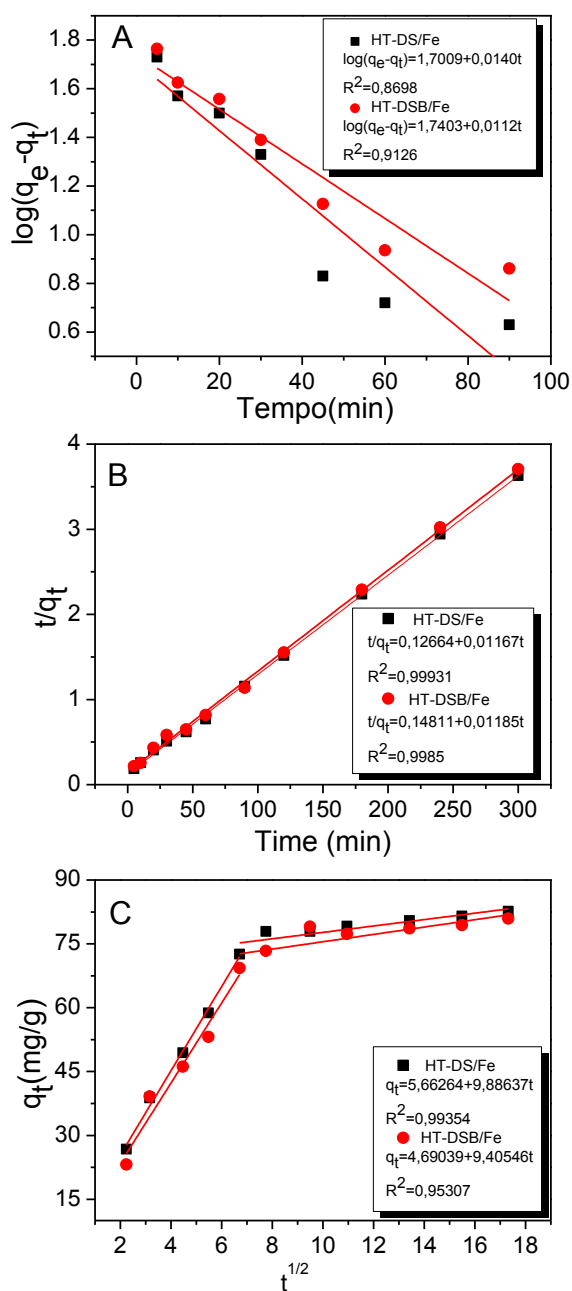


Fig. 7. Cinética de adsorção do AM pelos adsorventes HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe: (A) modelo pseudo-primeira ordem, (B) modelo pseudo-segunda ordem e (C) modelo de difusão intrapartícula.

O modelo linearizado de pseudo-segunda ordem é representado pela Eq. (3) onde, K_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem (g/mg min):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (3)$$

Plotando-se t/q_t versus t , os coeficientes angular e linear permitem obter a constante de pseudo-segunda ordem (K_2) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), respectivamente [16] [28].

Perfeita correlação é observada entre os dados experimentais e do modelo cinético pseudo-segunda ordem, com valores de coeficientes de correlação superiores a 0,99 para ambos adsorventes. Os valores da constante de velocidade de adsorção de segunda ordem, K_2 , são da mesma ordem de grandeza que os relatados na literatura [28]. Além disso, para os dois organocompósitos, as diferenças entre os valores experimentais e calculados da capacidade de adsorção de equilíbrio ($q_e(\text{exp})$ e $q_e(\text{cal})$), respectivamente, foram inferiores a 8% (Tabela 2). Assim, o pseudo-segunda ordem é o modelo mais satisfatório para descrever os dados cinéticos para adsorção do AM em ambos os organocompósitos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe.

O modelo pseudo-segunda ordem também é apresentado como o melhor modelo para descrever a adsorção do corante catiônico AM por outros adsorventes, como resíduos de abacaxi [29], haste de algodão [30], borra de café [31] e zeólita natural [32].

A Eq. (4) mostra a expressão matemática usada para estudar o modelo de difusão intrapartícula [16] [28]:

$$q_t = K_i t^{-0.5} + C \quad (4)$$

Onde K_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg/g min}^{0.5}$) e C é a constante de adsorção que representa o coeficiente linear quando se plota o gráfico q_t versus $t^{-0.5}$.

Fig. 7(C) mostra que o gráfico de q_t em função de $t^{-0.5}$ têm uma característica multilinear, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em duas fases. A primeira fase de maior declive é a adsorção de superfície externa ou fase instantânea de adsorção. A segunda fase é a fase de adsorção gradual, na qual a difusão é intrapartícula. No entanto, a fim de dizer que a difusão intrapartícula é o passo que controla a velocidade, o gráfico de q_t contra $t^{-0.5}$ deve ser linear e passar pela origem. Como pode ser observada a partir da Fig. 7(C), a reta não passa pela origem e este desvio de origem ou perto da saturação pode ser devido à diferença na taxa de transferência de massa nas fases inicial e final da adsorção. A partir destes resultados, pode-se concluir que a difusão intrapartícula não é o mecanismo dominante para a adsorção do AM em solução aquosa pelos adsorventes preparados [33] [34].

Os resultados da aplicação destes modelos aos dados cinéticos da adsorção de AM por HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de adsorção do AM em HT-DS/Fe and HT-DSB/Fe.

Adsorventes	Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula	
	C_i mg/L	$q_e(\text{exp})$ mg/g	$q_e(\text{cal})$ mg/g	K_1 min^{-1}	R^2	$q_e(\text{cal})$ mg/g	K_2 g/mg min	R^2	K_i g/mg $\text{min}^{0,5}$	R^2
HT-DS/Fe	50	19,76	12,73	0,0552	0,843	20,30	$9,27 \times 10^{-3}$	0,999	3,61	0,994
	75	29,47	23,50	0,0701	0,901	30,16	$7,80 \times 10^{-3}$	0,999	4,64	0,961
	100	39,42	26,90	0,0543	0,856	40,80	$3,42 \times 10^{-3}$	0,998	8,31	0,965
	200	72,51	44,30	0,0457	0,958	74,57	$2,52 \times 10^{-3}$	0,999	5,28	0,982
	300	79,17	51,15	0,0324	0,870	85,69	$1,08 \times 10^{-3}$	0,999	9,80	0,993
HT-DSB/Fe	50	19,56	15,69	0,0534	0,975	20,02	$8,18 \times 10^{-3}$	0,998	3,59	0,991
	75	29,21	18,08	0,0578	0,862	30,32	$5,27 \times 10^{-3}$	0,999	5,26	0,942
	100	38,85	35,12	0,0585	0,954	40,65	$2,83 \times 10^{-3}$	0,996	8,81	0,981
	200	64,44	31,79	0,0522	0,965	65,66	$5,20 \times 10^{-3}$	0,999	4,53	0,960
	300	77,35	54,99	0,0259	0,913	84,39	$9,50 \times 10^{-4}$	0,998	9,40	0,953

3.2.5. Isoterma de adsorção

Equilíbrio de adsorção de AM foram explorados usando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

A forma linearizada da equação de Langmuir é dada pela Eq. (5) [23]:

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

Onde q_{\max} (mg/g) e K_L (L/mg) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do AM adsorvido (mg/g) e C_e a concentração de equilíbrio, em mg/L.

O gráfico experimental foi obtido plotando C_e/q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{\max} e K_L) foram obtidos por regressão linear e mostrados na Tabela 3.

A forma linearizada da equação de Freundlich é dada pela Eq. (6) [23]:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

Onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg/g) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

O gráfico experimental foi obtido plotando $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ e os valores das constantes de Freundlich (K_F e $1/n$) foram obtidas pelo método da regressão linear, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para adsorção do AM, concentrações 10-500 mg/L, em HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe com 2,5 g/L relação sólido/solução e pH 9.

Adsorventes	Temp. (°C)	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich			Constantes de Dubinin-Radushkevich		
		Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	k_F	1/n	R^2	q_D	E(kJ/mol)	R^2
HT-DS/Fe	25	104,29	0,0640	0,993	17,93	0,324	0,925	87,68	0,194	0,916
	30	106,17	0,0686	0,994	18,46	0,331	0,930	91,63	0,211	0,918
	35	110,05	0,0770	0,990	19,60	0,329	0,933	93,48	0,301	0,919
HT-DSB/Fe	25	88,96	0,0711	0,990	16,36	0,312	0,900	75,05	0,249	0,895
	30	94,69	0,0821	0,994	18,94	0,293	0,892	76,51	0,357	0,895
	35	93,17	0,0977	0,983	19,74	0,292	0,878	77,33	0,451	0,890

A Tabela 3 mostra os valores dos coeficientes de correlação e os parâmetros de cada isoterma de adsorção do corante AM para HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. A partir destes dados, foi possível concluir que o modelo de Langmuir melhor se ajusta aos dados experimentais para ambos materiais adsorventes e o corante AM, porque este modelo apresenta um valor de R^2 mais próximo da unidade do que o modelo de Freundlich. De acordo com o modelo de Langmuir, quando uma molécula é adsorvida num determinado local do adsorvente, este local torna-se indisponível para outras moléculas. Assim, ocorre a saturação dos sítios e uma monocamada de moléculas do corante é formada [23]. Os valores de monocamada ($Q_{máx}$) encontrados para os adsorventes foram 110,05 e 94,69 mg/g para HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, respectivamente, para a adsorção do corante AM em pH 9. As capacidades máximas de adsorção destes adsorventes apresentaram um desempenho satisfatório para remoção do AM ao compararmos a outros adsorventes (Tabela 4).

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) também foi testado na sua forma linearizada:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \epsilon^2 \quad (7)$$

Onde β ((mol/kJ)²) é uma constante relacionada à energia de adsorção; ϵ é o potencial de sorção Polanyi e E (kJ/mol) a energia de sorção. O valor de ϵ e E podem ser obtidos pelas seguintes equações:

$$\epsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (8)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (9)$$

Onde, R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J/mol K}$) e T é a temperatura (K).

Se o valor de E situa-se entre $8-16 \text{ kJ/mol}$, a sorção é designada por mecanismo de permuta iônica. Se o valor de E é menor do que 8 kJ/mol , a adsorção é física [35] [36]. Como mostrado na Tabela 3, as magnitudes de E são inferiores a 8 kJ/mol para todos os valores de temperatura estudados, o que sugere que o processo de adsorção dominante seja mecanismo físico.

Tabela 4. Capacidade de adsorção (Q_{\max} calculados a partir do modelo de Langmuir) do AM adsorvido por diversos adsorventes.

Adsorventes	Condições experimental				Ref.
	Dosagem (g/L)	Temp. da solução de AM (°C)	Concen. da solução de AM (mg/L)	Q_{\max} (mg/g)	
Casca de arroz	10	30	60-100	9,83	[37]
Sedimento pirolisado	10	30	10-60	2,39	[38]
Planta do deserto ativada	4	24	100-1000	23,00	[39]
Zeolita	4	25	5-55	8,64	[40]
Zeolita- DS	4	25	5-55	15,68	[40]
Zeolita- DSB	4	25	5-55	14,87	[40]
Casca de arroz	3	30	25-200	82,64	[29]
HDL-ZnAl-PW ₁₀ Mo ₂	1,25	25	40-50	30,87	[41]
Nanotubos de carbono	0,3	25	5-40	46,20	[42]
HT-DS/Fe	2,5	35	10-500	110.05	Este estudo
HT-DSB/Fe	2,5	35	10-500	94.69	Este estudo

3.2.6. Estudos termodinâmicos

Os dados experimentais obtidos para a adsorção do AM pelos adsorventes, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, em diferentes temperaturas, foram utilizados para calcular os parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°).

Considerando-se a constante de Langmuir, K_L , e também a equação de Van Hoff a determinação de ΔH° e ΔS° foi feita através da Eq. (10) [16]:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

Onde, K_L é a constante de Langmuir, R é a constante dos gases (8,314 J/mol K), T a temperatura (K), ΔS° (J/mol K) variação de entropia e ΔH° (KJ/mol) variação de entalpia do sistema.

A relação entre ΔG° , ΔH° e ΔS° é expressa conforme a Eq. (11) [16]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Onde ΔG° (KJ/mol) é a energia livre de Gibbs. Plotando-se $\ln K_L$ versus $1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, e apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do AM em HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe.

Adsorventes	ΔS (J/mol K)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)						K (L/mol)		
			Temperatura (K)								
			298,15	303,15	308,15	298,15	303,15	308,15			
HT-DS/Fe	151,91	19,42	-25,88	-26,60	-27,40	0,064	0,069	0,077			
HT-DSB/Fe	143,30	16,35	-26,36	-27,12	-27,80	0,071	0,082	0,098			

Os valores negativos de variação de energia livre (ΔG°) para adsorção do AM e a diminuição destes com o aumento da temperatura indica a possibilidade do processo de adsorção do AM ser espontâneo para ambos os adsorventes, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. Valores de ΔH° inferiores a 20 kJ/mol indica que o processo de adsorção é provavelmente fisiossorção [3]. O que esta consistente com a conclusão deduzida a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich. O valor positivo de ΔH° sugere que a interação do corante AM adsorvido pelos organocompósitos, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, é um processo endotérmico. Os valores positivos de ΔS° demonstram o aumento da aleatoriedade na interface sólido-soluto e da afinidade dos organocompósitos pelo AM [43].

3.3. Reciclagem dos adsorventes

As experiências de dessorção do AM foram realizadas para avaliar a reciclagem dos adsorventes. Como relatado em trabalho anterior, os adsorventes utilizados foram lavados com etanol como eluente e as moléculas de AM adsorvidas foram dessorvidas. Os resultados mostraram percentagem de dessorção de 38,99-45,47 % para o AM [44]. Para os nossos adsorventes as percentagens de dessorção foram 75,85 e 66,05 % (83,47 e 62,54 mg/g) após o terceiro ciclo de dessorção para HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe, respectivamente (Fig. 8). Portanto, sugere-se que a partir dos estudos de dessorção que HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe podem ser utilizados como adsorventes eficientes para o tratamento de águas residuais. A integridade do corante recuperado por extração foi verificada pelo espectro UV-Visível, que foram semelhantes ao espectro UV-Visível do AM.

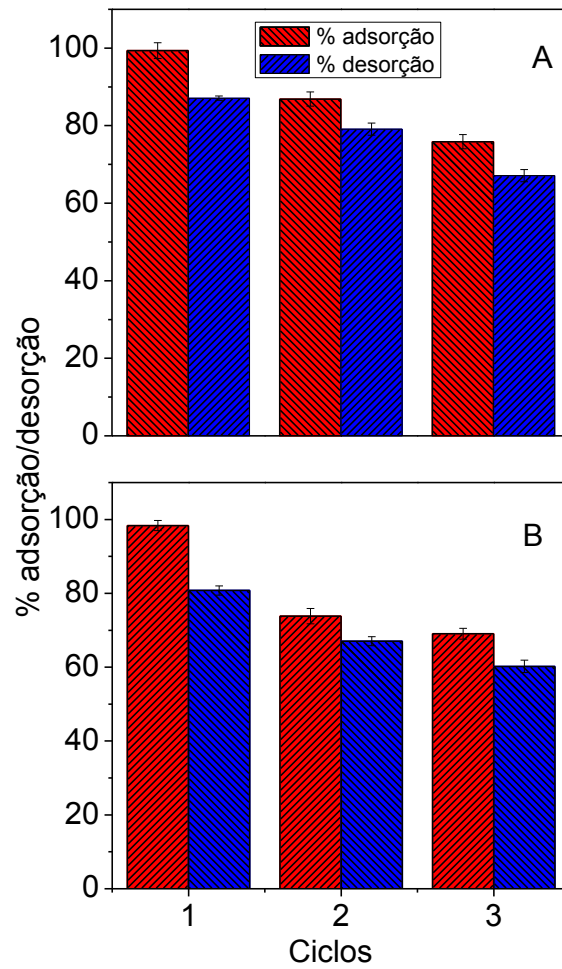


Fig. 8. Percentagem de adsorção do AM adsorvido e dessorvido por: (A) HT-DS/Fe e (B) HT-DSB/Fe em três ciclos consecutivos (Concentração inicial AM: 200 mg/L e pH 9).

4. CONCLUSÕES

Os novos adsorventes magnéticos, HT-óxido de ferro e HT-óxido de ferro modificados com surfactantes, foram utilizados na adsorção do corante catiônico AM. Mecanismo de interação entre a hidrotalcita/surfactantes foi proposto. Estudo do potencial zeta, em função do pH, indicou que a interação hidrofóbica atua no processo de adsorção do AM pelos adsorventes, o que justifica a alta percentagens de remoção dos adsorvente HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe ao compararmos a HT-CO₃/Fe. Não houve alterações significativas nas percentagens de remoção do AM utilizando adsorventes não magnéticos e magnéticos. Os adsorventes magnéticos possuem a vantagem de serem facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, reduzindo os custos e o tempo gasto na extração do material adsorvedor. Dados termodinâmicos indicaram a espontaneidade e natureza endotérmica do processo de adsorção. O modelo de Dubinin-Radushkevich indicou que o processo de adsorção é provavelmente fisiossorção para ambos organocompósitos. As capacidades de adsorção máximas pelos organocompósitos HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe foram de 110,05 e 94,69 mg/g, respectivamente, para adsorção do corante catiônico AM. O menor percentual de remoção de HT-DSB/Fe, quando comparado com HT-DS/Fe pode ser justificada pela impedimento estérico provável de o anel de benzeno. As capacidades máximas de adsorção mantiveram-se elevadas, mesmo após o terceiro ciclo de reutilização (83,47 e 62,54 mg/g para HT-DS/Fe HT-DSB/Fe). Estes resultados sugerem que ambos os materiais adsorventes, HT-DS/Fe HT-DSB/Fe são eficientes para remover concentrações relativamente elevadas de corantes catiônicos a partir de soluções aquosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Huang, S. Chu, J. Wang, F. Kong, L. Luo, Y. Wang, et al., Novel visible light driven Mg–Zn–In ternary layered materials for photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, 212 (2013) 81–88.
- [2] T.V. Toledo, C.R. Bellato, D.K. Pessoa, M.P.F. Fontes, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using the calcined magnetic composite hydrotalcite-iron oxide: kinetic and thermodynamic equilibrium studies. *Química Nova*, 36 (2013) 419–425.
- [3] M. Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 911–918.
- [4] M.I. Burrueco, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. *Journal of Molecular Structure*, 1034 (2013) 38–42.
- [5] B. Wang, H. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*. 92 (2005) 190–196. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.01.013.

- [6] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205 (2002) 161–172.
- [7] F. Bruna, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. Ulibarri, Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Applied Clay Science*, 33 (2006) 116–124. doi:10.1016/j.clay.2006.04.004.
- [8] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M. a. Ulibarri, Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Applied Clay Science*, 42 (2008) 194–200. doi:10.1016/j.clay.2008.02.001.
- [9] F. Bruna, R. Celis, M. Real, J. Cornejo, Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226 (2012) 74–80.
- [10] X. Hu, J. Wang, Y. Liu, X. Li, G. Zeng, Z. Bao, et al., Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 306–14. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.034.
- [11] D. Chen, Y. Li, J. Zhang, J. Zhou, Y. Guo, H. Liu, Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and

- photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 185-186 (2012) 120–126.
- [12] L. da Conceição, S.B.C. Pergher, Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, 30 (2007) 1077–1081.
- [13] Z. Zhang, J. Kong, Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 193 (2011) 325–329. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.033.
- [14] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, et al., Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 282–290. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.041.
- [15] L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216 (2012) 272–279. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.068.
- [16] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P.F. Fontes, Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, 36 (2013) 419–425.

- [17] M. Zhao, Z. Tang, P. Liu, Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 43–51. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.031.
- [18] Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, (1974), card no. 4-755.
- [19] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205 (2002) 161–172. doi:10.1016/S0927-7757(01)01137-2.
- [20] C. A. S. Barbosa, P.M. Dias, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing iron-phthalocyanine complex: effect of aluminum substitution on the complex adsorption features and catalytic activity. *Applied Clay Science*, 28 (2005) 147–158. doi:10.1016/j.clay.2004.02.002.
- [21] L. Lv, Y. Wang, M. Wei, J. Cheng, Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1130–1137.
- [22] D. Li, X. Xu, J. Xu, W. Hou, Poly(ethylene glycol) haired layered double hydroxides as biocompatible nanovehicles: Morphology and dispersity

- study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384 (2011) 585–591. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.05.012.
- [23] K.A.G. Gusmão, L.V.A. Gurgel, T.M.S. Melo, L.F. Gil, Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. *Journal of Environmental Management*, 118 (2013) 135–143. doi:10.1016/j.jenvman.2013.01.017.
- [24] R. Scotti, E.C. Lima, E. V. Benvenuto, C.M.S. Piatnicki, S.L.P. Dias, Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. *Química Nova*, 29 (2006) 208–212.
- [25] Z.P. Xu, Y. Jin, S. Liu, Z.P. Hao, G.Q.M. Lu, Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326 (2008) 522–529. doi:10.1016/j.jcis.2008.06.062.
- [26] J. Zhao, X. Fu, S. Zhang, W. Hou, Water dispersible avermectin-layered double hydroxide nanocomposites modified with sodium dodecyl sulfate. *Applied Clay Science*, 51 (2011) 460–466. doi:10.1016/j.clay.2011.01.009.
- [27] T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, G. Chen, As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1415–1420. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.069.

- [28] M. Bouraada, M.S. Ouali, L.C. de Ménorval, Dodecylsulfate and dodecybenzenesulfonate intercalated hydrotalcites as adsorbent materials for the removal of BBR acid dye from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*, (2012). doi:10.1016/j.jscs.2012.07.009.
- [29] B.H. Hameed, R.R. Krishni, S. a Sata, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 305–311. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.036.
- [30] H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172 (2011) 326–334. doi:10.1016/j.cej.2011.06.013.
- [31] A.S. Franca, L.S. Oliveira, M.E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 249 (2009) 267–272. doi:10.1016/j.desal.2008.11.017.
- [32] R. Han, J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145 (2009) 496–504. doi:10.1016/j.cej.2008.05.003.
- [33] S.K. Theydan, M.J. Ahmed, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and

- thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97 (2012) 116–122. doi:10.1016/j.jaap.2012.05.008.
- [34] J. de O.M. Neto, C.R. Bellato, J.L. Milagres, K.D. Pessoa, E. de Alvarenga Santiago, Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with Iron (III) for the removal of As (III) and As (V) from water. *Journal of the Brazilian*, 24 (2013) 121–132.
- [35] Y. Chao, W. Zhu, X. Wu, F. Hou, S. Xun, P. Wu, et al., Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. *Chemical Engineering Journal*, 243 (2014) 60–67. doi:10.1016/j.cej.2013.12.048.
- [36] C. Klett, a. Barry, I. Balti, P. Lelli, F. Schoenstein, N. Jouini, Nickel doped Zinc oxide as a potential sorbent for decolorization of specific dyes, methylorange and tartrazine by adsorption process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 914–926. doi:10.1016/j.jece.2014.03.001.
- [37] Y.C. Sharma, Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2010) 435–439. doi:10.1021/je900408s.
- [38] A.Z. Aroguz, J. Gulen, R.H. Evers, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 1503–1508. doi:10.1016/j.biortech.2007.04.033.

- [39] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, a Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8441–8444. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.053.
- [40] X. Jin, M. Jiang, X. Shan, Z. Pei, Z. Chen, Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328 (2008) 243–247. doi:10.1016/j.jcis.2008.08.066.
- [41] B. Bi, L. Xu, B. Xu, X. Liu, Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science*, 54 (2011) 242–247. doi:10.1016/j.clay.2011.09.003.
- [42] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 3040–3046.
- [43] Y. Li, Q. Du, T. Liu, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, et al., Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydrate Polymers*, 95 (2013) 501–507. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.094.
- [44] J.-L. Gong, B. Wang, G.-M. Zeng, C.-P. Yang, C.-G. Niu, Q.-Y. Niu, et al., Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1517–1522. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.072.

CAPÍTULO 2

HIDROTALCITA-TiO₂-ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO INTERCALADO COM SURFACTANTE ANIÔNICO DODECILSULFATO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO

RESUMO

Fotocatalisadores magnéticos inéditos, HT/TiO₂/Fe e HT-DS/TiO₂/Fe modificado com o surfactante aniônico dodecilsulfato (DS), foram sintetizados com sucesso nesse trabalho. Primeiro óxido de titânio (anatásio) e, em seguida, óxido de ferro foram depositados sobre a hidrotalcita. Várias amostras de catalisadores foram preparadas com diferentes teores de titânio e ferro. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho (IV) Difractometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman. O desempenho fotocatalítico foi analisado sob irradiação UV-Visível (filtro de corte $\lambda > 300$ nm). O corante azul de metileno (AM) em solução aquosa (24 mg/L) foi escolhido como composto modelo para os ensaios da atividade fotocatalítica. O catalisador mais eficiente foi obtido com a relação molar óxido de ferro:TiO₂ de 2:3. Esse mostrou elevada atividade fotocatalítica com remoção de 96 % de cor e 61% do Carbono Orgânico Total (COT) do AM, em um tempo de 120 min. Os catalisadores são facilmente removidos da solução aquosa, devido às suas propriedades magnéticas. A reutilização do catalisador, HT-DS/TiO₂/Fe₂₃,

mostrou ser viável e esse apresentou ser estável por pelo menos 4 ciclos fotocatalíticos consecutivos.

Palavras Chave: Hidróxido duplo lamelar; corante; TiO₂; adsorção; fotocatalise.

1. INTRODUÇÃO

Poluentes orgânicos em águas residuais são fontes significativas de poluição ambiental. Destacam-se, neste contexto, os corantes sintéticos por serem amplamente utilizados em diversas indústrias, tais como têxtil, alimento, couro, papel e plástico. Poluentes de corantes são potencialmente prejudiciais para o meio ambiente quando descarregados em rios e lagos sem qualquer tratamento prévio, devido à sua estabilidade química e à toxicidade [1]. Portanto, vários métodos têm sido desenvolvidos para eliminar os poluentes orgânicos, tais como, oxidação química [2], degradação microbiana [3], adsorção [4], floculação [5] e degradação fotocatalítica [6]. Dentre esses, o método de degradação fotocatalítica tem sido considerado como uma técnica promissora [7].

A fotodegradação consiste num processo de decomposição ou dissociação química por meio da exposição do material à luz visível ou ultravioleta. Em geral, utiliza-se como fotocatalisador um semicondutor inorgânico como o TiO_2 que, irradiado com fótons de comprimento de onda adequados, sofre processos de excitação eletrônica promovendo elétrons de sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Neste processo de fotoexcitação eletrônica, o fotocatalisador torna-se um agente oxidante ou redutor muito eficiente. O TiO_2 é um fotocatalisador bem conhecido e tem demonstrado desempenho fotocatalítico excepcional na degradação de vários corantes orgânicos [7] [8] [9]. No entanto, as nano-partículas de TiO_2 comerciais são difíceis de serem recuperadas após a utilização e podem se acumular ou mesmo bloquear os instrumentos, restringindo desse modo a sua

aplicação prática [10]. Além disso, devido às propriedades altamente hidrofílicas do TiO_2 , há grande dificuldade para os poluentes orgânicos hidrofóbicos atingirem a superfície do TiO_2 e serem fotodegradados. Para resolver estes problemas, suportes para nano-partículas do TiO_2 tais como, montmorilonita [11] [12] [13], zeólitos [14] e nano-materiais de carbono [15] [16] [17] são utilizados para melhorar a atividade fotocatalítica. Takeuchi et al. descobriu que uma simples mistura mecânica do zeolitas/ TiO_2 aumenta a atividade fotocatalítica do nano- TiO_2 consideravelmente [18]. An et al, investigaram a degradação de éter decabromodifenílico por TiO_2 utilizando a montmorilonita, modificada por surfactante, como suporte cujos resultados mostraram que o éter decabromodifenílico pode ser degradado completamente [19]. Gómez-Solís et al, depositou TiO_2 em SIC, carboneto de silício, a fim de aumentar a atividade fotocatalítica para corantes orgânicos em solução aquosa. O catalisador SIC- TiO_2 exibiu atividade mais elevada que o TiO_2 na fotodegradação dos corantes orgânicos [20]. Huang et al, imobilizou nano- TiO_2 em hidróxido duplo lamelar (HDL) hidrofóbico para remover eficientemente o DMP, dimetilftalato, em água [10].

A família das argilas aniônicas conhecida como hidróxidos duplos lamelares tem se mostrado como um material adequado para a imobilização de nano-partículas de TiO_2 [10]. A classe mais importante dos HDLs são as hidrotalcitas (HT), que são representadas pela fórmula geral $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde x pode ter o valor entre 0,17 e 0,33. As hidrotalcitas são boas trocadoras aniônicas, pois os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions [21] [22] [23].

HDLs são um grupo de materiais porosos, naturais ou sintéticos, com uma grande área de superfície e muitos grupos hidroxila, o que a torna um excelente dispersor para nano-partículas de TiO_2 . Além disso, a capacidade de adsorção dos HDLs para poluentes orgânicos hidrofóbicos pode ser significativamente melhorada através da modificação com surfactantes aniônicos tais como dodecilsulfato (DS) [23] [24] [25]. A adsorção é a condição predeterminante para uma reação fotocatalítica e a estrutura lamelar especial dos compostos de camadas garante acessibilidade aos sítios de adsorção. A imobilização de nano-partículas de TiO_2 sobre HDLs modificados com DS, enriquecem a superfície dos catalisadores hidrofobicamente, aumentando ainda mais a eficiência da degradação fotocatalítica dos contaminantes [10] [11]. Além disso, a combinação do óxido de ferro e HT é uma solução promissora por facilitar a remoção dos materiais da solução aquosa através da aplicação de campo magnético, o que diminui, naturalmente, os custos e o tempo gastos na extração do material [22] [23].

Vários catalisadores magnéticos têm sido relatados na literatura no estudo da fotodegradação do corante AM [26] [27]. Porém, os catalisadores sintetizados neste trabalho, $\text{HT/TiO}_2/\text{Fe}$ e $\text{HT-DS/TiO}_2/\text{Fe}$, para melhor de nosso conhecimento, não foram relatados na literatura como agentes de fotodegradação de espécies orgânicas em solução aquosa. Portanto, avaliamos o sinergismo do efeito proporcionado pela adsorção na HT-DS (hidrotalcita intercalada com o ânion dodecilsulfato), fotoatividade do TiO_2 e características magnéticas do óxido de ferro, dos novos catalisadores na fotodegradação do corante azul de metileno (AM). As quantidades de TiO_2 e

óxido de ferro adicionadas aos catalisadores foram avaliadas por experimentos fotocatalíticos de degradação do AM em reator sob irradiação UV-Visível.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Ambos os nitratos de metais, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o hidróxido de sódio, carbonato de sódio, dodecilsulfato de sódio, cloreto de ferro III hexahidratado e sulfato ferroso heptahidratado utilizados, foram obtidos da Sigma-Aldrich. Nanopartículas de dióxido de titânio (tamanho de partícula 25 nm, 99,7 %) foram utilizados como fotocatalisador com a estrutura cristalina da anatásio, adquirido também da Sigma-Aldrich. O corante azul de metileno foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro, Brazil). Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de elevada pureza produzida por um sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2. Preparação da HT/TiO₂

HT/TiO₂ foram preparados fixando a razão molar metais, Al/(Al + Mg), igual a 0,25 e variando a quantidade molar de TiO₂ de 0,5; 1; 1,5; 2 e 3 mol em relação ao Ti. Adicionou-se, gota a gota, 100 mL de uma solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,025 mol) em uma solução de 100 mL de NaOH (0,1805 mol), Na₂CO₃ (0,084 mol) e TiO₂ (0,5; 1; 1,5; 2 e 3 mol) em relação ao Ti. O sistema foi mantido em agitação por 24 h. Os catalisadores foram tratados hidrotêrmicamente a 80 °C durante 24 h, e os precipitados lavados com água destilada e secos a 60 °C. Os catalisadores foram rotulados como HT/0,5TiO₂; HT/1TiO₂; HT/1,5TiO₂; HT/2TiO₂ e HT/3TiO₂. Para fins de comparação, preparou-se a hidrotalcita, com íons interlamelar

carbonato, (HT-CO₃), [Mg₃Al(OH)₈]₂CO₃·nH₂O pelo método de coprecipitação a pH variável, conforme descrito na literatura [25].

2.3. Preparação de HT/TiO₂/Fe

Adicionou-se, gota a gota, 100 mL de uma solução de Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,075 mol) e Al(NO₃)₃·9H₂O (0,025 mol) em 100 mL de uma solução de NaOH (0,1805 mol), Na₂CO₃ (0,084 mol) e TiO₂ (2 mol em relação ao Ti). O sistema foi mantido em agitação por 24 h. As suspensões foram aquecidas até 70 °C e acrescentou-se 20 mL de soluções de diferentes quantidades de FeCl₃·6H₂O e FeSO₄·7H₂O (3,7·10⁻³ e 8,6·10⁻³; 7,4·10⁻³ e 1,7·10⁻²; 1,1·10⁻² e 2,6·10⁻²; 1,5·10⁻² e 3,5·10⁻² mol), respectivamente, mantendo a relação molar de Fe³⁺ e Fe²⁺ de 0,5. A precipitação do óxido de ferro foi obtida pela adição de NaOH, 5 mol/L, até que o pH=10 fosse atingido. Os catalisadores foram tratados hidrotermicamente a 80 °C durante 24 h, e os precipitados lavados com água destilada e secos a 60 °C. Os catalisadores magnéticos foram rotulados por HT/TiO₂/Fe14, HT/TiO₂/Fe24, HT/TiO₂/Fe34 e HT/TiO₂/Fe44, de acordo com as relações molares de Fe:Ti igual a 1:4, 2:4, 3:4 e 4:4, respectivamente.

2.4. Preparação de HT-DS/TiO₂/Fe

Os fotocatalisadores foram obtidos pelo método de co-precipitação em atmosfera de N₂. Uma solução aquosa (150 mL) de Mg(NO₃)₂·6 H₂O (0,075 mol) e Al(NO₃)₃·9H₂O (0,025 mol) foi adicionada gota a gota a uma solução alcalina (750 mL) de NaOH (0,20 mol) e dodecilsulfato de sódio (0,025 mol). As suspensões obtidas foram agitadas por 24 h a 60 °C. Adicionou-se TiO₂ (2 mol em relação ao Ti) e deixou-se em agitação por mais 24 h. As suspensões

foram aquecidas até 70 °C e acrescentou-se 20 mL de soluções de diferentes quantidades de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($9,3 \cdot 10^{-3}$ e $2,2 \cdot 10^{-2}$; $1,9 \cdot 10^{-2}$ e $4,3 \cdot 10^{-2}$; $2,8 \cdot 10^{-2}$ e $6,5 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$ e $8,8 \cdot 10^{-2}$ mol), respectivamente. A precipitação do óxido de ferro foi obtida pela adição de NaOH 5 mol/L até que o pH=10 fosse atingido. As suspensões foram tratadas hidrotermicamente a 60 °C durante 24 h, e os precipitados lavados com água destilada e seco a 60 °C [10] [22] [25]. Os catalisadores magnéticos foram rotulados por HT-DS/TiO₂/Fe23, HT-DS/TiO₂/Fe43, HT-DS/TiO₂/Fe63 e HT-DS/TiO₂/Fe73, de acordo com as relações molares de Fe:Ti igual a 2:3, 3:3, 6:3 e 7:3, respectivamente. Após a fotodegradação, os catalisadores sintetizados mostraram propriedades magnéticas quando testados com um ímã de 0,3 T, sendo que todo material foi atraído pelo ímã. Para que os catalisadores tornassem magnéticos, a quantidade de ferro adicionada ao HT-DS/TiO₂/Fe foi, proporcionalmente, 2,5 vezes maior ao comparamos ao HT-TiO₂/Fe, o que pode ser justificado pela troca do CO_3^{2-} pelo ânion dodecilsulfato.

Para fins de comparação, preparou-se a hidrotalcita-TiO₂-intercalada com surfactante aniônico dodecilsulfato, HT-DS/2TiO₂, 2 mols de TiO₂ em relação ao Ti.

2.5. Caracterização dos catalisadores preparados

As análises por 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} . As análises de difração de raios-X foram realizadas em um sistema de difração de raios-X modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando

filtro de Ni e radiação Cu - α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e variação angular de 0-70° (2θ). Espectros UV-Visível foram obtidos num espectrofotômetro 8453 da Agilent. 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 foi obtido por varredura na faixa estabelecida, com uma velocidade de 100 nm/min, em aproximadamente 4 minutos. As medidas foram adquiridas com resolução de 0,5 nm e com uma fenda de espessura de 2 nm. Carbono Orgânico Total (COT) foi medido usando um analisador TOC-5000A SHIMADZU. A morfologia das partículas dos catalisadores foram analisadas 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. A fim de detectar a presença de TiO_2 e óxido de ferro nos catalisadores, também foram feitas análises por espalhamento Raman, utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514.5nm) 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 nos espalhamentos Raman não ultrapassaram 1mW.

2.6. Testes de adsorção e fotocatalíticos

2.6.1. Testes de adsorção

O equilíbrio de adsorção de AM foi explorado usando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

A forma linearizada da equação de Langmuir é dada pela Eq. (1) [28]:

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

Onde q_{\max} (mg/g) e K_L (L/mg) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido (mg/g) e C_e a concentração de equilíbrio, em mg/L.

O gráfico experimental foi obtido plotando C_e/q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{\max} e K_L) foram obtidos por regressão linear.

A forma linearizada da equação de Freundlich é dada pela Eq. (2) [29]:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (2)$$

Onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg/g) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

2.6.2. Testes fotocatalíticos

Os experimentos de adsorção-fotodegradação foram realizados em um fotoreator esquematizado na Fig. 1. O sistema constituído de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, envolta por um cilindro de vidro de 70,0 cm de altura e 4 cm de diâmetro (Filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). Esse foi introduzido em outro cilindro de vidro (diâmetro de 7 cm, altura de 60 centímetros e capacidade total de 1000 mL) contendo 300 mL de solução de AM de 24 mg/L e 90 mg de catalisador que foram agitados magneticamente no

escuro durante 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção e depois expostos à fonte de luz, lâmpada de mercúrio, recebendo irradiação UV-Visível.

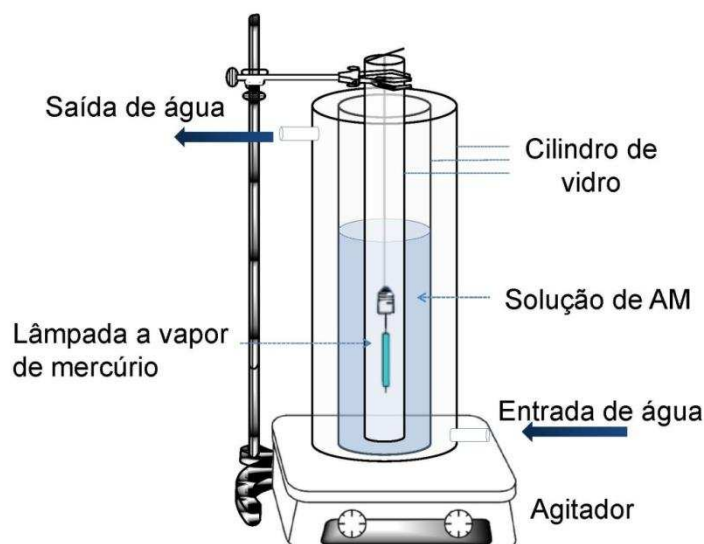


Fig. 1. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos.

Para evitar aquecimento excessivo causado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reator contendo a amostra foi recirculado por um fluxo de água mantendo-se a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em intervalos de tempo de 10 min, retirou-se 3 mL da solução de reação por meio de uma seringa. A solução foi separada magnéticamente do catalisador antes de ser analisada por espectroscopia de absorção de UV-Visível a 665 nm. Uma reação em branco foi realizada sob as mesmas condições de reação sem a adição de qualquer catalisador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

O espectro obtido no IV para o HT-CO₃, Fig. 2(A), mostra bandas de absorção em 3394 cm⁻¹, devido ao estiramento das ligações das moléculas de água interlamelares (ν O-H). O pico de absorção forte em 1359 cm⁻¹ pode ser atribuído à vibração das espécies carbonato. As bandas no intervalo de 450-780 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações metal-oxigênio, Al-O e Mg-O [22]. Para a HT/TiO₂/Fe, Fig. 2(D), essas bandas foram sobrepostas pela banda do Fe-O, Fig. 2(B), e o ombro da ligação Ti-O-O na região de 450-780 cm⁻¹, Fig. 2(C).

A modificação da HT-CO₃ pela intercalação do surfactante DS no espaço interlamelar é evidenciada pelos espectros de IV, Fig. 2(E). A presença de íons de dodecilsulfato no espaço interlamelar é evidenciado pelo tripleto em 2958, 2914 e 2844 cm⁻¹, característico de bandas de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH₃ e CH₂. A banda de estiramento da ligação sulfato S=O em 1210 cm⁻¹ (ν_s S=O) e 1057 cm⁻¹ (ν_{ass} S=O) são também visíveis [23] [28] [30]. A ausência do pico em torno de 1359 cm⁻¹, Fig. 2(E), devido ao estiramento do grupo CO₃²⁻ evidencia a intercalação do surfactante no espaço interlamelar [23]. A banda característica do óxido de ferro, Fig. 2(B), manifesta-se em torno de 602 cm⁻¹, devido à ligação Fe-O [23] [31]. O ombro observado em 650 cm⁻¹, Fig. 2(C) é atribuído à vibração Ti-O-O [32]. As bandas características das

ligações Fe-O e Ti-O podem ser melhor visualizadas pela técnica de espalhamento Raman.

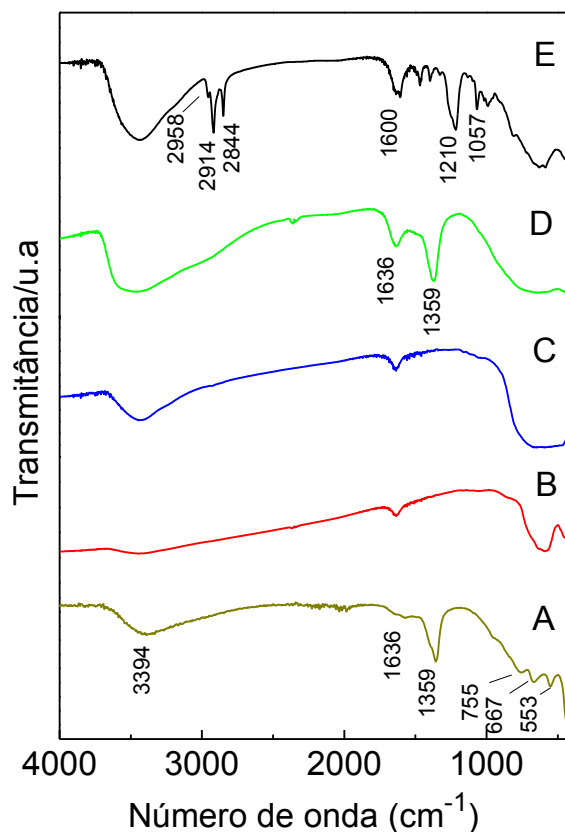


Fig. 2. Espectro de IV: (A) HT-CO₃, (B) óxido de ferro, (C) nano-TiO₂, (D) HT/TiO₂/Fe₃₄ e (E) HT-DS/TiO₂/Fe₂₃.

3.1.2. Espectroscopia Raman

A Fig. 3 mostra o espectro de Raman entre 100 e 1100 cm⁻¹ para os catalisadores, HT/TiO₂/Fe₃₄ (E) e HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ (F), e seus precursores, HT-CO₃ (A), HT-DS (B), nano-TiO₂ (C) e óxido de ferro (D). Para que as intensidades dos picos Raman fossem comparáveis, os espectros foram normalizados por meio de parâmetros de medida. Assim, o espectro da Fig.

3(C) é cerca de 350 vezes mais intenso do que os outros, enquanto que o espectro da Fig. 3(F) é de apenas 0,3.

O espectro na Fig. 3(A) mostra a impressão digital de Raman para a HT-CO₃ em que as bandas fortes a 148, 558 e 1060 cm⁻¹, são atribuídas às moléculas de água interlamelar, a vibração de alongamento de Al-O-Mg das camadas octaédricas e alongamento C-O de grupos CO₃ ligados ao Al³⁺ ligado ao OH, respectivamente. A banda Raman a 482 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações Al-O-Al [33].

Nota-se que depois da intercalação do ânion dodecilsulfato ocorreu mudança no espectro da Fig. 3(A), como seria de esperar [33], ao compararmos ao perfil da Fig. 3(B), onde as bandas Raman em 148, 482 e 558 cm⁻¹ não foram observadas. Apenas a banda a 1060 cm⁻¹ permaneceu, mas deslocada para 1074 cm⁻¹. As demais bandas Raman são atribuídas ao dodecilsulfato intercalado.

Os espectros para as nano-partículas de TiO₂ no estado puro e o óxido de ferro magnético, são observados na Fig. 3(C) e Fig. 3(D), respectivamente. Na Fig. 3(C), as bandas Raman em 142, 397, 516 e 636 cm⁻¹ podem ser atribuídas pelos modos E_g, B_{1g}, A_{1g}+B_{1g} e E_g da fase anatásio do TiO₂, respectivamente [15]. Na Fig. 3(D), a banda Raman larga em 670 cm⁻¹ é característica do óxido de ferro magnético e que pode ser associada com o modo totalmente simétrico (A_{1g}) da maghemita [34].

As Fig. 3(E) e Fig. 3(F) mostram os espectros da HT-CO₃ e HT-DS após deposição de TiO₂ e óxido de ferro. Comparando estes espectros com os

da Fig. 3(A) até Fig.3(D) pode-se notar que os espectros são dominados pelas bandas do TiO_2 e óxido de ferro, sendo possível observar apenas bandas Raman de intensidades fracas da hidrotalcita em 1060 e 1074 cm^{-1} . Isto indica uma forte interação destes na superfície da hidrotalcita, recobrando totalmente a estrutura. A forte intensidade do pico Raman em TiO_2 , Fig. 3(E), sugere que as interações das nano-partículas de TiO_2 é melhor em HT- CO_3 de HT-DS.

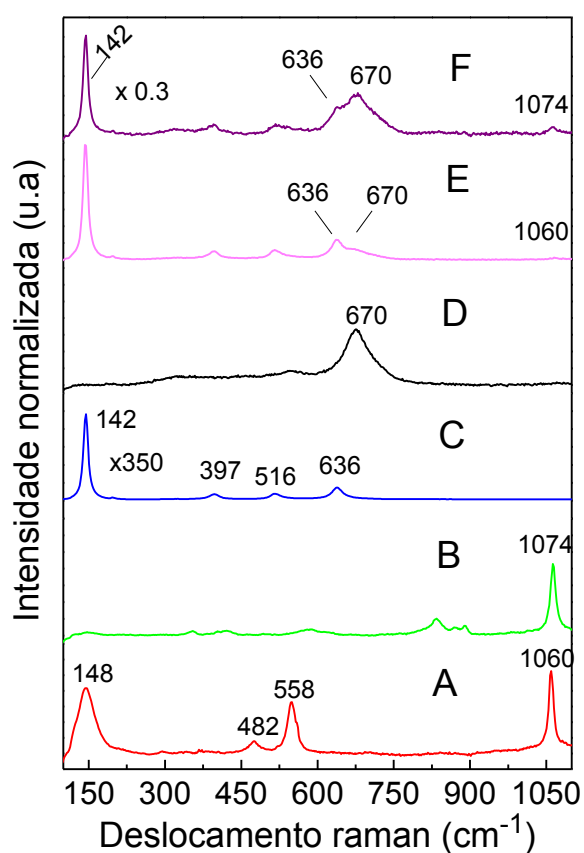


Fig 3. Espectros Raman: (A) HT- CO_3 , (B) HT-DS, (C) óxido de ferro, (D) TiO_2 , (E) HT/ TiO_2 /Fe₃₄ e (F) HT-DS/ TiO_2 /Fe₂₃.

3.1.3. Difração de Raio-X

Os espectro obtido para o padrão de difração de raio-X das amostras estão apresentados na Fig. 4.

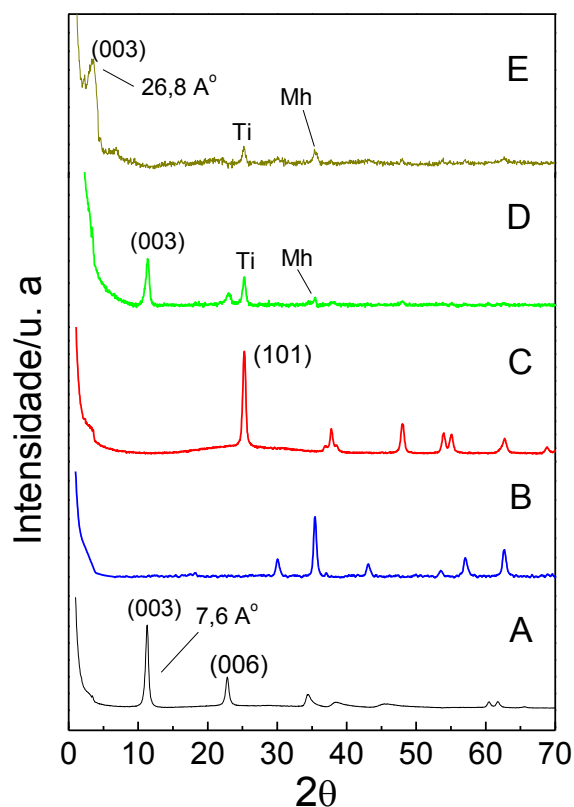


Fig. 4. Padrões de difração de raio-X: (A) HT-CO₃, (B) óxido de ferro, (C)TiO₂, (D) HT/TiO₂/Fe₃₄ e (E) HT-DS/TiO₂/Fe₂₃.

A hidrotalcita, HT-CO₃, mostra picos (distância interplanar (d) e índices de Miller (hkl) semelhantes aos padrões cristalográficos descritos na literatura [21] [22] [28] [35]. O espaçamento basal de difração 2θ (0 0 3) da HT-CO₃ foi determinado ser de 7,6 Å, que corresponde a camadas de hidrotalcita com elevado grau de cristalinidade. Após a intercalação do ânion dodecilsulfato,

ocorreu deslocamento do pico d(0 0 3) cujo valor de 2θ e distância interplanar são, respectivamente, 3,29 e 26,8 Å, indicando a intercalação do ânion orgânico dodecilsulfato entre as lamelas da hidrotalcita [10]. O possível esquema estrutural da HT- DS/TiO₂/Fe é ilustrado na Fig. 5.

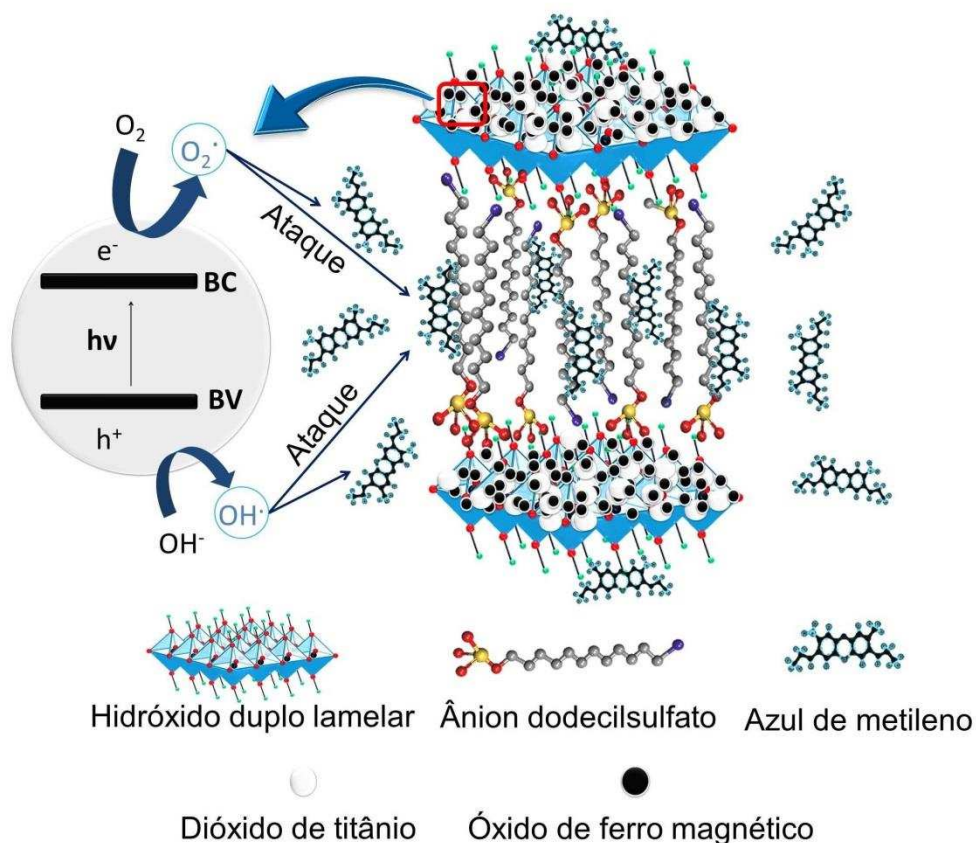


Fig. 5. Ilustração esquemática do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe.

A incorporação de nano-partículas de TiO₂ associada à deposição de óxido de ferro sobre a superfície da HT e HT modificada estabeleceu um composto híbrido e desordenado, levando a picos de difração largos e fracos d(0 0 3) para as linhas de difração de HT/TiO₂/Fe₃₄ e HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ [23] [30] [36] [37]. Óxido de ferro magnético, espectro Fig. 4(B), também pode ser

identificado por picos de difração em 2θ de $30,1^\circ$, $35,4^\circ$, 43° , $53,4^\circ$, 57° e $62,5^\circ$ que depositados nas superfícies dos catalisadores conferem a esses propriedades magnética [38] [39]. As propriedades magnéticas representam grande vantagem por permitirem que os materiais sejam facilmente removidos da solução aquosa, após utilização, por um simples processo magnético [22] [23]. A difração característica da fase da anatase $d(1\ 0\ 1)$ é observada em 2θ de aproximadamente 25° e pode ser visto nos espectros de HT/TiO₂/Fe₃₄ e HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ (Fig. 4D e E, respectivamente). A Fig. 4 mostra que a deposição de óxido de ferro e a imobilização de TiO₂ não alterou a estrutura lamelar característica da HT-CO₃ e HT intercalada por DS, pois as difrações características para HT/TiO₂/Fe₃₄ não são alteradas em comparação aos precursores, HT-CO₃, óxido de ferro e nano-TiO₂. Houve apenas sobreposição dos picos, isso demonstra que a combinação de óxido de ferro, TiO₂ e HT-CO₃ é provável que seja por um processo físico. O mesmo foi observado para o HT-DS/TiO₂/Fe₂₃, Fig. 4 (E).

3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A HT-CO₃ sintetizada é composta por lâminas bem definidas e empilhadas, que se referem à sobreposição das camadas dos octaedros da estrutura lamelar, Fig. 6(A). No entanto, para a hidrotalcita intercalada com o ânion dodecilsulfato, Fig. 6(B) as lâminas parecem ser mais irregulares em comparação com a HT não modificada [10] [40]. A deposição de óxido de ferro e a distribuição aleatória das nano-partículas de TiO₂ sobre a superfície dos catalisadores formam aglomerados de aparência esponjosa que são

responsáveis pelo aumento da heterogeneidade da superfície dos catalisadores, Fig. 6(C) [10] [22].

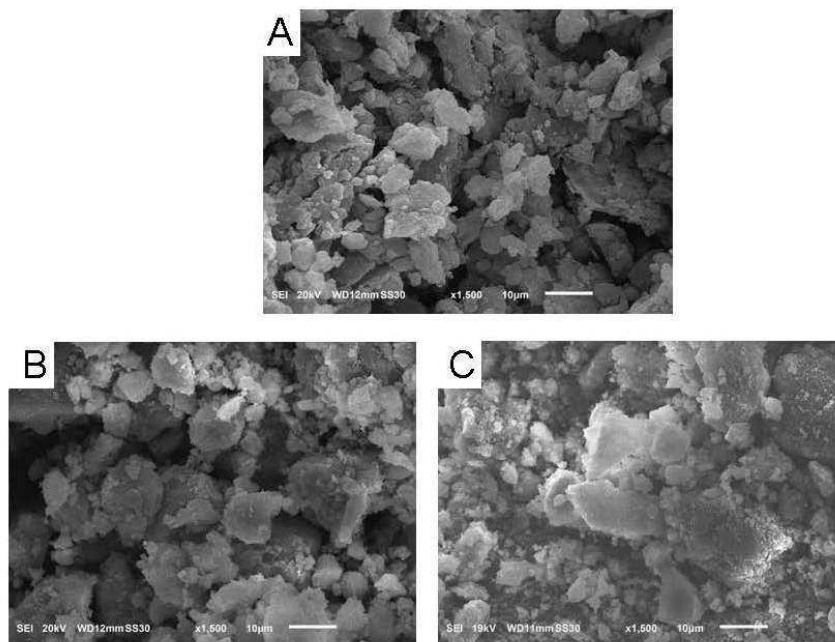


Fig. 6. MEV dos catalisadores: (A) HT-CO₃ (B) HT-TiO₂/Fe₂₃ (C) HT-DS-TiO₂/Fe₂₃.

3.1.5. Reflectância difusa

O comportamento fotocatalítico de semicondutores é controlado pelas medidas de absorção de luz e a migração de pares elétrons (e^-) lacunas (H^+) fotogerados. Medidas de absorção por reflectância difusa na região do UV-Visível é um método conveniente e eficaz para investigar as estruturas de banda de semicondutores [41]. A reflectância é causada pelos espalhamentos de energia eletromagnética incidida sob uma substância. A intensidade desta energia reemitida do catalisador pode ser obtida pela função de Kubelka-Munk, $F(R)$, equação 3.

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

Onde R é a reflectância difusa absoluta do feixe, ou seja, a razão entre a intensidade refletida pela amostra e a de um padrão não absorvente.

Considerando a equação 4:

$$(F(R)h\lambda)^2 = C(h\lambda - E_g) \quad (4)$$

Onde $h\lambda$ é a energia do fóton e C a constante de proporcionalidade. A energia da lacuna (E_g), definida como “band gap”, foi obtida plotando um gráfico de $(F(R)h\lambda)^2$ versus $h\lambda$ de acordo com a literatura [42] [43].

Os espectros de reflectância difusa de absorção UV-Visível das amostras HT-DS, nano-TiO₂, óxido de ferro e HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ são mostrados na Fig. 7. Não há nenhuma absorção na região do UV-Visível para HT-DS o que está de acordo com a literatura [10]. No entanto, banda de absorção foi observada para os materiais, nano-TiO₂, óxido de ferro e HT-DS/TiO₂/Fe₂₃. Observou-se deslocamentos de absorção do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ em direção à região de maior comprimento de onda em comparação ao nano-TiO₂, ou seja, menor energia de “band gap”. A diminuição da energia sugere que menor energia é necessária para a atividade fotocatalítica [42] [43]. O valor do “band gap” determinado para o TiO₂, 3,3 eV, está de acordo com o valor encontrado na literatura (entre 3,2-3,3 eV) [15] [32] [44].

O catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ exibiu absorção de luz deslocada mais na região do visível, maior comprimento de onda. Esse deslocamento é suposto ser devido a interação eletrônica dos orbitais moleculares entre o óxido

de ferro (que possui abertura estreita de banda, 0,1 eV para magnetita e 2,2 eV para maghemita) e o TiO_2 (3,2-3,3 eV) construindo um novo orbital molecular e reduzindo a diferença de banda. Fenômenos similares foram observados entre grafeno e TiO_2 [45], nanotubos de carbono e TiO_2 [16] e grafeno, TiO_2 e óxido de ferro [46].

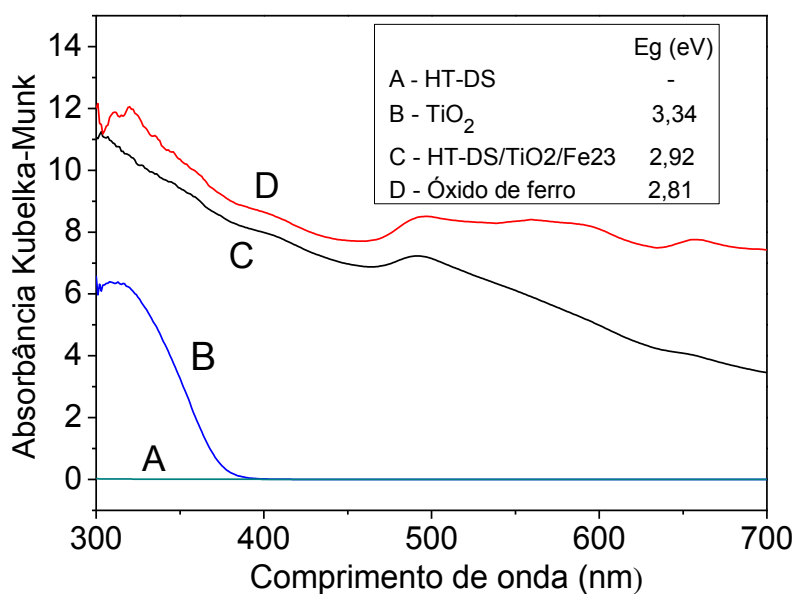


Fig. 7. Espectro de reflectância difusa UV-Visível: (A) HT-DS, (B) nano- TiO_2 , (C) óxido de ferro e (D) HT-DS/ TiO_2 /Fe23.

3.2. Adsorção e atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados

As relações de equilíbrio entre AM e catalisadores são descritas por isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção de AM por HT-DS/ TiO_2 /Fe, modelo de Langmuir, estão representadas na Fig. 8, e os valores das constantes de adsorção (K_L , Q_{\max} , K_F , n e R^2) são mostrados na Tabela 1. Como evidenciado pelo coeficiente de correlação R^2 , o modelo de Langmuir ($R^2 > 0,99$) melhor descreve o processo de adsorção, ao compararmos ao modelo

de Freundlich ($R^2 > 0,94$), o que é semelhante ao comportamento de adsorção de poluentes hidrofóbicos por HDLs orgânico [10]. De acordo com o modelo de Langmuir, quando uma molécula é adsorvida num determinado local do adsorvente, este local torna-se indisponível para outras moléculas. Assim, ocorre a saturação dos sítios e uma monocamada de moléculas de corante é formada [23]. Com base nos valores de Q_{max} a ordem das capacidades máximas de adsorção do AM do maior para o menor é: HT-DS/TiO₂/Fe23 > HT-DS/TiO₂/Fe43 > HT-DS/TiO₂/Fe63 > HT-DS/TiO₂/Fe73, indicando que o catalisador com relação molar 2:3 de Ti: ferro apresentou maior adsorção do AM (53,4 %).

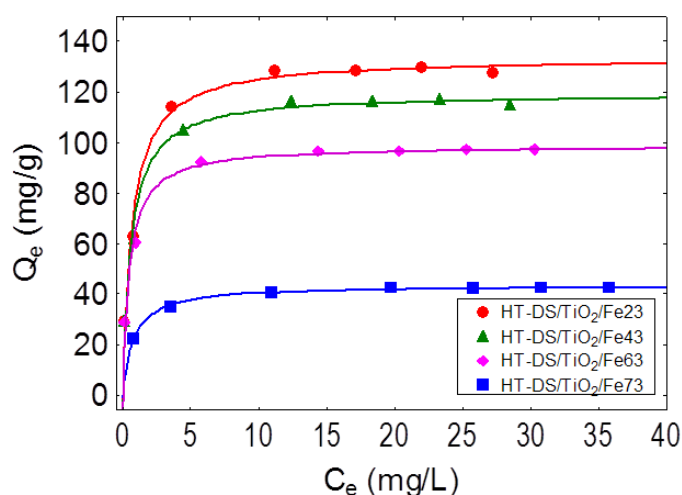


Fig. 8. Isotherma de adsorção de Langmuir para a remoção do AM por HT-DS/TiO₂/Fe.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção do AM por HT-DS/TiO₂/Fe23.

Catalisadores	Constantes de Langmuir			Constantes Freundlich		
	K _L (L/μmol)	Q _{max} (mg/g)	R ²	K _F (min)	n	R ²
HT-DS/TiO ₂ /Fe23	0,473	133,37	0,990	71,636	4,926	0,945
HT-DS/TiO ₂ /Fe43	0,532	119,30	0,990	66,007	5,208	0,951
HT-DS/TiO ₂ /Fe63	0,669	98,62	0,996	57,538	5,747	0,947
HT-DS/TiO ₂ /Fe73	0,821	43,41	0,998	26,888	7,092	0,941

A atividade fotocatalítica da hidrotalcita pode ser significativamente afetada pela quantidade de TiO_2 incorporada sobre sua superfície, portanto a relação HT: TiO_2 deve ser otimizada. Como mostra a Fig. 9(A), depois de um período de 120 min a eficiência da remoção do AM pelo catalisador HT-2 TiO_2 exibiu um grau mais elevado de atividade fotocatalítica ao compararmos a HT- CO_3 e aos demais catalisadores com diferentes quantidades de TiO_2 , HT/0,5 TiO_2 ; HT/1 TiO_2 ; HT/1,5 TiO_2 e HT/3 TiO_2 . Isto pode ser atribuído ao aumento da quantidade de TiO_2 incorporado na HT- CO_3 e, conseqüentemente, mais pares e^-/H^+ são gerados pela irradiação de luz pelos catalisadores, assegurando um aumento da taxa de fotodegradação. No entanto, quantidades de TiO_2 mais elevadas dispersas no catalisador, para além do limite ideal, bloqueiam a passagem de luz e aumentam a dispersão da luz. Logo, um aumento adicional da quantidade de TiO_2 incorporado na HT- CO_3 não terá qualquer efeito adicional sobre a taxa de fotodegradação [10] [43]. Aproximadamente 13 % do AM é degradado pela fotólise direta, sem qualquer catalisador, o que indica que a irradiação tem um efeito fraco sobre a degradação do AM, Fig. 9(A).

Os sítios fotocatalíticos ativos estão principalmente localizados na camada de TiO_2 e as características magnéticas dos catalisadores é atribuída ao óxido de ferro depositado sobre a superfície desses. Portanto, é necessário ter uma relação molar apropriada de TiO_2 e óxido de ferro com a finalidade de atingir uma eficiente fotodegradação e ao mesmo tempo características magnéticas aos catalisadores [39]. A atividade fotocatalítica do catalisador HT/2 TiO_2 foi estudada para diferentes quantidades de óxido de ferro, Fig. 9(B)

e observou-se que o HT/TiO₂/Fe34 apresenta maior fotoatividade. Se comparamos a fotodegradação do catalisador magnético, HT/TiO₂/Fe34, e não magnético, HT-2TiO₂, observa-se que houve uma pequena redução (10 %) nas percentagens de degradação do AM para o primeiro, Fig. 9(B). No entanto, os catalisadores magnéticos possuem a vantagem de serem facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, reduzindo os custos e o tempo gasto na extração do material adsorvedor [47].

A adsorção é um fator importante na eficiência do processo de fotocatalise por TiO₂, pois esta ocorre principalmente na/ou perto da superfície do catalisador [10] [11] [19]. Investigações anteriores mostraram que hidrotalcita-óxido de ferro intercalada com surfactantes são bons adsorventes para o AM [23]. Portanto avaliamos o sinergismo de efeito dos novos catalisadores magnéticos para a fotodegradação do AM, combinando a adsorção por HT-DS, fotoatividade do TiO₂ e característica magnética proporcionada pelo óxido de ferro.

A atividade fotocatalítica do catalisador HT-DS/TiO₂ foi estudada para diferentes quantidades de óxido de ferro, Fig. 9(C) e observou-se que a HT-DS/TiO₂/Fe23 apresenta maior fotoatividade na fotodegradação do AM. Se comparamos a fotoatividade do catalisador magnéticos HT-DS/TiO₂/Fe23 e não magnético, HT-DS/2TiO₂, observa-se, também, que houve uma pequena redução nas percentagens de degradação do AM (6 %), porém possuem a vantagem de remoção por aplicação de um campo magnético [23].

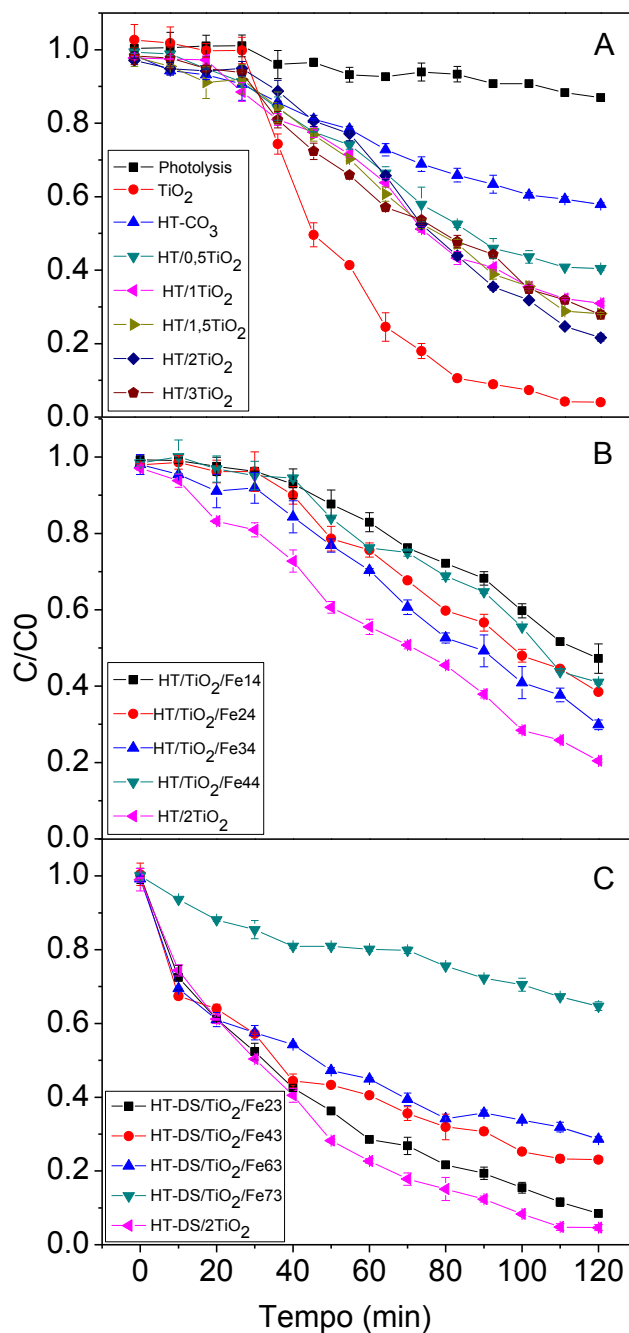
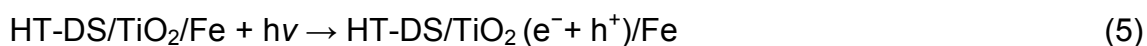


Fig. 9. Atividade fotocatalítica dos catalisadores de HT: (A) com diferentes quantidades de TiO₂, (B) com TiO₂ e diferentes quantidades de óxido de ferro e (C) intercalados com o surfactante DS, com TiO₂ e diferentes quantidades de óxido de ferro na remoção de AM. Concentração inicial do AM 24 mg/L; dosagem do catalisador 0,3 g/L; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

A Fig. 10(A) apresenta uma comparação dos resultados para a remoção do AM por HT-CO₃, HT/TiO₂/Fe₃₄, HT-DS/TiO₂/Fe₂₃, nano-partículas de TiO₂ e fotólise. O catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ apresentou a maior taxa de fotodegradação do AM.

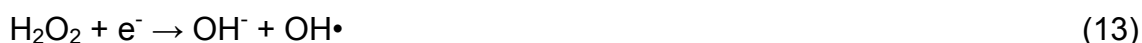
Quando um fóton (hv) de energia maior ou igual à energia de “band gap” incide sobre as partículas do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe, um elétron da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), levando à geração simultânea de uma lacuna na banda de valência (h⁺) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e⁻) (Eq. 5) [10].



Embora tenham sido relatados vários mecanismos de reação para a degradação do AM, aceita-se que as lacunas fortemente oxidantes podem atacar diretamente a superfície adsorvida do AM (Eq. (6) e (7)) ou indiretamente, ser oxidado através da formação de radicais hidroxil (·OH), (Eq. 8). As lacunas geradas (h⁺) possuem potenciais suficientemente positivos para gerar radicais ·OH a partir de moléculas de água adsorvidas em sua superfície, os quais podem posteriormente oxidar o poluente orgânico, (Eq. (9)) [10] [48] [49].



O oxigênio, quando empregado ao processo, pode atuar comoceptor de elétrons da BC, desencadeando uma série de reações radicalares que também proporcionam a geração de radicais •OH (Eq. (10), (11), (12), (13) e (14)) [50] [51].



HDLs são grupos de hidróxidos mistos ricos em grupos hidroxila. Portanto, os grupos hidroxila da HT podem reagir com as lacunas fotogeradas na BV e promover a produção de •OH através da reação (Equação (15)) [10].



Estes •OH produzido sobre a superfície são considerados mais eficazes em atacar o AM adsorvido sobre a superfície dos catalisadores, devido a proximidade entre •OH e o AM adsorvido [10]. Portanto, a adsorção seria uma provável justificativa da elevada percentagem de degradação do AM pelo catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ ao compararmos ao HT/TiO₂/Fe₃₄.

Após 120 min de reação a eficiência na remoção do AM foi de 41, 72 e 96 % para HT-CO₃, HT/TiO₂/Fe₃₄ e HT-DS/TiO₂/Fe₂₃, respectivamente, Fig. 10(A).

A Fig. 10(B) revela que ao combinar a irradiação UV-Visível e TiO_2 , proporciona a degradação do AM, em 120 min, com uma remoção de cor e COT de 15, 42 e 61 %, respectivamente, para HT- CO_3 , HT/ TiO_2 /Fe34 e HT-DS/ TiO_2 /Fe23. É também digno de nota que todos os ensaios foram realizados utilizando a mesma quantidade de catalisador. Porém, o catalisador magnético, HT-DS/ TiO_2 /Fe, tem um desempenho fotocatalítico semelhante ao TiO_2 , embora utilize um teor de TiO_2 anatase inferior.

As atividades fotocatalíticas dos catalisadores foram avaliada por meio da degradação do AM, sob irradiação de luz. O pico de absorção característico do AM em 665 nm foi escolhido para acompanhar o processo de degradação fotocatalítica em diferentes intervalos de tempo de exposição de luz UV-Visível. A evolução típica do espectro de absorção do AM sob a irradiação de uma lâmpada de mercúrio de 125 W é mostrado na Fig. 10(C). Verificou-se que a intensidade do pico de absorção após adsorção no escuro durante 30 minutos tem um decréscimo acentuado (53,4 %), devido a capacidade relativamente alta de adsorção do AM (133,37 mg/g) pelo catalisador HT-DS- TiO_2 /Fe23. Após a irradiação, o pico de absorção característico do AM diminuiu gradualmente e quase nenhuma cor pôde ser observada após a iluminação durante 120 min, indicando que o AM foi degradado por HT-DS/ TiO_2 /Fe23. A Fig. 10(D) mostra o catalisador HT-DS/ TiO_2 /Fe23 sendo atraído por um ímã de 0,3 T após a sua utilização na fotodegradação do AM.

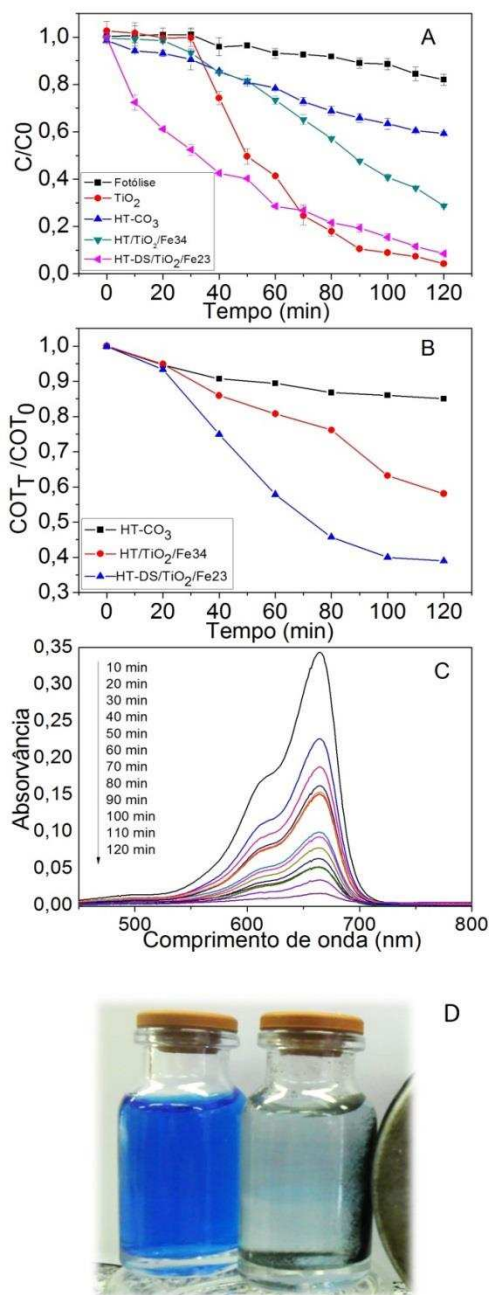


Fig. 10. (A) Comparação da atividade fotocatalítica dos catalisadores para a remoção do AM, (B) Variação no teor de Carbono Orgânico Total (COT) da solução durante a fotodegradação do AM, (C) Espectro de absorção UV-Visível para a degradação do AM usando o catalisador HT-DS- TiO_2/Fe_{23} , (D) Fotografia da solução de AM, antes e após a fotodegradação, e HT-DS- TiO_2/Fe_{23} sendo atraído por um ímã.

Em resumo, a proximidade da atividade fotocatalítica desempenhada pelo HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ ao compararmos ao TiO₂, pode ser atribuída ao efeito sinérgico constituído em quatro fatores: (1) HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ é um excelente dispersor e transportador para as nano-partículas de TiO₂, o que evita a agregação das nano-partículas de TiO₂; (2) O catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ tem elevada capacidade de adsorção para o AM (133,37 mg/g), o que auxilia no desempenho fotocatalítico; (3) A superfície da HT é rica em grupos hidroxila, o que favorece a produção de $\cdot\text{OH}$ através de reação com as lacunas e (4) O catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ desloca a absorção de luz para um maior comprimento de onda, sendo necessário menor energia para a atividade fotocatalítica. A Fig. 5 mostra uma representação esquemática do processo de geração de radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) que ocorre na superfície dos catalisadores HT-DS/TiO₂/Fe.

É interessante comparar os resultados com os dados experimentais relatados na degradação de AM usando fotocatalisadores com TiO₂ sob irradiação de luz. Na Tabela 2 foi feita uma comparação de trabalhos publicados com a degradação do corante AM por diferentes catalisadores suportados com TiO₂. A percentagem de degradação do AM por HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ apresentou um desempenho satisfatório comparado a outros catalisadores suportados com TiO₂ (Tabela 2).

Tabela 2. Degradação do corante AM por diferentes catalisadores suportados com TiO₂.

Catalisadores	Condições experimentais				Ref.
	Dosage (g/L)	% degradação	Concen. da solução de AM (mg/L)	Tempo de irradiação (min)	
SIC-TiO ₂	1	52	20	180	[21]
TiO ₂ -Mn dopado	1	~100	5	60	[31]
TiO ₂ -Co dopado	1	~100	5	60	[31]
BiVO ₄ -Fe	1	81	5	30	[7]
ZnAlTi-HDL	1	~100	10	120	[1]
Fe ₃ O ₄ @HDL@Ag/Ag ₃ PO ₄	1	100	10	60	[29]
ZnAlTi-HDL	2	100	35	250	[22]
Fe ₃ O ₄ /ZnCr-HDL	1	~95	5	180	[28]
HT-DS-TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	0,3	~100	24	120	Este estudo

3.3. Análise dos materiais após reação

A fim de examinar a estabilidade do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃, o processo de fotocatalise foi executado 4 vezes com o mesmo catalisador na fotodegradação do AM (Fig. 11). Como pode ser visto na Fig. 11, houve uma pequena redução na percentagem de degradação do AM pelo HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ após a sua reutilização. A atividade fotocatalítica foi diminuída de 94, 92, 89 e 83 % do primeiro ao quarto ciclo, respectivamente, mostrando um bom potencial para aplicações práticas. Os resultados mostram que as nano-partículas de TiO₂ suportada no HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ permaneceram ativas mesmo após 4 ciclos, o que indica a possibilidade de reciclagem do catalisador. Para Wang et al, depois de quatro ciclos, utilizando o catalisador ZnAlTi-HDL, a degradação do AM foi reduzida para 76 % [43].

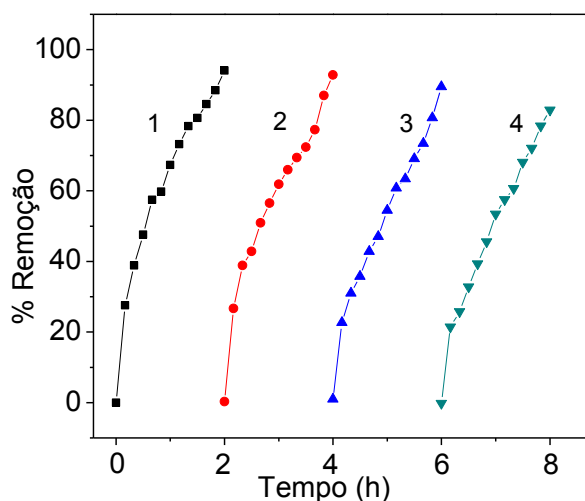


Fig. 11. Ciclos de reutilização do catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂O₃ na fotodegradação do AM sob irradiação. 1- Primeiro ciclo, 2- Segundo ciclo, 3- Terceiro ciclo e 4- Quarto ciclo. Concentração inicial do AM 24 mg/L; dosagem do catalisador 0,3 g/L; temperatura de reação 30 ± 2 °C.

Depois de ter sido usado para o tratamento do AM, o catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ foi separado da solução por magnetização e em seguida seco em estufa a 60 °C sem lavagem. O catalisador recolhido foi analisado antes e após a adsorção e fotodegradação, a fim de verificar a estabilidade e principalmente a permanência do DS no catalisador.

Espectroscopia no infravermelho e de análise de raio-X, foram utilizados para investigar a estabilidade do HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ após 2 h (primeiro ciclo) e 8 h (quarto ciclo) de irradiação UV-Visível para degradação do AM. Os resultados mostraram que os grupos funcionais, bem como a estrutura cristalina do catalisador se mantiveram após utilização.

Os espectros IV do catalisador após adsorção de AM e após a degradação fotocatalítica do AM são mostrados na Fig. 12(C) e (D), respectivamente. Após a adsorção do AM pelo material, Fig. 12(C), observa-se pequenas alterações nas bandas apresentadas pelo IV. A banda em 1600 cm⁻¹ tornou-se mais aguda devido a sobreposição da banda de ν C=N assim como o aumento da intensidade das bandas em 1485 e 1339 cm⁻¹, devido a sobreposição das bandas de ν C=C e C_{Ar}-N, respectivamente, do AM, Fig. 11(C) [55]. Observa-se que após a utilização do catalisador, estas alterações desaparecem, Fig. 12(D), evidenciando que o AM adsorvido pelo catalisador também foi degradado. A semelhança entre os espectros do catalisador antes e após a sua utilização na fotodegradação, indica que o ânion dodecilsulfato permaneceu no espaço interlamelar. Um fenômeno similar foi observado para TiO₂ suportado em HDL intercalado com ânion dodecilsulfato na fotodegradação de ftalato de dimetila, DMP [10]. O espectro mostrado, Fig.

12(D), apresenta picos característicos de DS: CH_2 - faixa que se estende entre 2844 e 2958 cm^{-1} , uma vibração de estiramento simétrico em $\sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ e uma vibração de alongamento assimétricas em $\sim 1057 \text{ cm}^{-1}$ que surge a partir da vibração do sulfonil, $-\text{S}=\text{O}$ [23]. Portanto, DS ainda existia em HT-DS/TiO₂/Fe23 após o 8 h de irradiação UV-Visível, Fig. 12(D).

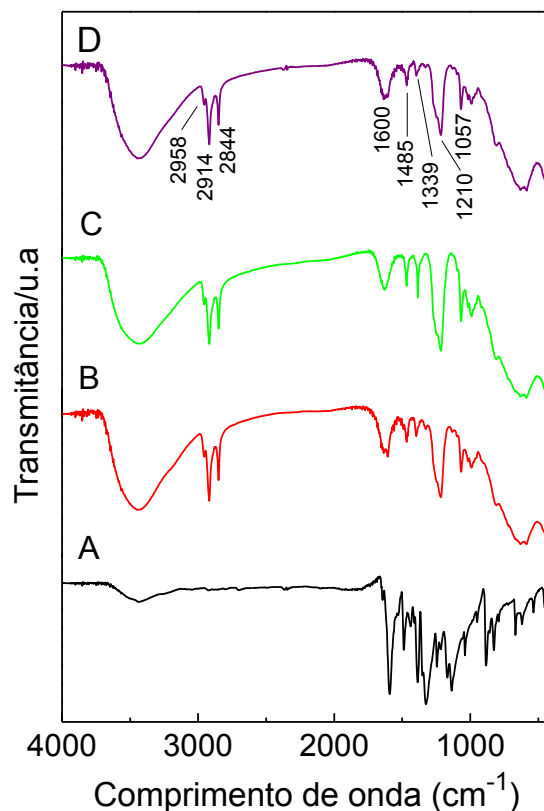


Fig. 12. Espectro de IV dos materiais: (A) AM, (B) HT-DS/TiO₂/Fe23, (C) HT-DS/TiO₂/Fe23 após a adsorção e (D) HT-DS/TiO₂/Fe23 após a fotodegradação.

Para complementar a investigação sobre a possível degradação do DS na camada interlamelar da HT, difratogramas das amostras são apresentados na Fig. 13. O catalisador após várias utilizações não sofreu significativas

alterações na cristalinidade e permaneceu com um espaçamento basal, $d(0\ 0\ 3)$ de 25-26 Å. Ou seja, os ânios DS permaneceram preservados no espaçamento interlamelar da HT, mesmo após 8 h de irradiação UV-Visível. Assim como, o TiO_2 e o óxido de ferro, os picos característicos foram preservados, Fig. 13.

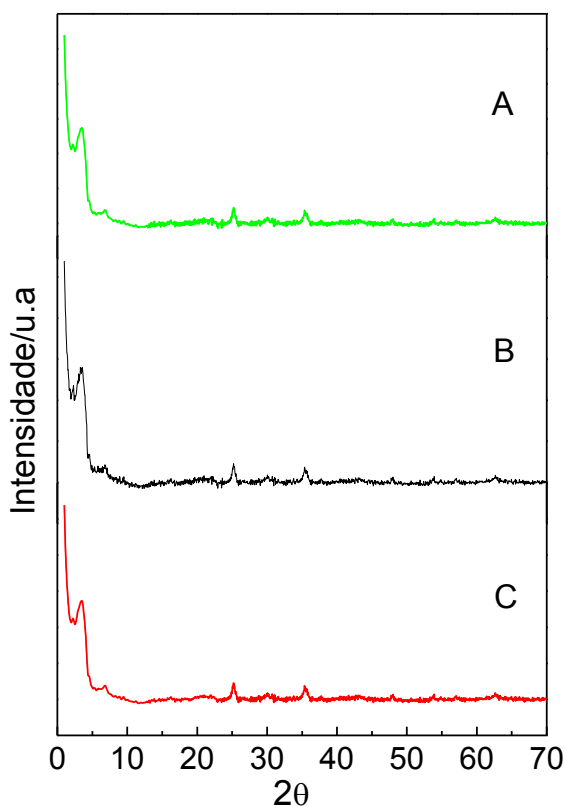


Fig. 13. (A) Raio-X do catalisador HT-DS/ TiO_2 / Fe_2O_3 , (B) após 2 h de irradiação UV-Visível e (C) após 8 h de irradiação.

4. CONCLUSÕES

Catalisadores magnéticos inéditos, HT/TiO₂/Fe e HT-DS/TiO₂/Fe, foram sintetizados neste trabalho. Os novos catalisadores magnéticos foram avaliados na fotodegradação do corante AM, onde se observou o sinergismo de efeito ocasionado pela adsorção no HT-DS, fotoatividade do TiO₂ e característica magnética proporcionadas pelo óxido de ferro. A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi significativamente afetada pela quantidade de TiO₂ e óxido de ferro incorporada na HT e HT modificada com DS. A maior percentagem de remoção do AM, 96 % após 120 min de reação, e 61 % do COT foi obtida com o catalisador HT-DS/TiO₂/Fe de relação molar óxido de ferro:TiO₂ de 2:3. O catalisador HT-DS/TiO₂/Fe₂₃ deslocou a absorção de luz para maior comprimento de onda, sendo necessário menor energia para a atividade fotocatalítica. Além disso, o catalisador pode ser facilmente separado da solução aquosa para reutilização por simples aplicação de um campo magnético externo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Wang, H. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005) 190–196. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.01.013.
- [2] E. Ferrarese, G. Andreottola, I.A. Oprea, Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 128–139.
- [3] A. K. Haritash, C.P. Kaushik, Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 1–15.
- [4] A. Walcarius, L. Mercier, Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 4478-4511.
- [5] V. Golob, A. Vinder, M. Simonic, Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67 (2005) 93–97.
- [6] D.S. Tong, M. Liu, L. Li, C.X. Lin, W.H. Yu, Z.P. Xu, et al., Transformation of alunite residuals into layered double hydroxides and oxides for adsorption of acid red G dye. *Applied Clay Science*, 70 (2012) 1–7. doi:10.1016/j.clay.2012.08.001.

- [7] S. Chala, K. Wetchakun, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO₄ photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 597 (2014) 129–135. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.130.
- [8] Q. Gao, X. Wu, Y. Fan, X. Zhou, Low temperature fabrication of nanoflower arrays of rutile TiO₂ on mica particles with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 322–329.
- [9] Y.C. Hsiao, T.F. Wu, Y.S. Wang, C.C. Hu, C. Huang, Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 250–257.
- [10] Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study. *Journal of Hazardous Materials*, 246-247 (2013) 70–8.
- [11] C. Ooka, H. Yoshida, M. Horio, K. Suzuki, T. Hattori, Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 313–321.
- [12] S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Zhang, X. Yu, J. Du, et al., Synthesis and characterization of TiO₂–montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 579-584. doi:10.1039/b511426h.

- [13] W.H. Zhang, X.D. Guo, J. He, Z.Y. Qian, Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1623–1629.
- [14] R.J. Tayade, R.G. Kulkarni, R. V Jasra, Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ -Coated NaY and HY Zeolites for the Degradation of Methylene Blue in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 369–376.
- [15] R. Sellappan, A. Galeckas, V. Venkatachalapathy, Applied Catalysis B : Environmental On the mechanism of enhanced photocatalytic activity of composite TiO₂/carbon nanofilms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 337–342.
- [16] M.J. Sampaio, C.G. Silva, R.R.N. Marques, A.M.T. Silva, J.L. Faria, Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today Journal*, 161 (2011) 91–96.
- [17] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 3040–3046. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.042.
- [18] M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO₂/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites. *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 235–240.

- [19] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, et al., Characterization and the photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts. *Catalysis Today*, 139 (2008) 69–76.
- [20] C. Gómez-Solís, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma, L.M. Torres-Martínez, Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC-TiO₂ catalysts prepared by sol-gel. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218 (2012) 194–199.
- [21] T.V. Toledo, C.R. Bellato, R.H. do Rosário, J. de O.M. Neto, Adsorption of arsenic(V) by the magnetic hydrotalcite - iron oxide composite. *Química Nova*. 34 (2011) 561–567.
- [22] T.V. Toledo, C.R. Bellato, D.K. Pessoa, M.P.F. Fontes, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using the calcined magnetic composite hydrotalcite-iron oxide: kinetic and thermodynamic equilibrium studies. *Química Nova*, 36 (2013) 419–425.
- [23] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L. a. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 254 (2014) 88–97. doi:10.1016/j.cej.2014.05.094.
- [24] M. Bouraada, M.S. Ouali, L.C. de Ménorval, Dodecylsulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated hydrotalcites as adsorbent materials

- for the removal of BBR acid dye from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*, (2012). doi:10.1016/j.jscs.2012.07.009.
- [25] F. Bruna, R. Celis, M. Real, J. Cornejo, Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226 (2012) 74–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.064.
- [26] C.-Y. Chen, M.-C. Cheng, A.-H. Chen, Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO₂. *Journal of Environmental Management*, 102 (2012) 125–133. doi:10.1016/j.jenvman.2012.02.024.
- [27] J. Sun, H. Fan, B. Nan, S. Ai, Fe₃O₄@LDH@Ag/Ag₃PO₄ submicrosphere as a magnetically separable visible-light photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 130 (2014) 84–90.
- [28] M. Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 911–918. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.076.
- [29] K.A.G. Gusmão, L.V.A. Gurgel, T.M.S. Melo, L.F. Gil, Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. *Journal of Environmental Management*, 118 (2013) 135–143. doi:10.1016/j.jenvman.2013.01.017.

- [30] C. a. S. Barbosa, P.M. Dias, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing iron-phthalocyanine complex: effect of aluminum substitution on the complex adsorption features and catalytic activity. *Applied Clay Science*, 28 (2005) 147–158.
- [31] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P.F. Fontes, Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, 36 (2013) 419–425.
- [32] M.M. Rashad, E.M. Elsayed, M.S. Al-kotb, A.E. Shalan, The structural , optical , magnetic and photocatalytic properties of transition metal ions doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 581 (2013) 71–78.
- [33] M.I. Burrueco, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. *Journal of Molecular Structure*, 1034 (2013) 38–42.
- [34] Y.-S. Li, J.S. Church, A.L. Woodhead, Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (2012) 1543–1550.
- [35] M. Zhao, Z. Tang, P. Liu, Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of*

- Hazardous Materials, 158 (2008) 43–51.
doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.031.
- [36] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205 (2002) 161–172.
- [37] L. Lv, Y. Wang, M. Wei, J. Cheng, Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1130–1137.
doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.117.
- [38] D.H. Quinones, A. Rey, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, P.K. Plucinski, Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 96–106.
- [39] Z. He, T. Hong, J. Chen, S. Song, A magnetic TiO₂ photocatalyst doped with iodine for organic pollutant degradation. *Separation and Purification Technology*, 96 (2012) 50–57.
- [40] F.R. Costa, A. Leuteritz, U.W., D. Jehnichen, L. Häußler, G. Heinrich, Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Applied Clay Science*, 38 (2008) 153–164.

- [41] R. Lu, X. Xu, J. Chang, Y. Zhu, S. Xu, F. Zhang, Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112 (2012) 389–396.
- [42] J. Song, M. Leng, X. Fu, J. Liu, Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn–Al layered double hydroxide precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 543 (2012) 142–146.
- [43] X. Wang, P. Wu, Z. Huang, N. Zhu, J. Wu, P. Li, et al., Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 95 (2014) 95–103.
- [44] H.M. Song, J.M. Ko, J.H. Park, Hybrid Photoreactive Magnet Obtained from Fe₃O₄/TiO₂ Composite Nanoparticles. *Chemistry Letters*, 38 (2009) 612–613.
- [45] S. Liu, H. Sun, S. Liu, S. Wang, Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 298–303.
- [46] Y. Tang, G. Zhang, C. Liu, S. Luo, X. Xu, L. Chen, et al., Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253 (2013) 115–122.

- [47] L. Huang, S. Chu, J. Wang, F. Kong, L. Luo, Y. Wang, et al., Novel visible light driven Mg–Zn–In ternary layered materials for photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, 212 (2013) 81–88.
- [48] I. K. Konstantinou, T. A Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1–14.
- [49] Y. Jing, L. Li, Q. Zhang, P. Lu, P. Liu, X. Lü, Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (2011) 40–47.
- [50] R.F.P. Nogueira, Wilson F. Jardim, A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 2 (1998) 69–72.
- [51] R.L. Ziolli, Wilson F. Jardim, Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21 (1998) 319–325.
- [52] M.S. Lucas, P.B. Tavares, J. A. Peres, J.L. Faria, M. Rocha, C. Pereira, et al., Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. *Catalysis Today*, 209 (2013) 116–121.
- [53] R.K. Sahu, B.S. Mohanta, N.N. Das, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 1263–1270.

- [54] D. Chen, Y. Li, J. Zhang, J. Zhou, Y. Guo, H. Liu, Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 185-186 (2012) 120–126.
- [55] Z. Yu, S.S.C. Chuang, Probing Methylene Blue Photocatalytic Degradation by Adsorbed Ethanol with In Situ IR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13813–13820.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados novos adsorventes magnéticos, HT-óxido de ferro modificados com surfactante DS e DSB, nomeados por HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe. Esses foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Difractometria de Raio-X (DRX), Potencial Zeta e Espectrometria de Adsorção Atômica. As percentagens de remoção do corante AM por HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe foram significativamente maiores (91 e 82 %, respectivamente), ao compararmos a hidrotalcita não modificada, HT-CO₃ (9 %). Estes resultados sugerem que ambos os materiais adsorventes, HT-DS/Fe e HT-DSB/Fe são eficientes para remoção do corante catiônico AM a partir de soluções aquosas.

Foram sintetizados também, novos catalisadores magnéticos, HT-TiO₂-óxido de ferro e HT-TiO₂-óxido de ferro modificado com surfactante DS, nomeados por HT/TiO₂/Fe e HT-DS/TiO₂/Fe. Esses foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Difractometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman. O catalisador de relação molar óxido de ferro:TiO₂ de 2:3, HT-DS/TiO₂/Fe₂₃, mostrou elevada atividade fotocatalítica com remoção de 96 % de cor e 61% do Carbono Orgânico Total (COT) do AM, em um tempo de 120 min.

Os adsorventes e catalisadores são facilmente removidos da solução aquosa, devido às suas propriedades magnéticas e podem ser utilizados de acordo com o interesse: reutilização do contaminante na forma concentrada ou destruição do mesmo, através da adsorção e fotodegradação, respectivamente.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Pesquisas em relação a adsorção e fotocatalise podem ser realizadas com base nos resultados obtidos deste trabalho.

Os adsorventes, hidrotalcita-óxido de ferro magnético intercalado com surfactantes, podem ser avaliados na remoção de pesticidas e herbicidas em água, bem como determinar o efeito da sua aplicação em solos no processo de retenção de tais contaminantes. Estratégia para reduzir a sua mobilidade no solo e diminuir a propagação, liberação controlada, através dos diferentes compartimentos ambientais.

Os catalisadores, hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro magnéticos intercalados com surfactante, podem ser testados quanto a eficácia na remoção/degradação de pesticidas e herbicidas em águas contaminadas.