



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIO DE JESUS DOS SANTOS FERNANDES JÚNIOR

**ESTUDO DE MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS FUNCIONAIS À
BASE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES SUPOSTOS EM
SILICATO LAMELAR**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIO DE JESUS DOS SANTOS FERNANDES JÚNIOR

**ESTUDO DE MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS FUNCIONAIS À
BASE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES SUPORTADOS EM
SILICATO LAMELAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Clécia Santos de Alcântara

ANTONIO DE JESUS DOS SANTOS FERNANDES JÚNIOR

**ESTUDO DE MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS FUNCIONAIS À
BASE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES SUPORTADOS EM
SILICATO LAMELAR**

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Ana Clécia Santos de Alcântara (Orientadora)
Departamento de Química - UFMA

Prof^a.Dr^a. Adriana Araújo Barbosa
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (IFMA)

Prof^o. Dr. Roberto Batista de Lima
Departamento de Química - UFMA

*Dedico,
À minha mãe, Iêda Maria Pestana Fernandes e meus irmãos*

*“A imaginação é mais importante que o conhecimento.
Conhecimento auxilia por fora, mas só o amor socorre por dentro.
Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda. ”*

Albert Einstein

Agradecimentos

A Deus, por sempre me conceder sabedoria em minhas escolhas, por me guiar pelos melhores caminhos, por fortalecer meus sonhos e por me dar coragem para lutar e alcançá-los.

A minha mãe, Iêda Maria Pestana Fernandes, por estar ao meu lado dedicando seu carinho, atenção, cuidado, incentivo e acima de tudo credibilidade, fortalecendo meus sonhos por um futuro melhor. Por me amar desde o primeiro momento que fui gerado. Todo mérito dedico a você, minha guerreira.

A minha avó, Terezinha Sousa Pestana, pelo amor, carinho, cuidado e dedicação em todos estes anos, estando ao meu lado e confiando em mim um futuro melhor.

Aos meus irmãos, Anailde Pestana Fernandes, André Pestana Fernandes, Anderson Pestana Fernandes e Andreza Pestana Fernandes, por estarem ao meu lado me apoiando e me ajudando a tomar as melhores decisões para minha vida.

Ao meu amor, Albino Garros Silva Júnior, por estar ao meu lado, por me amar e confiar em meu potencial, me incentivando a crescer.

Aos meus amigos e companheiros de vida, Erlandson França Mendes, Salomão Fernandes, Luziane Freire Maia, Carla Albuquerque, Marta França e Aquiles Júnior e Suringo Falcão, pelo apoio, amor, confiança e motivação incondicional.

Ao meu grupo, LIM-Bionanos, pelo carinho, apoio e dedicação.

A minha orientadora, Ana Clécia Santos de Alcântara, por fazer parte da minha vida, pela confiança, paciência e incentivo nesses anos.

RESUMO

Neste trabalho, um novo material heteroestruturado baseado na síntese de hidróxidos duplos lamelares suportados em magadiíta, foi sintetizado. Para este fim, hidróxidos duplos lamelares (HDL) de MgAl e ZnAl, ambos nas proporções 2:1, foram sintetizados pelo método de co-precipitação *in situ* em presença do silicato alcalino lamelar. Diversas técnicas físico-químicas (DRX, FTIR, DTA, ICP-OES, MEV e TEM) foram empregados para caracterizar os materiais sintetizados com o objetivo de verificar a existência de interações na interface dos dois componentes. Resultados obtidos por DRX mostram planos de reflexão típicos de magadiíta, confirmando a formação de HDL na superfície do silicato. Interações nanocristalinas entre as porções foram evidenciadas por estudos de espectroscopia onde ocorrem interações entre os grupos hidroxilas de cada componente. Nanopartículas de óxidos metálicos foram suportados em magadiíta empregando a decomposição térmica (calcinação) do componente HDL presente na heteroestrutura MAG/HDL, com o objetivo de obter-se materiais catalisadores formados por óxidos metálicos altamente dispersos suportados em magadiíta. Os materiais calcinados e não calcinados foram avaliados como fotocatalisadores, usando o corante azul de metileno como molécula modelo. Testes fotocatalíticos realizados com as heteroestruturas MAG/HDL e MAG/ODL mostraram uma atividade catalítica melhorada para a degradação do corante, onde a concentração diminuiu consideravelmente em um curto intervalo de tempo de exposição à irradiação de luz UV em comparação ao teste de fotólise. Estes resultados foram obtidos provavelmente devido ao efeito sinérgico resultante das propriedades texturais interessantes, características das heteroestruturas sintetizadas, tornando-os fotocatalisadores promissores na degradação de compostos orgânicos.

Palavras-chave: Magadiíta. Hidróxidos duplos lamelares. Heteroestrutura. Fotocatalisador.

ABSTRACT

In this work, a novel material heterostructured based on the assembly of double layered double hydroxide (LDH) supported in magadiite, was synthesized. For this purpose, layered double hydroxides of MgAl and ZnAl, both in the proportion 2:1, were synthesized by the method of coprecipitation *in situ* in the presence of magadiite. Diverse physicochemical techniques (DRX, FTIR, DTA, ICP-OES, MEV E TEM) were employed to characterize the materials synthesized with the aim of verifying the existence of interactions in the interface of both components. Results gotten by DRX show planes of reflection typical of magadiite, confirming the formation of HDL in the surface of silicate. Nanocrystalline interactions among the groups of hydroxyl of each component. Metallic Oxide nanoparticles were supported in magadiite employing the thermic decomposition (calcination) of the component HDL present in the hetero-structure MAG/HDL, with the aim of getting catalyst formed by metallic oxides highly dispersed supported in magadiite. Calcined materials and non-calcined were evaluated as photocatalysts, using blue dye of methylene as a standard molecule. Photocatalytic analyses were made with "heterostructure" MAG/HDL and MAG/ODL showed a catalytic activity improved in order to degrade the dye, where the concentration decreased considerably in a short interlude of exposition to irradiation of uv light in comparison to the photolysis test. These results were gotten probably thanks to the resulting synergistic effect of textured properties interesting, characteristics of synthesized heterostructured, turning them in photocatalytic promising in the degradation of organic compounds.

Keywords: magadiite; layered double hydroxide; heterostructure; photocatalyst

Sumário

CAPÍTULO I.....	13
INTRODUÇÃO	13
1.1- Materiais Heteroestruturados.....	16
1.2- Silicato Alcalino Lamelar Hidratado: Magadiíta.....	18
1.3- Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	23
1.4- Corantes Orgânicos: azul de metileno	33
1.5- Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	35
CAPÍTULO II	40
OBJETIVOS.....	40
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1- Difração de Raios X (DRX).....	47
4.2- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.3- Análise Térmica Diferencial (DTA)	52
4.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
4.5- Propriedades Catalíticas das heteroestruturas MAG/HDL	56
CAPÍTULO V	63
CONCLUSÃO.....	63
CAPÍTULO VI.....	65

Lista de Tabelas

Tabela 1. Espaços basais entre os diferentes tipos de silicatos lamelares	20
Tabela 2. Principais espécies aniônicas intercaladas em HDLs	26
Tabela 3. Proporção de elementos presentes nas principais amostras obtidas por ICP-OES	49
Tabela 4. Porcentagem de degradação da solução aquosa de AM por diferentes amostras sob irradiação de luz UV em comparação com a literatura	62

Lista de Figuras

Figura 1. Aplicações relacionadas à Nanotecnologia.....	14
Figura 2. Estrutura de um silicato	20
Figura 3. Estrutura da magadiíta, formada por tetraedros de Si/O (A) formando folhas tetraédricas negativas (B) contrabalançadas por cátions.....	21
Figura 4. Magadiíta aplicada para intercalação de hemoglobina para fins biomédicos.....	22
Figura 5. Esquema da formação de VO^{2+}MAG	23
Figura 6. Representação da estrutura de um HDL	25
Figura 7. Polítipos encontrados para os HDLs.....	31
Figura 8. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.....	33
Figura 9. Fotoativação do TiO_2	36
Figura 10. Esquema do sistema montado para a síntese dos HDLs por co-precipitação <i>in situ</i> ...	42
Figura 11. Esquema do reator fotocatalítico do tipo batelada utilizado nos ensaios de fotocatalise com azul de metileno.....	44
Figura 12. Difrátogramas de raios X das amostras a) Magadiíta; b) HDL MgAl; c) MAG/HDL MgAl; d) HDL ZnAl e e) MAG/HDL ZnAl	47
Figura 13. Possível disposição estrutural da heteroestrutura MAG/HDL.....	49
Figura 14. Espectros de FTIR (na região de 4000 a 400 cm^{-1}) das amostras: a) MAG, b) MAG/HDL MgAl, c) HDL MgAl, d) MAG/HDL ZnAl e e) HDL ZnAl.....	50
Figura 15. Espectros de FTIR (na região de 4000 a 400 cm^{-1}) das amostras: a) MAG, b) MAG/ODL MgAl, c) ODL MgAl, d) MAG/ODL ZnAl e e) ODL ZnAl.....	52
Figura 16. Curvas de DTA dos precursores MAG, HDL MgAl e HDL ZnAl.....	53
Figura 17. Curvas de DTA das heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl	54
Figura 18. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de Varredura das amostras: a) e b) MAG; c) HDL MgAl; d) HDL ZnAl.....	55
Figura 19. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de Varredura das amostras: a) MAG/HDL MgAl; b) MAG/HDL ZnAl e c) MAG/HDL ZnAl.....	56
Figura 20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as heteroestruturas calcinadas: a) MAG/ODL MgAl e b) MAG/ODL ZnAl e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para, c) MAG/ODL MgAl e d) MAG/ODL ZnAl	57
Figura 21. Gráfico C/Co (Co 15 ppm) da fotodegradação de AM em função do tempo de irradiação de luz UV em presença da heteroestruturas não calcinadas (a) e calcinadas (b)	58
Figura 22. Gráfico C/Co (Co 15 ppm) da fotodegradação de AM em função do tempo de irradiação de luz UV em presença da heteroestruturas recuperadas não calcinadas (a) e calcinadas (b). Os números (1) e (2) nas legendas indicam o primeiro e o segundo ensaio fotocatalítico.....	60

Índice de Siglas

MAG: Magadiíta
HDL: Hidróxido duplo lamelar
AM: Azul de metileno
PILC: Pillared clays
AIPEA: Association International pour l'Etude des Argiles
CMS: Clay Minerals Society
POAS: Processos oxidativos avançados
BV: Banda de valência
BC: Banda de condução
ODL: Óxidos duplos lamelares
 Θ : Ângulo de difração (Teta)
Rpm: rotações por minuto
d: índice de Miller
UV-Vis: ultravioleta e visível
DRX: Difração de raios X
FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
DTA: Análise térmica diferencial
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
MET: Microscopia Eletrônica de Trasmisão
ICPE: Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

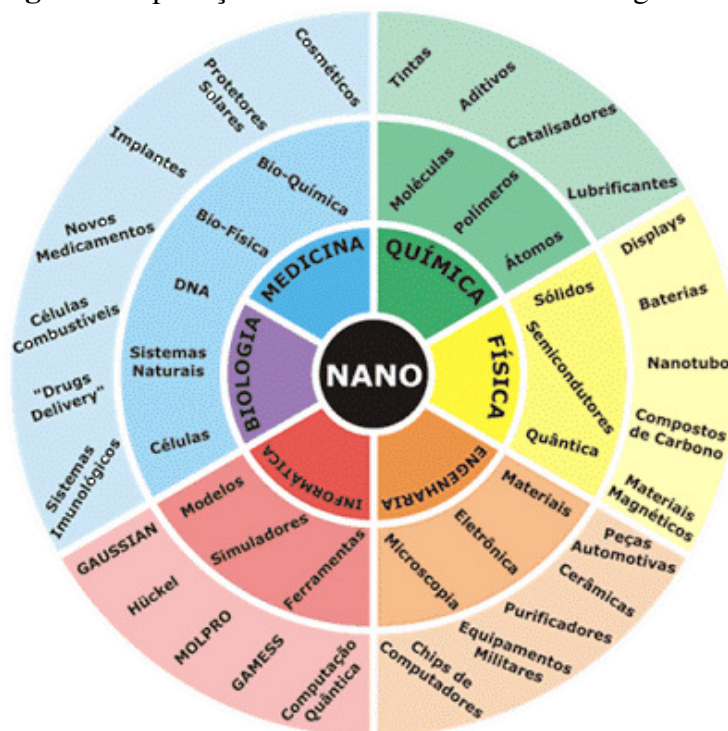
A importância dos materiais na vida humana é tão significativa, que as diferentes eras da civilização foram definidas de acordo com a relação (e o domínio) do homem com os materiais: idade da pedra, do bronze, do ferro, sendo que atualmente considera-se que entramos na era do plástico. A utilização, o domínio, o desenvolvimento e a exploração de diferentes materiais têm uma profunda influência no desenvolvimento social e estão intimamente relacionadas a aspectos socioeconômicos, culturais, geográficos, demográficos, ambientais, dentre outros (ZARBIN, 2007; INTERRANTE *et al.*, 1998).

A relação entre “Química” e “materiais” é direta e inequívoca. A integração entre a perspectiva macroscópica que caracteriza os materiais (propriedades úteis para determinada função), com enfoque atômico/molecular característico da Química dos Materiais Condensados (preparação, compreensão e estudo da reatividade de sólidos e moléculas) é imprescindível para o conhecimento e controle das conexões existentes entre estrutura, propriedades e funções de diferentes materiais. Dessa forma, para a procura de um novo material para uma aplicação específica, deve-se compreender qual é a propriedade que o material deve possuir para que seja usado em determinada aplicação. A partir disto, infere-se qual é a composição química e qual a estrutura do material capaz de fornecer a propriedade desejada e, finalmente, investiga-se a rota de preparação (síntese) capaz de produzir exatamente aquele material (com estrutura e composição química desejada) (ZARBIN, 2007).

Trabalhos de pesquisas e aprimoramento de técnicas para posterior desenvolvimento de novas tecnologias são tarefas primárias da Ciência dos Materiais. Desde o seu advento, esta Ciência foi crescendo com utilização de instrumentos e métodos experimentais clássicos, que no decorrer dos anos, rompe com os padrões de um tradicional laboratório e passa a ir além, alcançando o nível mais moderno de materiais conhecidos atualmente: os nanomateriais. (WU *et al.*, 2016)

Nos últimos anos, materiais obtidos em escala nanométrica tem despertado muito interesse pela ciência com foco em diversos produtos tecnológicos (figura 1). Com novas propriedades, muitas vezes inesperadas e diretamente associados a efeitos encontrados devido as dimensões em nanoescala, o estudo de tais materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa de nanômetros ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como Nanociência e Nanotecnologia (SANCHEZ *et al.*, 2011)

Figura 1. Aplicações relacionadas à Nanotecnologia



Fonte: Retirado de: nanotecnologiananotecnologia.blogspot.com.br

De acordo com Silva (2011), materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão na faixa de nanômetros (10^{-9} m), (tipicamente em torno de 100 nm) e constituídos principalmente por cristais. Por outro lado, Dick (2004), conceitua material nanoestruturado como um material com microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção), na ordem de poucos nanômetros, tipicamente 1-10 nm. Atualmente, uma grande variedade de materiais nanoestruturados é sintetizada com os mais diversos tipos de matérias-primas adequadas para a obtenção de determinados produtos, dentre tais podemos citar os minerais organizados estruturalmente em camadas ou lamelas, tal como a magadiíta e os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) os quais são estruturas capazes de acomodar moléculas hóspedes na sua região interlamelar, tornando-se assim, materiais atrativos dotados com propriedades físicas e químicas aplicados a inúmeros fins (LAGALY e BENEKE, 1991).

O controle do tamanho físico dos materiais na escala 0,1 a 100 nm, caracterizando o regime de tamanho nanométrico é tratado pela Nanotecnologia no sentido de modular fenômenos mesoscópicos característicos dessa condição da matéria. As propriedades ópticas e eletrônicas dos metais e semicondutores dependem fortemente do tamanho do cristalito no regime nanométrico. O estudo de materiais nanoestruturados, dentro da Química do Estado Sólido moderna, leva ao desenvolvimento de métodos de síntese que contemplem o controle de

três parâmetros: tamanho, morfologia e estruturação, que poderão levar as propriedades funcionais desejadas (COSTA, 2011)

Ultimamente, tais materiais têm despertado muita atenção, pois dependendo de suas propriedades, podem ser aplicadas nas mais diversas áreas, mostrando que a relevância da Química de Materiais com enfoque em compostos nanoestruturados é muito grande. Sendo assim, inúmeras pesquisas são desenvolvidas para os mais diversos interesses, tais como aplicações em sensores, energia limpa (materiais para células solares, tecnologias de hidrogênio, baterias de Li), LEDs, purificação de água, catálise, materiais para a área biomédica, dentre outras.

Dentro deste contexto, se destacam os materiais heteroestruturados, conhecidos também como materiais híbridos inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou ainda inorgânico-orgânico, os quais podem ser desenvolvidos a partir da combinação de diferentes sólidos que interacionam em escala molecular, dotados de propriedades sinérgicas interessantes a inúmeras aplicações.

O trabalho aqui realizado insere-se neste contexto. A proposta desta dissertação consiste na síntese de heteroestruturas formadas a partir de materiais precursores bidimensionais com a finalidade de estudar suas propriedades (estruturais e ópticas, por exemplo), correlacionando-as sempre que possível.

Esta dissertação foi organizada em 6 capítulos. No capítulo 1, trataremos dos conceitos inerentes à pesquisa desenvolvida, tais como materiais heteroestruturados e seus precursores, bem como das metodologias de síntese utilizadas para a formação de tais materiais e suas aplicações em âmbito mundial em meio a tecnologias desenvolvidas e aplicadas nas mais diversas áreas, com foco para remediação ambiental. Trataremos também dos danos causados pelo uso de contaminantes orgânicos (corantes) ao meio ambiente e da legislação vigente que trata da regularização de sua utilização.

No capítulo 2, falaremos dos objetivos da pesquisa, mostrando a viabilidade e aplicabilidade desta enquanto tecnologia eficaz no tratamento da água contaminada por corantes.

No capítulo 3, apresentaremos a parte experimental, mostrando a metodologia de síntese dos materiais heteroestruturados, bem como de seus precursores e as respectivas técnicas de caracterização e da metodologia de aplicação dos mesmos.

No capítulo 4 mostraremos os resultados obtidos, com base nas técnicas de caracterização físico-químicas utilizadas e eficazes para a determinação das propriedades que tornam úteis os materiais, tanto para sua síntese quanto para sua aplicabilidade enquanto fotocatalisadores no processo de degradação de corante em meio aquoso. Por fim, trataremos no capítulo 5 das conclusões obtidas na pesquisa, bem como das considerações relevantes para posteriores trabalhos futuros.

1.1- Materiais Heteroestruturados

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe importantes contribuições no avanço da tecnologia. A busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes é um desafio e um dos motivos da evolução técnica e científica atual. Avanços tecnológicos mais surpreendentes são alcançados quando um novo material, com propriedades e dimensionalidade incomuns é descoberto. O número de diferentes estruturas que podem ser obtidas alterando-se as estratégias de disposição e processamento é praticamente ilimitado e suas propriedades físicas nem sempre previsíveis. No entanto, através da compreensão das propriedades dos compostos individuais deve-se ser capaz de criar combinações de materiais que possuem propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas interessantes (BARCELOS, 2015).

Os avanços em pesquisas com materiais híbridos heteroestruturados vem apresentando um desenvolvimento considerável nos últimos anos, devido principalmente ao fato de combinar o conhecimento tradicional com as novas tecnologias. Esse desenvolvimento tem como objetivo atender à crescente demanda por novos materiais funcionais com uma multiplicidade de aplicações em Física, Química, Biologia, Agricultura e Medicina (AGUIAR *et al.*, 2002).

Um dos mais antigos materiais heteroestruturados constituídos por componentes orgânicos e inorgânicos originou-se da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos (TiO_2) em misturas orgânicas, embora nessa época os termos “heteroestruturas” ou “híbridos” ainda não fossem mencionados. Estes termos começaram a ser utilizados nos últimos 20 anos com o desenvolvimento dos silicatos organicamente modificados. Pesquisadores da Toyota® foram pioneiros a terem sucesso no desenvolvimento de materiais heteroestruturados formados por sólidos inorgânicos e polímeros para aplicações estruturais em veículos. (SILVA, 2014)

Nesse contexto, encontra-se a possibilidade de combinar a nível molecular ou nanométrico os componentes orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico ou ainda inorgânico-orgânico, resultando em novos materiais (BEVENUTTI *et al.*, 2009).

Entretanto, cabe estabelecer-se a diferença entre compósitos e heteroestruturas, pois tais termos têm sido inadvertidamente, empregados na literatura como sinônimos. Entretanto, compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas (JOSÉ e PRADO, 2005), usualmente combinadas em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Deste modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes (SAEGUSA, 1995).

As propriedades de uma heteroestrutura não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes inorgânicos; existe um sinergismo que depende também da

natureza química dos segmentos que os constituem e do tamanho e morfologia dos domínios (JOSÉ e PRADO, 2005). Inúmeros métodos de síntese de heteroestruturas já foram explorados para as mais diversas aplicações.

Entre os métodos de organização autocontrolada, podemos citar:

- a) **A síntese *in situ***, que consiste na intercalação de monômeros e posterior polimerização de materiais, para obtenção de nanoestruturas com composição e estruturas controladas (YUEWEM, 2015; YAGHI *et al*, 2003; AONO *et al*, 2012);
- b) **O método solvotermal ou hidrotérmico**, onde a heteroestrutura é preparada num reator de aço inoxidável revestida por Teflon, onde vapores são gerados pelo aquecimento de solventes adequados (YANG, 2016);
- c) **Estratégias das técnicas de exfoliação**, que consistem em métodos físicos mais ou menos precisos, baseados no arrancar micromecânico de camadas finas de determinado material com ajuda de fita adesiva e à repetição sucessiva da manobra nas amostras (DUSARI, 2015);
- d) **Métodos químicos de manipulação processo sol-gel**, que consiste na obtenção de heteroestruturas a partir de reações dos materiais originais com substâncias que fornecem grupamentos específicos para gelificação (JOSÉ e PRADO, 2005), dentre outros.

Atualmente, percebe-se que os materiais híbridos heteroestruturados estão sendo aplicados de forma promissora como fotocatalisadores, fases ativas em processos de membranas, entre outros (ARANDA *et al.*, 2008). Nesta perspectiva, as estratégias para desenvolver eficientes fotocatalisadores, por exemplo, têm-se mostrado como uma das tecnologias eficientes e viáveis em tais processos. Assim heteroestruturas à base de sepiolita, um argilomineral fibroso e óxido de titânio (TiO) apresentaram propriedades fotocatalíticas interessantes para a degradação do fenol (ARANDA *et al*, 2008; BELVER *et al*, 2012; MA *et al*, 2016). Além desta aplicação, heteroestruturas porosas à base de argilas modificadas com pontes de silício localizados na região interlamelar, também conhecidas como “argilas pilarizadas” (PILC, acrônimo em inglês de pillared clays), heteroestruturas de argilas e compostos de grupos tiol são usadas em eletroquímica (TCHINDA, 2007), e em suportes catalíticos, como as heteroestruturas de CdS/Fe₂O₃ e CdS/Fe₃O₄ (HAO, 2014). Heteroestruturas à base de grafeno também já foram sintetizadas, no qual se mostraram potencialmente úteis para a captação e armazenagem de hidrogênio. As primeiras tentativas para gerar materiais heteroestruturados à base de argila e carbono foram obtidas por Kyotani para produção de compostos ecológicos onde camadas de grafeno podem ser acomodadas no espaço interlamelar de minerais argilosos lamelares, mediante a intercalação de poliácrlato em argilas do tipo esmectitas (GARCÍA *et al*, 2013). Nithima

(2011), preparou nanopartículas inorgânicas com estruturas e morfologias controladas em matrizes sólidas formando novos materiais híbridos a base de óxido de zinco (ZnO) com montmorillonita, sintetizados por uma reação entre reagentes de óxido de zinco (cloreto de zinco e hidróxido de sódio) e montmorillonita. Tal heteroestrutura, por ser um semicondutor, é muito empregado devido as suas propriedades como fotocatalisador. Akkari (2015) também sintetizou heteroestruturas à base de materiais argilosos e ZnO, mostrando-se eficientes fotocatalisadores heterogêneos na decomposição fotocatalítica de azul de metileno em meio aquoso. Trabalhos semelhantes foram desenvolvidos por Aguiar et al (2016), onde materiais nanoestruturados à base de argilominerais porosos foram tratados e aplicados como fotocatalisadores na degradação de corantes devido a interações físicas e/ou químicas.

1.2- Silicato Alcalino Lamelar Hidratado: Magadiíta

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre. Ocorre em grande quantidade na forma de silicatos, compostos que contêm o íon silicato, SiO_3^{2-} , e como sílica, SiO_2 , resultado da combinação do silício com o oxigênio, ou com outros compostos (como alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro), naturalmente encontrados na areia (ATKINS, 2006).

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros de SiO_4 , que dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos, a partir de unidades com formato de tetraedros ou octaedros, organizados em cadeias simples, duplas, folhas ou armações tridimensionais. (GREENWOOD, 2002)

Os filossilicatos, estruturas organizadas a partir de folhas tetraédricas, conhecidos também por silicatos lamelares, são classificados conforme o tipo de lamela e em 1:1 ou 2:1 e conforme o número de camadas de tetraedros e octaedros, respectivamente (GREENWOOD, 2002). As folhas tetraédricas são formadas por átomos de silício coordenados a átomos de oxigênio. Nessas unidades formadoras, SiO_4^{4-} , três dos quatros átomos de oxigênio são compartilhados com outras unidades tetraédricas, formando um arranjo hexagonal. O quarto átomo de oxigênio é compartilhado pelo silício da folha tetraédrica e pelo alumínio (ou magnésio) da folha octaédrica. Desta forma, as unidades octaédricas podem ligar-se à camada tetraédrica formando uma estrutura do tipo 1:1 ou duas camadas tetraédricas podem unir-se em sanduíche com uma octaédrica originando estruturas 2:1.

Quando materiais com estrutura lamelar possuem lamelas eletricamente neutras, as camadas organizam-se por interações de Van der Waals. Entretanto, quando as lamelas possuem

carga, o excesso de carga é compensado por íons solvatados por água que podem causar o inchamento da estrutura na direção perpendicular às lamelas. (EYPERT-BLAISON *et al*, 2002)

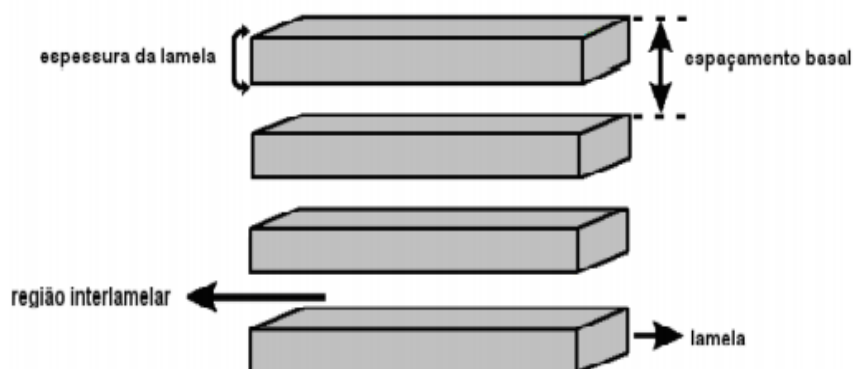
Para estudo e compreensão de materiais inorgânicos lamelares formados primordialmente por redes organizadas em ligações de silício, capazes de realizar troca iônica, faz-se necessário o entendimento de sua constituição e diferenciação com materiais semelhantes, mas que a nível molecular, apresentam inúmeras diferenças quanto as suas propriedades físicas e químicas. Dessa forma, cabe estabelecer-se a diferença entre as argilas lamelares (ou argilominerais) e silicato alcalino lamelar. Geralmente, um conceito amplo de argilas engloba materiais terrosos, de granulação fina, formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio nos quais podem ter ainda em sua constituição, ferro e magnésio, onde oferecem frações pré-organizadas com estrutura de cristal selecionado, com morfologia e composição de características únicas em escala nanométrica e alta área de superfície específica, com capacidade de intercâmbio iônico maior que 100 mEq/100g por diferentes mecanismos (troca iônica ou substituições isomórficas), boa estabilidade térmica, mecânica e química, biocompatibilidade, baixo custo e importantes aplicações ecológicas (ALCÂNTARA *et al*, 2014 ;SANTOS, 1989; VIEIRA *et al.*, 2003).

Entretanto, o conceito que reúne aceitação mais geral, é definido pelo *Joint Nomenclature Committes* (JNCs) que pertence à *Association International pour l'Etude des Argiles* (AIPEA) e a Clay Minerals Society (CMS). Neste sentido, Guggenheim e Martin (1995), membros do Comitê da AIPEA, definem argila como um material de ocorrência natural composto principalmente de minerais de baixa granulometria, que apresenta plasticidade em teores de água apropriados. O tamanho da partícula nas argilas é um parâmetro essencial em todas as definições de argila e geralmente não deve ultrapassar 2 micrômetros (MOORE e REYNOLDS, 1997; MEIRA, 2001). Muitos cientistas estão interessados atualmente em estudar materiais constituídos por camadas separadas por um espaço lamelar, sendo que as argilas naturais representam o grupo mais conhecido destes tipos de compostos. Entretanto, muitos pesquisadores evitam trabalhar esses silicatos porque podem possuir grandes proporções de impurezas além de uma composição analítica variável e formas irregulares de partículas (LAGALY e BENEKE, 1991).

Contudo, outros silicatos lamelares os quais podem ser facilmente sintetizados em laboratório, podem apresentar cristalitos de alta pureza, além de apresentar grande capacidade de troca iônica e superfície para possíveis modificações químicas. Os silicatos alcalinos hidratados podem ser obtidos em laboratório através de sínteses hidrotérmicas que podem demorar de 48 a 400 horas sob altas temperaturas (VIEIRA *et al*, 2003; LI *et al*, 2016). A síntese consiste na reação de uma solução aquosa de NaOH com sílica em várias razões molares. Existem inúmeros tipos de silicatos lamelares, que diferem apenas pela variação do espaçamento basal (figura 2),

isto é, a distância entre os planos basais sucessivos que compreendem a espessura da lamela mais o espaço interlamelar e, pela espessura da camada lamelar (tabela 1).

Figura 2. Estrutura de um silicato



Fonte: MOURA, 2008

Tabela 1. Espaços basais entre os diferentes tipos de silicatos lamelares

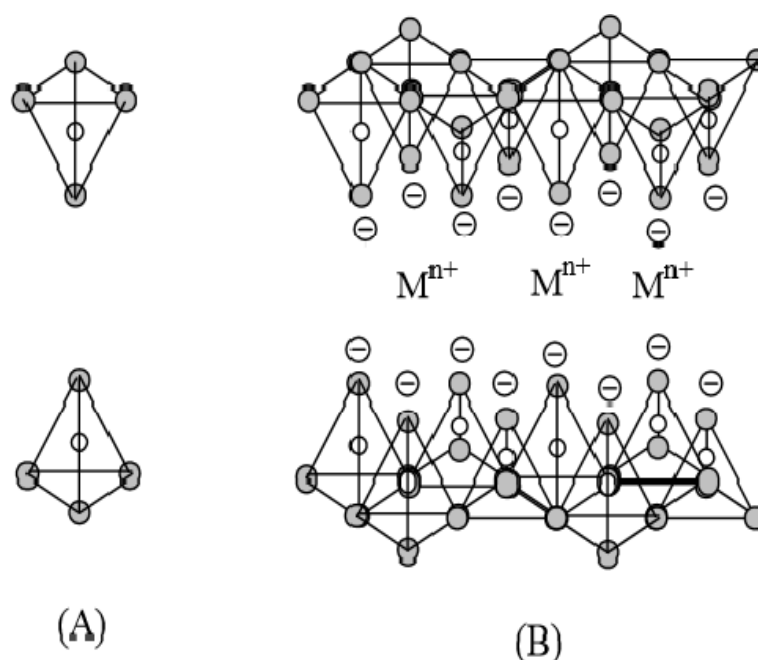
Silicato	Espaçamento Basal (nm)
Makatita	0,90
Kanemita	1,00
Octossilicato	1,10
Magadiíta	1,56
Keniaita	2,00

Fonte: MOURA, 2008

Dentro desta perspectiva, se encontra o silicato alcalino lamelar magadiíta, no qual conceitua-se como um material cristalino hidratado, formado por série de camadas de silicatos. A magadiíta apresenta como fórmula geral $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, e pode ocorrer naturalmente em poucas regiões geográficas. (MOUSA, 2011; LI *et al*, 2016). A Na- Magadiíta (figura 3), descoberto em 1967 no lago Magadi no Kenia, apresenta espaço interlamelar de 1,56 nm. Em sua estrutura, o Si encontra-se no centro de um tetraedro ligado a quatro oxigênios, com excesso de carga negativa em sua superfície, contrabalançada por Na^+ . Devido a isso, a magadiíta pode ser usada para adsorção de cátions e/ou moléculas orgânicas no espaço interlamelar, mediante reações de troca iônica. (TAKAHASHI, 2011; STEUDEL *et al*, 2009; WANG *et al*, 2016).

A composição química da magadiíta está diretamente relacionada com a conversão da sílica em silicatos, obviamente que o silício é o seu elemento principal. A sílica, SiO_2 , é uma rede sólida e dura, insolúvel em água. Ela ocorre naturalmente como quartzo e como areia, que é formada por pequenos fragmentos de quartzo e é normalmente colorida de marrom dourado pelas impurezas de óxido de ferro. Na sílica pura, cada átomo de silício está no centro de um tetraedro de átomos de oxigênio e cada átomo O dos vértices é compartilhado por dois átomos de Si. Assim, cada tetraedro contribui com um átomo de Si e $4 \times \frac{1}{2} = 2$ átomos O para o sólido, que tem fórmula empírica SiO_2 .

Figura 3. Estrutura da magadiíta, formada por tetraedros de Si/O (A) formando folhas tetraédricas negativas (B) contrabalançadas por cátions.

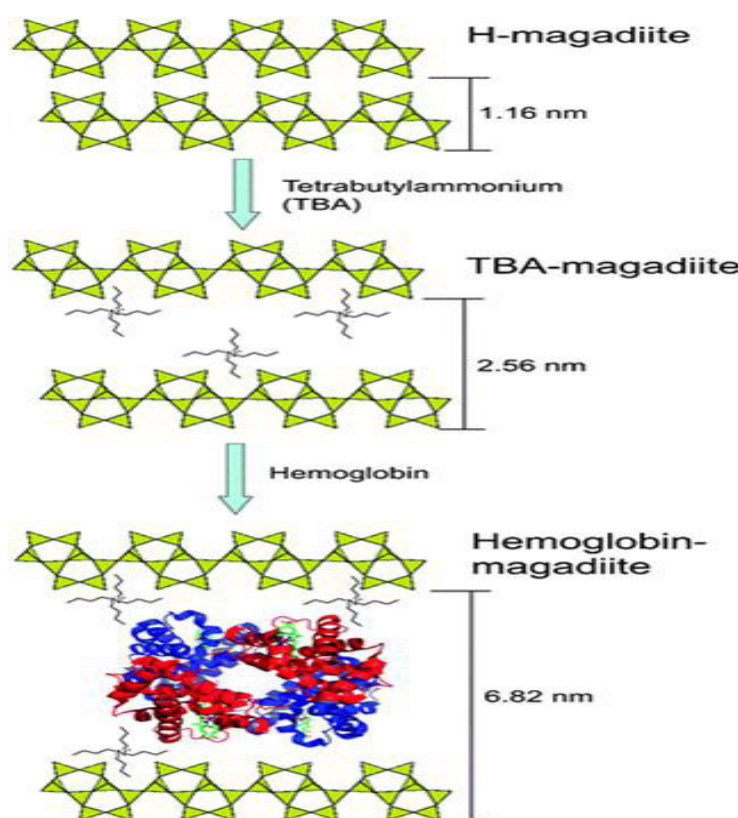


Fonte: MOURA, 2008

Os silicatos lamelares alcalinos hidratados, tal como a magadiíta, são compostos que apresentam átomos fortemente ligados em duas regiões do espaço (planos) e fracamente ligados na região perpendicular a estas lamelas (região interlamelar), que podem ocorrer naturalmente ou através de sínteses hidrotérmicas (MOURA, 2008; PAZ et al, 2016; LI et al, 2016; CUI et al, 2014; CHEN et al, 2014; WANG et al, 2016; MATSUO et al, 2013). O espaço lamelar da magadiíta pode mudar suas características de acordo com os cátions que compensam a carga negativa da lamela, bem como de acordo com o conteúdo de água devido a sua capacidade de hidratação reversível. Tais características lhe conferem interessantes propriedades de troca catiônica, fazendo-se possível adotar estratégias de intercalação e/ou funcionalização para uma determinada aplicação.

Peng (2004) utilizou a propriedade de troca catiônica da magadiíta, com cátion interlamelar H^+ , para intercalação de hemoglobina (figura 4). Para isso, ele estabeleceu mecanismo de preparação do silicato (troca catiônica) por íons tetrabutilamônio, melhorando a reatividade química entre o silicato e componentes orgânicos, favorecendo possível intercalação de moléculas orgânicas. Com tal preparo prévio, intercalou-se hemoglobina na região interlamelar do silicato, melhorando a aplicabilidade deste enquanto sistema de liberação controlada para fins biomédicos (PENG *et al*, 2004). Outros compostos orgânicos do tipo pesticidas já foram intercalados em magadiíta, utilizando a propriedade adsortiva desta para fins agrícolas (MOURA, 2008).

Figura 4. Magadiíta aplicada para intercalação de hemoglobina para fins biomédicos



Fonte: PENG et al, 2004

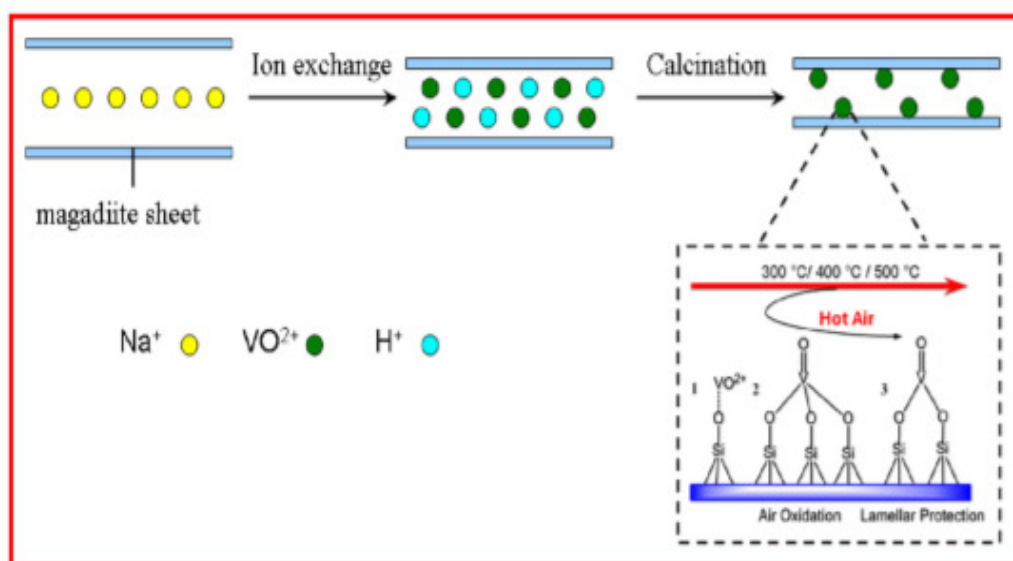
Do mesmo modo, devido a sua alta capacidade de troca de íons, ela tem sido extensivamente aplicada na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água e/ou outros solventes (MOURA, 2008; KATDARE et al, 2000; SALERNO et al, 2002; SAJID et al, 2016).

Além destas aplicações, CHEN (2014) sintetizou heteroestruturas à base de ZnO suportados em magadiíta, a partir de Na-magadiíta, por duas etapas de troca iônica e posterior

tratamento térmico, a fim de que se investigassem as propriedades fotoluminescentes das nanopartículas de ZnO. Seus resultados mostraram que tais propriedades podem ser alteradas pela magadiíta hospedeira, mostrando que esta pode ser aplicada para melhorar propriedades fotoluminescentes de materiais semicondutores.

Devido aos grupos silanóis e siloxanos presentes em sua superfície, a magadiíta é muito utilizada como suporte catalítico aplicado a inúmeros ramos (SAJID *et al*, 2016; KATDARE *et al*, 2000). Wang (2016) sintetizou Na-magadiíta e realizou tratamento ácido para obtenção da forma protônica H-magadiíta. Desta forma, ele pode avaliar a ordem de reatividade de ambas para uma melhor adsorção de materiais em sua superfície e em sua região interlamelar. Observando que as duas formas apresentaram mecanismos análogos de troca catiônica, suportou óxido de vanádio (VO^{2+}), a fim de que se investigassem as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas, concluindo que o silicato pode ser utilizado como suporte catalítico promissor para degradação de contaminantes orgânicos (figura 5).

Figura 5. Esquema da formação de VO^{2+}MAG



Fonte: WANG *et al*, 2016

1.3- Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) representam uma classe fascinante de materiais inorgânicos com composição química e estruturas variáveis. Tipicamente, os hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas, são materiais nanoestruturados bidimensionais que consistem em camadas positivamente carregadas de hidróxidos de metal com ânions e algumas moléculas de água localizadas entre as

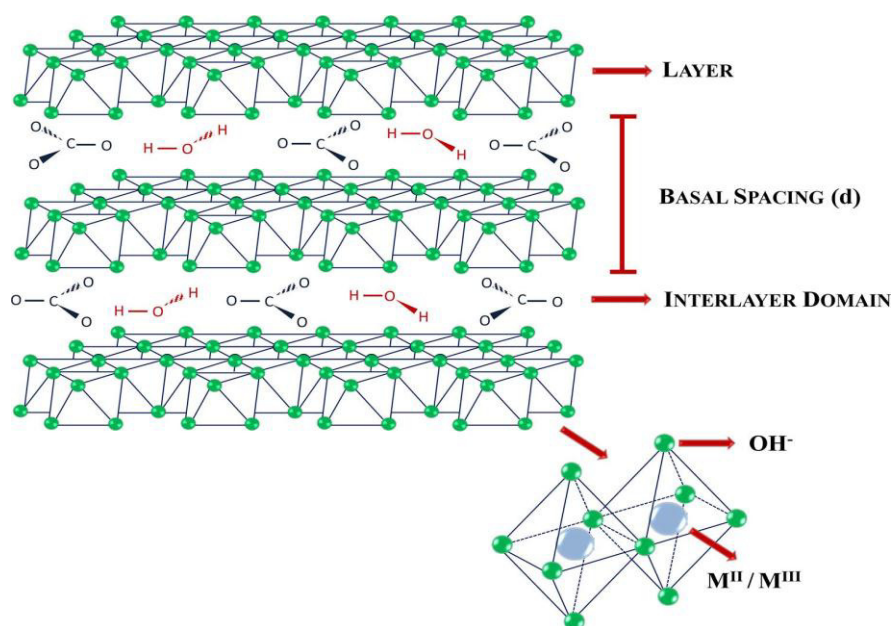
camadas. Os HDL's apresentam como fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A_{n-})_{x/n}.mH_2O$. onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos di e trivalentes, respectivamente, e A^{-n} são os íons hóspedes intercalados na valência n- (SAJID *et al.*, 2015; CREPALDI e VALIM, 1997; CUNHA *et al.*, 2010).

Os hidróxidos duplos lamelares são integrantes da família das argilas aniônicas e reportados pela mineralogia desde meados do século passado, por Kurnakov e Chernykh (1926), Aminoff e Brommé (1930), Read e Dixon (1933) e Frondel (1941). Entretanto, registros datam a descoberta de um material branco que podia ser facilmente macerado, na Suécia em 1842. Tal material resultava em um pó semelhante ao talco, derivando daí o termo “hidrotalcita” (SILVA, 2014). Argilas aniônicas são relativamente raras e formam-se a partir de formações metamórficas ou depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação. O termo “argilas aniônicas” é utilizada em contraposição ao termo “argilas catiônicas” referente, por exemplo, a aluminossilicatos que apresentam camadas negativamente carregadas com cátions compensadores de carga (CREPALDI e VALIM, 1997).

Por via de regra, alguns hidróxidos duplos lamelares compõem parte de uma família mais geral de compostos, denominadas de estruturas lamelares pilarizadas, derivado do acrônimo em inglês *pillared clays* (PILC), pois apresentam nanoestruturas constituídas por ligações químicas de moléculas ou colóides em um “hospedeiro” lamelar, sendo aplicados de forma ampla em vários ramos devido a suas propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas. O termo “hidróxido duplo lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais. Este termo destaca a presença de dois cátions metálicos nas lamelas destes compostos, sendo muito usado também o termo hidrotalcita, entretanto, tal termo refere-se mais a argilas aniônicas naturais, com ânions carbonato intercalados, com lamelas formadas pelo metal divalente magnésio e trivalente alumínio.

Os HDLs possuem uma estrutura semelhante ao mineral brucita, $Mg(OH)_2$, onde Mg^{2+} é rodeada por seis íons OH^- e as estruturas octaédricas resultantes são ligados uns aos outros para formar uma camada bidimensional infinita (Figura 6). Porém neste caso (HDLs) a substituição de alguns íons divalentes por íons trivalentes resulta na formação de uma carga positiva em camadas semelhantes à brucita, sendo esta por sua vez, compensada por ânions que se localizam no espaço interlamelar juntamente com moléculas de água (SILVERIO, 2007; RIVES, 2001).

Figura 6. Representação da estrutura de um HDL



Fonte: VIDIGAL, E.2014

A interação eletrostática entre as camadas mantém a estrutura unida, sendo que diferentes íons podem ser utilizados para formação de HDLs, desde que seus raios não sejam significativamente diferentes dos cátions de magnésio e alumínio (SAJID, 2015).

A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares. No entanto, há um grande número de HDLs contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, sendo constantemente sintetizados e estudados:

- Cátions divalentes: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn;
- Cátions trivalentes: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga.

Todavia, de acordo com Crepaldi e Valim (1997), para um composto ser considerado um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído por apenas dois cátions metálicos. Inúmeros trabalhos (SAJID, 2015; CREPALDI e VALIM, 1997) foram realizados sintetizando HDLs contendo como cátion divalente uma mistura de dois tipos diferentes de sais de metais divalentes, como por exemplo, uma mistura de Mg^{2+} e Zn^{2+} , e como cátion trivalente o Al^{3+} , sendo que para quaisquer HDLs, a razão entre tais cátions pode variar de 1-8, o que corresponde a uma faixa de x de $0,5 > x > 0,14$. Tal razão determina a densidade de carga nas lamelas do HDL, influenciando em propriedades como cristalinidade e troca aniônica.

Em relação às espécies aniônicas intercaladas, inúmeros ânions já foram utilizados de acordo com a seguinte relação:

Tabela 2. Principais espécies aniônicas intercaladas em HDLs

Tipos de Espécies Aniônicas	Ânions
Ânions inorgânicos	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ;
Ânions complexos	$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SiO(OH)_3]^-$
Ânions organo-inorgânicos	sulfatos, sulfonatos, fosfanatos
Carboxilatos	tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos
Polímeros aniônicos	poli(acrilato); poli(acrilonitrila); poli(estireno-sulfonato)
Macrociclos	Ftalocianinas e porfirinas
Biomoléculas	Peptídeos e ATP
Compostos Lamelares	$(Mg_2Al(OH)^{6+} \cdot [Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-)$

Fonte: SILVA, 2014

Além desses ânions, existem casos onde há a presença de mais de um tipo de espécie intercalada, sendo necessária a utilização de técnicas de caracterização avançadas para identificação, tais como análise química e espectroscopia de infravermelho.

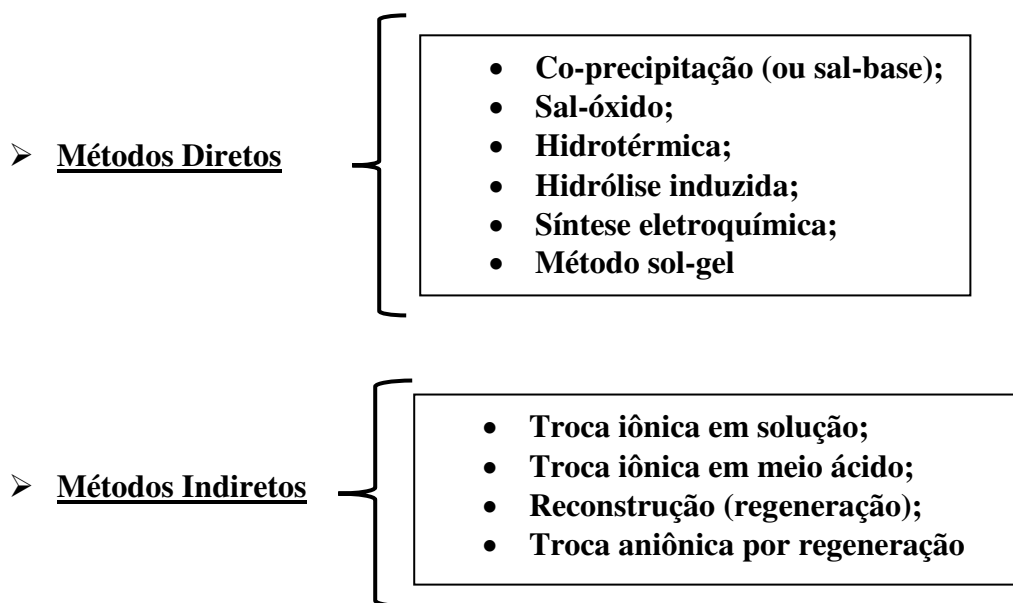
Deve-se considerar ainda, que o conteúdo de água presente nos HDLs também varia. Em qualquer hidróxido duplo lamelar, temos sempre a presença de água na intercamada solvatando os ânions e facilitando o processo de troca iônica, bem como há a presença de água entre os cristalitos provenientes do ambiente. No primeiro caso, as moléculas de água fazem parte da estrutura do hidróxido em si e no segundo, a quantidade de água é proveniente da umidade relativa do ambiente, superficialmente adsorvida devido as interações por ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxila das lamelas e as moléculas de água.

1.3.1- Métodos de Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares

A síntese de uma argila aniônica tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em um certo estado de oxidação, por um outro (ou o mesmo) em um estado de oxidação diferente.

A primeira síntese reportada na literatura data de 1942 e desde então, muitos métodos foram desenvolvidos e empregados para síntese de HDL, sempre visando baixo custo, otimização e eficiência nos resultados. (RIVES, 2001; CUNHA, 2007)

Há duas categorias de síntese de HDL que podem ser escolhidos conforme a composição desejada e classificados em dois grupos gerais:



➤ **Métodos Diretos:**

a) **Co-precipitação (ou sal-base):** método realizado normalmente a pH constante mediante a adição de uma solução aquosa de sais de cátions divalentes sobre uma solução aquosa contendo ânions a ser intercalado. A adição da solução ocorre concomitante a adição de uma base (NaOH ou KOH), que mantém o pH constante para a co-precipitação simultânea dos hidróxidos desses cátions.

b) **Sal-óxido:** consiste na reação entre uma suspensão formada pelo óxido do metal divalente titulada com uma solução de sal formado pelo ânion que se deseja intercalar e o cátion trivalente, mantendo-se o pH levemente ácido (entre 5 e 6), favorecendo a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente

c) **Síntese hidrotérmica:** os óxidos dos cátions di e trivalente são suspensos em água e sobre tal suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada é o ânion que se deseja intercalar, sob altas pressões e altas temperaturas.

d) **Síntese por hidrólise induzida:** síntese realizada com uma solução de pH baixo (ou seja, do cátion que precipita em pH mais baixo), geralmente a do cátion

trivalente, elevando-se o pH até um valor pouco abaixo (0,2 unidades) daquele em que o outro cátion precipitaria, formando um hidróxido. Então, a solução do sal do metal divalente é adicionada lentamente, corrigindo o pH pela adição de uma base.

e) **Síntese eletroquímica:** um eletrodo de níquel metálico (ou platina) é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e nitrato do metal trivalente. O nitrato é reduzido, formando hidroxila e precipitando o hidróxido duplo lamelar na superfície deste eletrodo.

f) **Síntese por método sol-gel:** baseia-se na reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até formação do gel.

➤ **Métodos Indiretos:**

g) **Troca iônica em solução:** este método consiste na substituição dos ânions que ocupam a região interlamelar do HDL por um ânion de interesse.

h) **Troca aniônica em meio ácido:** baseia-se no deslocamento do equilíbrio causado pela reação do ânion interlamelar com o ácido. Inicia-se com a suspensão do HDL precursor com a adição de um ácido cuja base conjugada deseja-se intercalar.

i) **Reconstrução (regeneração ou troca aniônica por regeneração de um precursor calcinado):** este método consiste na reconstrução da estrutura do HDL a partir dos óxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes (obtidos após calcinação do HDL – carbonato até temperatura inferior a 400°C) em água ou em uma solução contendo o ânion que se deseja intercalar. Este método está baseado no chamado “efeito memória”, desde que os óxidos duplos lamelares possuem a capacidade de regenerar ou reconstruir a estrutura lamelar do precursor, e apresenta a seguinte reação geral de hidratação de óxidos mistos:



j) **Troca aniônica por substituição em fase dupla:** consiste na preparação de um HDL precursor intercalado com ânions de tensoativos sulfatados ou sulfonados, onde a troca aniônica ocorre por adição de solução de um tensoativo catiônico em uma suspensão aquosa de HDL contendo o ânion de interesse em contato com uma fase orgânica imiscível.

Por outro lado, se os HDLs forem submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 450°C, são conduzidos a modificações estruturais irreversíveis formando os seus respectivos óxidos mistos ou duplos lamelares, nos quais dependendo dos metais precursores constituintes podem receber potenciais aplicações no âmbito da catálise, por exemplo.

1.3.2- Fatores que influem na síntese

A preparação de uma argila aniônica tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em um certo estado de oxidação, por um outro (ou o mesmo) em um estado de oxidação diferente (THEISS et al, 2016; CREPALDI E VALIM, 97).

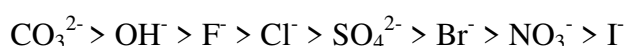
Desta forma, alguns aspectos são importantes para prever se um dado par de cátions pode ou não, formar um hidróxido duplo lamelar. Dentre estes aspectos, podemos destacar:

- a) Diferença entre o tamanho dos raios iônicos dos cátions formadores;
- b) Número de coordenação;
- c) Tamanho da esfera;
- d) Energia do retículo;
- e) Velocidade de adição.

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim um hidróxido simples. Para formar um hidróxido duplo, o número de coordenação dos cátions e seus hidróxidos deve ser o mesmo. Entretanto, não é suficiente que os cátions tenham o mesmo número de coordenação, também é importante que o tamanho dos cátions somando aos ligantes (OH) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio do íon, carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disso, as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions devem ser próximas. Todavia, a maioria dos HDLs conhecidos possuem raios iônicos em torno de 0,5 a 0,74 Å.

Devemos considerar também as possíveis interações (reações) entre os cátions, pois há a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução dos cátions) quanto em meio básico (após a mistura das soluções dos sais de metais precursores com a base), ou ainda, durante o tratamento térmico que é realizado para formar HDLs de melhor qualidade, em alguns casos. Devido a esses fatores, pesquisadores afirmam que para alguns sistemas, dependendo da composição, a formação de HDLs não é possível, como por exemplo, [Cu-Cr-CO₃] e [Mn-Cr-A^{m-}].

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivas, aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática, torna altamente favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é largamente utilizada na preparação de novos HDLs, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado. Miyata classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar:



Esta capacidade de estabilização deve ser considerada, principalmente quando se utiliza o método de co-precipitação *in situ* na síntese de um HDL, pois pode-se notar que a preparação de um hidróxido duplo lamelar com um ânion de menor capacidade de estabilização que a hidroxila, em valores elevados de pH, produzirá compostos que contêm também a hidroxila como ânion interlamelar.

A velocidade de adição da solução de sais de metais precursores é um fator que também deve ser levado em consideração na síntese de hidróxidos duplos lamelares, pois seu controle favorece altos graus de cristalinidade do material. Apesar de ainda não haver estudos específicos sobre a velocidade de adição, observa-se com base nas técnicas físico-químicas de caracterização de sólidos que melhores resultados de cristalinidade são obtidos quando se faz esta adição lentamente e acompanhada de forte agitação.

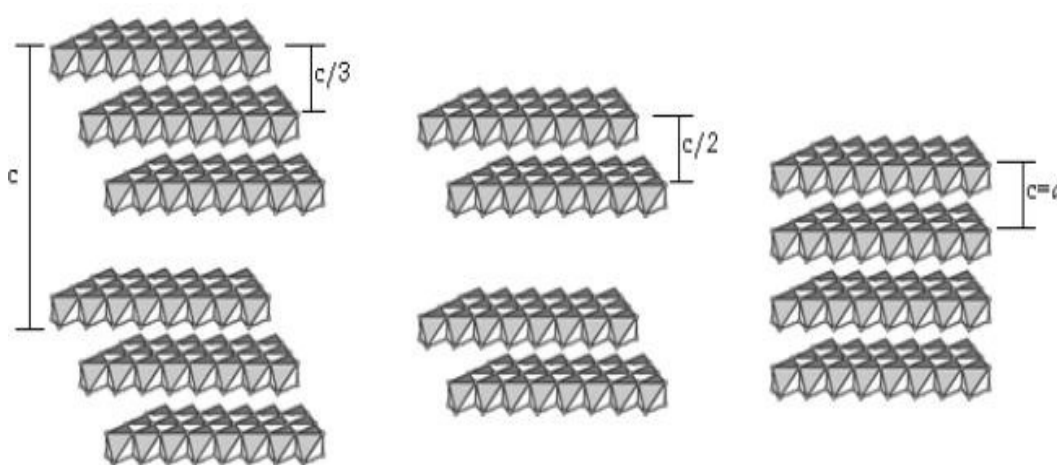
A porosidade e a área superficial dos HDLs, propriedades importantes e que estão intimamente relacionadas, são de grande interesse para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes ou catalisadores. Os valores de área superficial específica, encontrados na literatura, geralmente encontram-se na faixa de 50 a 80 m²/g. Todavia, trabalhos já reportados (SILVA, 2014; CUNHA, 2007; THEISS *et al.*, 2016) mostram que aplicando tratamento térmico esta área pode aumentar, chegando-se a valores de até 200 m²/g.

Como podemos observar, o tratamento térmico dos HDLs é um fator que afeta a área superficial do sólido, formando em muitos casos, um óxido-hidróxido ou um óxido duplo lamelar, que normalmente apresenta uma superfície com área extremamente elevada em relação ao seu precursor e um grande número de sítios básicos, tornando-os materiais promissores para aplicações com fenômenos superficiais.

Variadas técnicas de caracterização são úteis para a obtenção e estudo das propriedades estruturais desses materiais. Estudos de difração de raios X (DRX), por exemplo, mostram que em praticamente todos os HDLs, a região ou domínio interlamelar apresenta certo nível de desordem, confirmadas por características físicas como troca iônica, mudanças no estado de

hidratação e propriedades elétricas. Apesar disso, a estrutura cristalina como um todo e na maioria dos casos apresenta boa cristalinidade organizada em uma estrutura tipo romboédrica. Conforme as ordenações do empilhamento no sistema hexagonal são possíveis três polítipos: 3R, com distância interplanar igual a $c/3$, encontrados na maioria dos HDLs naturais ou sintéticos; 2H, com distância interplanar igual a $c/2$, mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões e 1H, com distância interplanar igual a c , bastante raro e associado a HDLs altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânion sulfato ($d = 11 \text{ \AA}$). (SILVA, 2014). A figura 7 mostra os principais polítipos encontrados para um os HDLs.

Figura 7. Polítipos encontrados para os HDLs



Fonte: SILVA, 2014

O espaçamento basal (d) de um HDL com simetria 3R é o resultado da soma da espessura da camada com o tamanho do ânion interlamelar. Dependendo da composição dos cátions, a espessura da camada pode variar em uma faixa de 4,5 a 4,8 $\text{\AA}$. A distância interlamelar depende da dimensão, da orientação dos ânions entre as camadas, da hidratação e da interação entre os mesmos. Para as simetrias do tipo 1H ou 2H, o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar é menor que o espaçamento basal obtido. Feitknecht atribui este fato à presença de moléculas de água entre o ânion e a lamela.

As propriedades que tornam os HDLs úteis são seu baixo custo, pureza, biocompatibilidade, estrutura bidimensional, elevada área superficial e alta capacidade de permuta aniônica. Devido ainda, à grande variedade dos tipos de cátions que podem ser utilizados para a sua formação, bem como os inúmeros ânions que podem ser intercalados, um número significativo de trabalhos podem ser encontrados, mostrando os HDLs nas mais diversas aplicações, como em :

- Catálise (FAN, 2014; XU, 2011);
- Adsorção (DAS, 2006);
- Células a combustível (LEE, 2005);
- Biomedicina (LAROCHÉ *et al*, 2015);
- Fotocatálise (SÁNCHEZ-CANTÚ, 2017).

O mais notável, no entanto, é o seu potencial como adsorvente, devido os seus grandes espaços intercalares (alta porosidade), grande número de ânions trocáveis entre as camadas positivas e sua estrutura resistente a água. Entretanto, ultimamente os hidróxidos duplos lamelares estão sendo utilizados de forma promissora, como fotocatalisadores eficientes na degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

Sánchez-Cantú e colaboradores (2017), avaliaram a atividade fotocatalítica de hidrotalcitas com distintos ânions interlamelares (acetato e nitrato), na degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz visível. Entre todas as amostras utilizadas por eles, as obtidas a partir do precursor contendo ânion interlamelar acetato, exibiram melhores propriedades fotocatalíticas, obtendo uma degradação de 38% do corante com o material calcinado a partir de 450 °C.

Tais resultados comprovam que quanto maior a temperatura de calcinação dos hidróxidos duplos lamelares, maior é a tendência para formação de óxidos duplos lamelares, como MgO, gerando sítios superficiais interessantes para a formação de grupos reativos oxidantes.

Trabalho semelhante foi realizado por Wang e colaboradores (2014), utilizando um hidróxido duplo lamelar constituído por três tipos de cátions (HDL ZnAlTi) a partir de hidrólise da uréia, avaliando a atividade deste material enquanto fotocatalisador em comparação a alguns outros muito utilizados na literatura (TiO₂ ou ZnO). Seus resultados mostraram uma atividade fotocatalítica melhorada em relação aos tradicionais fotocatalisadores sendo, portanto, altamente eficientes na degradação de corantes orgânicos.

Dinari (2016), sintetizou hidróxidos duplos lamelares a base de ZnCrLa, enquanto cátions formadores das lamelas e fez uso das propriedades desses metais enquanto semicondutores na aplicação deste HDL na degradação também, de corante azul de metileno, obtendo-se resultados satisfatórios.

Portanto, os hidróxidos duplos lamelares podem ser utilizados como materiais promissores em remediação ambiental para degradação de contaminantes (orgânicos ou inorgânicos), a fim de que diminua as taxas percentuais de concentração de tais efluentes, pois estes diminuem a quantidades de luz solar em vários ecossistemas aquáticos, dificultando a

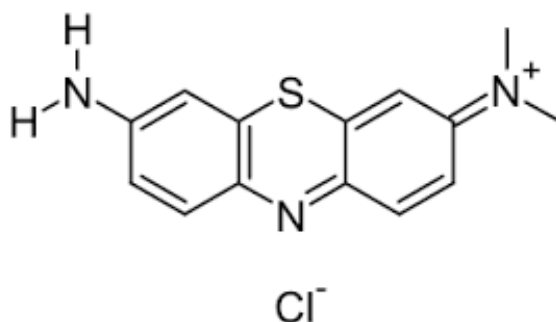
sobrevivência de espécies que fazem uso de energia obtida por mecanismos fotossintéticos para sobrevivência.

1.4- Corantes Orgânicos: azul de metileno

Corantes são todas as moléculas orgânicas, formadas por anéis de benzeno, por isso também chamadas de benzenóides. São substâncias ditas cromóforas, pois possuem cor, sendo utilizadas em inúmeras áreas, como na indústria alimentícia, na produção de tintas (plásticas ou têxteis), na citologia, como corantes lasers, como padrão de fluorescência e em inúmeras outras aplicações (MALUF, 2016).

O azul de metileno é um corante catiônico pertencente à família das fenotiazinas, aromático, heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água ou álcool, que produz solução azul e inodora, que apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e massa molecular 373,9 g/mol. Seu espectro apresenta um pico máximo de absorbância no comprimento de onda 665 nm e sua estrutura está representada na figura 8 (MALUF, 2016; COTTET *et al*, 2014; PEYDAYESH *et al*, 2015; MIRABOUTALEBI *et al*, 2017).

Figura 8. Fórmula estrutural do corante azul de metileno



Fonte: OLIVEIRA, 2016

Utilizado principalmente pela indústria têxtil, os corantes orgânicos são considerados uma das principais fontes de contaminação das águas superficiais. Os efeitos maléficos da presença dos corantes de uma forma geral, nos ecossistemas aquáticos, vão muito além da poluição visual, pois a alteração na penetração da luz pode interferir nos ciclos biológicos da biota aquática, especialmente no processo de fotossíntese e na oxigenação do sistema aquático. (MACEDO, 2012)

As complexas estruturas aromáticas e as propriedades xenobióticas dos corantes os tornam difíceis de serem degradados. Devido a sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de

metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

O uso de corantes pela humanidade é bastante antigo. Existem relatos da utilização de corantes na coloração de tecidos pelos egípcios a cerca de 3.200 a. C e também pelos indianos há 2.000 a.C (ABIQUIM, 2000; OLIVEIRA, 2016). Atualmente, a tecnologia de tingimento consiste de várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, considerações econômicas, dentre outras. O azul de metileno foi um dos primeiros corantes sintéticos fabricados e possui em torno de 120 anos de aplicações diversas, tanto na área médica quanto industrial. Foi desenvolvido inicialmente como um derivado da anilina para ser usado na indústria têxtil por Heinrich Caro em 1876. Porém, em 1870 Robert Koch já havia utilizado o azul de metileno para criar manchas que facilitassem a visualização microscópica de bacilos da tuberculose. De lá até os dias atuais, o azul de metileno vem sendo utilizado em uma ampla faixa de atividades industriais.

Entretanto, os problemas ambientais provocados por tais substâncias têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. O setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas ambientais (KUNZ *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2016).

Os desafios da problemática ambiental permeiam todas as atividades inerentes à atividade industrial. Inúmeras reuniões e conferências mundiais foram realizadas a fim de que fossem discutidos os problemas ambientais globais causados pelo excesso da capacidade de assimilação da biosfera provocados pela atividade humana. No Brasil, em meados da década de 80, uma série de regulamentações tratavam as relações entre a indústria e o meio ambiente, como a Lei sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, ou Lei 6938/81, que define estratégias globais sobre as questões ambientais e as estruturas organizacionais para o tratamento de tais questões (PINO, 2005).

Dentre os diversos setores industriais brasileiros, a indústria têxtil é mundialmente conhecida como uma das maiores consumidoras de água em seus processos produtivos, e devido a isso, umas das maiores poluidoras das águas. Estima-se que entre 10 a 15 % dos corantes têxteis utilizados pelas indústrias sejam liberados nos efluentes durante o processo de tingimento (AMORIM, 2010), e a presença de concentrações menores que 1mg/L (1 ppm) é visível e considerado indesejável (AMORIM, 2010).

Diante de tal problemática causada pelo lançamento de efluentes e do perigo potencial, faz-se necessário o desenvolvimento de processos alternativos e eficientes na degradação de tais contaminantes.

O método de degradação baseado em reações de fotocatalise tem se mostrado importante e viável na degradação de compostos orgânicos, entre eles os corantes, com utilização de materiais que funcionem como bons semicondutores, uma vez que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta. Tais semicondutores apresentam um “band-gap” correspondente, produzindo intermediários reativos capazes de promover a degradação subsequente mais rápida e mais eficiente, permitindo a mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância (KUNZ, 2002).

1.5- Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre as inúmeras metodologias de tratamento de meios aquosos contaminados por corantes orgânicos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são tratamentos químicos que se baseiam na degradação oxidativa de compostos orgânicos de maneira geral (COSTA *et al.*, 2003; MALUF, 2016). Os principais são:

- A- Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$): baseia-se na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a formação de um radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), isto é, a espécie oxidativa que provoca a oxidação do contaminante. A grande desvantagem deste processo é a formação de lodo após a neutralização do meio reacional, sem um modo de descarte adequado (LEE e SHODA, 2008; MALUF, 2016).
- B- Foto fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$): utiliza a hidrólise dos íons Fe^{3+} formados no processo fenton, formando hidroxí complexos ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$), que são irradiados por energia UV-Vis, produzindo novamente Fe^{2+} , que é consumido na reação Fenton e produz outros radicais $\cdot\text{OH}$ por reação radicalar mais eficiente que o método clássico (YAPING e JIANGYONG, 2008; MALUF, 2016).
- C- Fotólise ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$): utiliza a decomposição do H_2O_2 por radiação UV, para a formação de radicais hidroxilas altamente reativos (MALUF, 2016)
- D- Ozonólise (O_3/UV ; $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$): O ozônio (O_3), sob irradiação de luz UV, decompõe-se a subprodutos atóxicos O_2 e H_2O . Portanto, utiliza-se a ozonólise para degradar compostos orgânicos. Também pode produzir H_2O_2 pela reação em meio aquoso com o oxigênio dissolvido, que reduz-se a O_3 , formando radicais $\cdot\text{OH}$ reativos (HORAN, 1999; MALUF, 2016)

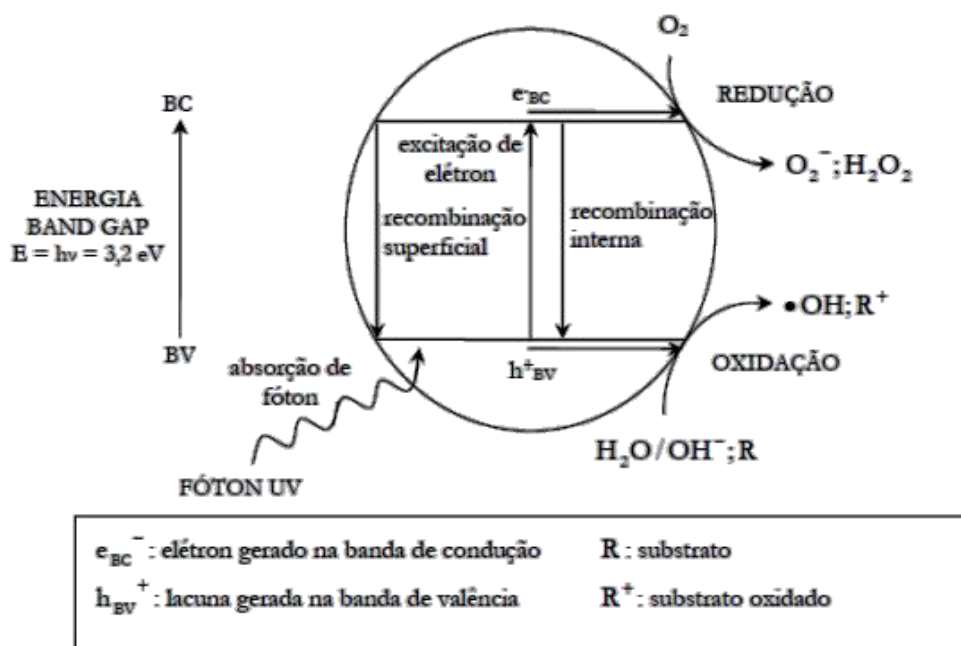
E- Fotocatálise (fotocatalisador/UV): utiliza radiação UV para excitar um fotocatalisador, como TiO_2 ou ZnO . É um processo que favorece a formação de radicais livres, tais como o radical hidroxila (MALATO *et al.* 2009; MALUF, 2016).

Todos esses processos são capazes de converter compostos orgânicos complexos em moléculas simples e biodegradáveis, ou levá-los à completa mineralização, formando CO_2 e H_2O , por intermédio da formação de radical $\cdot\text{OH}$, altamente reativo e com potencial oxidante altíssimo.

Neste sentido, fotocátálise heterogênea mostra-se como uma metodologia viável para a degradação de corantes em meio aquoso, pois consiste no aumento da velocidade de uma reação química provocada pela excitação de um catalisador (semicondutor) por excitação eletromagnética, onde o catalisador é um sólido. Inúmeros óxidos semicondutores, como o TiO_2 (ZHU *et al.*, 2017; DHANYA *et al.*, 2016) e ZnO (BHATIA *et al.*, 2016), são muito utilizados nessas aplicações devido a sua grande estabilidade físico-química e, principalmente, sua estrutura eletrônica (MALUF, 2016).

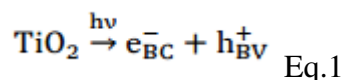
O mecanismo de fotocátálise heterogênea permite a absorção de luz UV gerando hidroxila na interface semicondutor/solução (MACEDO, 2012). Podemos exemplificar o mecanismo de fotocátálise heterogênea, com uso de TiO_2 , como na figura 9 abaixo, que esquematiza a oxidação de contaminantes e exemplifica seus principais mecanismos que podem explicar a fotocátálise de maneira geral:

Figura 9. Fotoativação do TiO_2

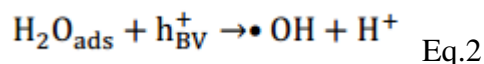


Fonte: MACEDO, 2012

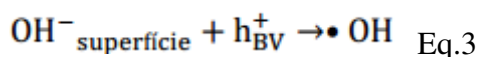
- 1) O TiO_2 absorve um fóton com transição de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC);



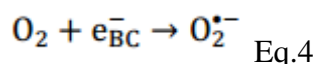
- 2) A água adsorvida reage com a lacuna formada na BV, dando origem a radicais $\cdot\text{OH}$ e H^+ ;



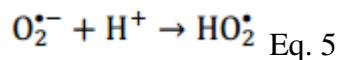
- 3) A hidroxila originada reage com a lacuna na superfície do TiO_2 ;



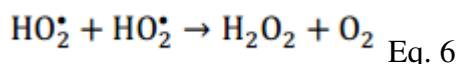
- 4) Há a formação de um radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$);



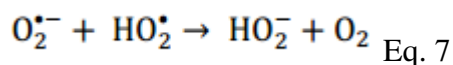
- 5) Um íon radical superóxido reage com o íon de hidrogênio formando peridroxila ($\text{HO}_2^{\cdot}$);



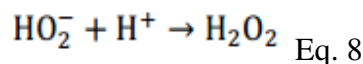
- 6) Os radicais peridroxilas formam peróxido de hidrogênio e oxigênio;



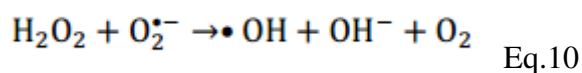
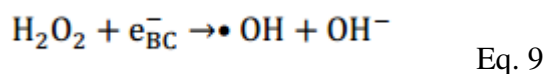
- 7) Superóxido também reage com o cátion H^+ produzindo peridroxila e oxigênio;



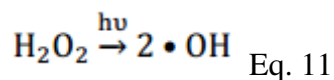
- 8) O ânion peridroxila reage com o cátion H^+ produzindo H_2O_2 ;



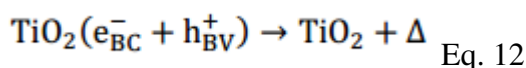
- 9) Radicais hidroxilas são criadas pela quebra do peróxido de hidrogênio;



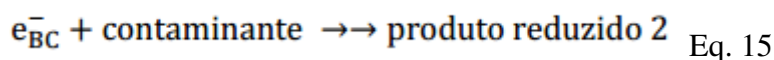
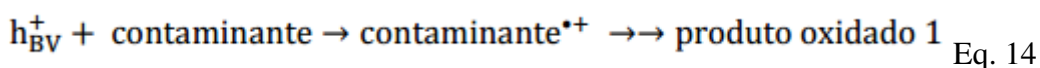
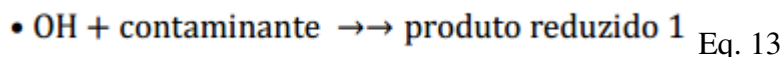
10) Sob irradiação (fotólise), a molécula H_2O_2 se quebra e produz radicais $\cdot\text{OH}$.



Estes radicais estarão em solução ou na superfície do catalisador, e provocarão a oxidação do corante orgânico, sendo que a eficiência da fotocatalise depende da competição entre os processos de recombinação do elétron/lacuna e da retirada do elétron da superfície do semicondutor, da natureza do composto a ser degradado e da presença de outros poluentes. A recombinação elétron/lacuna ocorre sempre com liberação de calor.



Devido ao seu tempo de vida curto, o radical hidroxila, sendo forte agente oxidante, reage com a molécula presente ou próxima a superfície do fotocatalisador, oxidando-o a produtos inofensivos ao meio ambiente.



Portanto, de maneira geral, ao promover a incidência de fótons sobre um fotocatalisador, este absorve energia do fóton igual ou maior à energia mínima (energia do “band gap”) requerida para excitar o elétron e provocar uma transição eletrônica.

Com a promoção do elétron da BV para a BC, são originados sítios oxidantes e redutores que promovem a catálise das reações químicas, resultando a CO_2 e H_2O os compostos oxidados e, reduzindo metais ou outras espécies em solução (FERREIRA, 2005; MALUF, 2016; ZHU *et al.*, 2017).

Com base nestas premissas, esta dissertação possui como foco principal o desenvolvimento de novos materiais heteroestruturados resultantes da combinação do sólido inorgânico de natureza silícica, magadiíta (Na-MAG), e hidróxidos duplos lamelares (HDLs), utilizando estratégias de síntese que surgem da capacidade de troca iônica da magadiíta e, principalmente, de sua capacidade enquanto suporte catalítico eficiente de espécies semicondutoras diversas (CHEN *et al.*, 2014). A estratégia de síntese empregada será a preparação de HDLs em presença de magadiíta (co-precipitação), podendo ser ainda originados óxidos derivados de HDLs mediante tratamento térmico, afim de obter-se óxidos duplos

lamelares altamente dispersos em magadiíta (MAG/ODL), ampliando as propriedades fotocatalíticas e aplicações para propostas futuras.

Assim, desde que ambos os sólidos inorgânicos precursores empregados neste trabalho possuem diferentes composições estruturais, porosidade, capacidade de troca iônica, espera-se que a heteroestrutura magadiíta/hidróxido duplo lamelar (MAG/HDL), bem como seu produto calcinado, apresentem-se como fotocatalisadores promissores, com potencial aplicação nos mais diversos tipos de catálise de compostos orgânicos em meio aquoso

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Esta dissertação possui como objetivo geral desenvolver novos materiais heteroestruturados à base de silicato lamelar alcalino hidratado magadiíta e hidróxidos duplos lamelares (HDL), abordando aspectos fundamentais que vão desde o planejamento de estratégias de síntese a possíveis mecanismos de formação, caracterização, avaliação de propriedades e exploração de possíveis aplicações.

Desta forma, este trabalho visa desenvolver um material capaz de diminuir a poluição ao meio ambiente, por mecanismos de fotocatalise, causados pela utilização de corantes em meio aquoso, tal como azul de metileno, partindo-se dos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar materiais heteroestruturados à base de magadiíta e hidróxidos duplos lamelares a partir de diferentes cátions divalentes e trivalentes;
- Avaliar a formação de HDL em presença de magadiíta;
- Caracterizar as diferentes etapas do processo (preparação da magadiíta, preparação do HDL e formação do material heteroestruturado magadiíta/HDL e magadiíta/ODL) por diferentes técnicas físico-químicas;
- Avaliar as propriedades dos materiais heteroestruturados sintetizados quanto à capacidade de degradação do corante azul de metileno em meio aquoso mediante processos de fotocatalise.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta seção contém os procedimentos utilizados na síntese dos materiais precursores e das heteroestruturas sintetizadas, além das técnicas de caracterização utilizadas para a determinação das suas propriedades. Contém ainda os procedimentos utilizados para a degradação do corante azul de metileno por mecanismo de fotocatalise.

A metodologia empregada consistiu de cinco etapas principais que se seguem: 1º) síntese de Na-MAG; 2º) síntese do hidróxido duplo lamelar (HDL) e óxido duplo lamelar (ODL) de MgAl e ZnAl; 3º) síntese das heteroestruturas magadiíta-HDL e magadiíta-ODL; 4º) Caracterização físico-química do material formado; e 5º) avaliação de possível aplicação das heteroestruturas enquanto fotocatalisadores do corante azul de metileno em meio aquoso.

3.1- Reagentes e solventes

Foram utilizados para síntese e preparo de mostras para análises os seguintes reagentes: sílica fumante, hidróxido de sódio, carbonato de sódio anidro, nitrato de magnésio hexa-hidratado, nitrato de zinco hexa-hidratado, nitrato de alumínio nona-hidratado, ácido nítrico e azul de metileno.

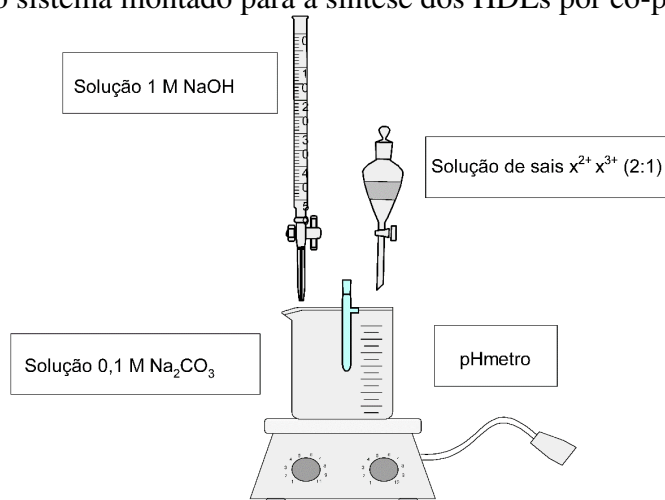
3.2- Síntese da Na-Magadiíta

O silicato lamelar Na-magadiíta (MAG), com fórmula molecular $\text{Na}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$, foi preparada por síntese hidrotérmica com base na metodologia utilizada por Chen e colaboradores (CHEN *et al.*, 2014), onde suspendeu-se 12g de SiO_2 (sílica fumante) em 60 ml de uma solução 1M NaOH. Tal suspensão foi homogeneizada e colocada em autoclaves revestidas por Teflon, vedadas e levadas para estufa para posterior reação hidrotérmica a 150°C por 48 horas. Após esse período, o sólido obtido com pH entre 9 e 9,5 foi lavado com água deionizada para remoção do excesso de NaOH e posterior secagem a temperatura ambiente.

3.3- Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares de MgAl e ZnAl foram preparados pelo método de co-precipitação *in situ*, que consiste na adição de uma solução de sais de cátions divalentes e trivalentes, de forma lenta e sob agitação constante, sobre uma solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado. A figura 10 abaixo mostra o esquema do sistema utilizado para a síntese dos HDLs:

Figura 10. Esquema do sistema montado para a síntese dos HDLs por co-precipitação *in situ*



Fonte: Próprio autor

Assim, para a síntese do HDL MgAl, uma mistura das soluções dos sais de metais divalente $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mmol/L) e trivalente $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mmol/L) foi dissolvido em 250 mL de água deionizada cada, misturados e colocados em funil de decantação. Tal solução salina foi gotejada lentamente e sob agitação constante, a 250 mL de uma solução 0,1M de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Simultaneamente, uma solução 0,1M NaOH foi gotejada ao sistema aquoso, para controle de pH entre 9-9,5 durante a síntese, para melhor formação das lamelas com propriedades estruturais cristalinas, com monitoração por meio de um pHmetro.

Após o gotejamento de toda a solução salina, a suspensão foi mantida sob agitação e envelhecimento por 24 horas para melhor cristalização. Decorrido esse período, a suspensão formada foi centrifugada a 4000 rpm e lavado com água destilada para remoção do excesso de NaOH. O material precipitado foi seco a 60°C , pulverizado e o pó obtido foi submetido a posteriores caracterizações físico-químicas. Parte desse material foi submetido a calcinação a 550°C para obtenção do respectivo óxido duplo lamelar (ODL) (AYALA-LUÍS *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2016). Para a síntese do HDL ZnAl, procedeu-se com uma metodologia análoga ao

preparo do material HDL MgAl, porém neste caso, os sais empregados para foram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3.4- Síntese das heteroestruturas MAG/HDL e MAG/ODL

As heteroestruturas foram obtidas com base no método de co-precipitação *in situ* e o sistema para a sua preparação foi semelhante ao utilizado para a síntese dos HDLs (item 3.3), sendo que neste caso apenas a solução de carbonato de sódio foi trocada por uma suspensão aquosa contendo 1g de magadiíta.

Assim, uma suspensão aquosa contendo 1g da magadiíta em 50 ml de água deionizada foi preparada. Tal suspensão foi borbulhada por 3 horas sob fluxo constante de nitrogênio. Após esse período, 50 ml de uma solução contendo os correspondentes metais precursores divalentes e trivalentes do HDL (Mg^{2+} ou Zn^{2+} e Al^{3+}) foi adicionada lentamente à suspensão do silicato lamelar preparada previamente. Durante toda a síntese, o pH foi corrigido para valores entre 9-9,5 mediante gotejamento de uma solução 1M NaOH. O sólido resultante, após 24 horas de envelhecimento e sob constante agitação, foi centrifugado, lavado com água deionizada e seco à temperatura ambiente para posterior caracterização.

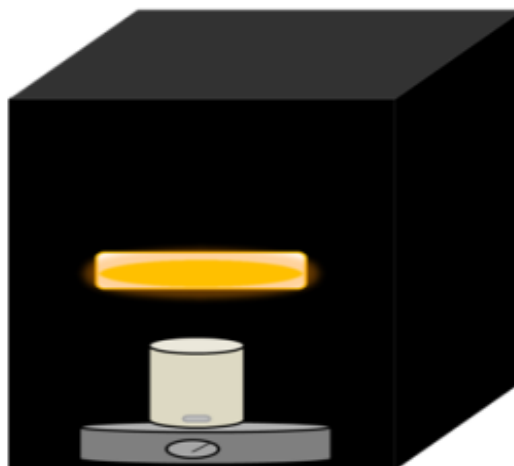
Os óxidos de metais altamente dispersos em magadiíta (MAG/ODL) foram obtidos a partir da calcinação a 650°C de 100 mg de cada heteroestrutura sintetizada previamente.

3.5- Ensaios Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica das heteroestruturas MAG/HDL e de seus produtos calcinados MAG/ODL foram avaliadas por meio da fotodegradação do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso.

Para tal, foi utilizado um reator fotocatalítico do tipo batelada, como mostra a figura 11.

Figura 11.Esquema do reator fotocatalítico do tipo batelada utilizado nos ensaios de fotocátalise com azul de metileno



Fonte: Próprio autor

Para este estudo, uma lâmpada neutra de mercúrio (4.100K , 250 W mm^{-2}) foi usada como fonte de radiação eletromagnética na faixa de UV e colocada acima do meio reacional a uma distância de 10 cm da célula fotocatalítica, a 20°C .

Foram adicionados 25 mg do fotocatalisador em 100 de solução 15 ppm de AM, deixando o sistema agitando no escuro por 20 minutos para alcançar equilíbrio. A fim de avaliar o comportamento cinético da fotodegradação, foram retiradas alíquotas de 4 ml em intervalos de tempo de irradiação preestabelecidos. A concentração de AM foi determinada através da curva de calibração ($y = 0,151x - 0,0216$, $R^2 = 0,9996$), obtidos a partir da intensidade da absorção máxima do corante (665 nm) usando um equipamento Espectrofotômetro UV-Vis 2550 Shimadzu. A taxa percentual de degradação do corante foi definida como

$$E(\%) = (C_0 - C)/C_0 \times 100$$

onde, C_0 é a concentração inicial de AM e C é a concentração residual de AM em intervalos variados de irradiação (RIVES, 2001; SANCHÉZ-CANTÚ *et al*, 2017).

3.6- Caracterização

3.6.1 - Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais mais adequada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Para tal, foram coletados dados de

difração de raios X em um difratômetro XPertProPANalytical usando fonte de Cu K α ($\alpha = 1,54$ nm) com passo 36,46s a 0,026°/min entre valores de 2θ de 5° a 40°.

3.6.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem extensa aplicação na identificação de compostos no que tange a identificação de grupos funcionais com base na aparição de novas bandas ou perturbações nas já existentes. Para isto, os espectros foram registrados em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu IR-Prestige. As amostras foram diluídas em KBr à medida que as amostras foram colocadas no suporte e analisadas em comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} .

3.6.3- Análise Térmica Diferencial (DTA)

O comportamento térmico dos diferentes materiais foram analisados a partir de curvas de análise térmica diferencial (DTA) em um equipamento Shimadzu DTA-60H. Essa análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 100ml/min), da temperatura ambiente a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.6.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diversas amostras com base em imagens captadas a altas resoluções. As imagens possuem caráter visual e a imagem obtida no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (DEDAVID *et al.*, 2017).

A morfologia superficial dos materiais heteroestruturados e de seus precursores foi realizada utilizando um equipamento modelo NOVA NanoSEM 230, que permitiu ainda análise semiquantitativa de elementos.

3.6.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas por um microscópio JEOL 2100 FSTEM, operando em um 200KV equipado com um detector EDX para análise quantitativa. As amostras foram preparadas colocando os produtos em etanol e

imersando-os em um banho ultra-sônico por 15 minutos e seguindo-se por gotejamento da suspensão contendo os materiais na grade do microscópio.

3.6.7 – Espectrofotometria no UV-Vis

É o método de análise óptica mais usado nas investigações biológicas e físico-químicas. Baseia-se na absorção de moléculas com energia radiante. Quando estimulada com um tipo de radiação, a molécula do composto pode sofrer transições eletrônicas por ocasião da energia quantizada (SKOOG; HOOLER; NIEMAN, 2002).

Para esta análise, foi utilizado um espectrofotômetro de UV-Vis 2550 Shimadzu, com leitura da absorção no máximo comprimento de onda para o azul de metileno (665 nm).

3.6.8- Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICPE)

As amostras foram submetidas à digestão ácida, onde 0,1 g de cada amostra foram adicionados a 25 ml de solução 8 M de ácido nítrico sob aquecimento do sistema, a 200°C, durante 30 minutos. Em seguida, o material foi filtrado e do líquido restante foi retirada uma alíquota de 0,5 ml e, transferida para uma solução diluída a 2% da solução ácida, destinados à análise.

Para tal, foi utilizado um equipamento modelo ICPE-9820 Shimadzu, que permite a observação do plasma no modo de configuração axial e radial, proporcionando o modo de observação mais sensível para cada elemento. O equipamento foi operado de acordo com os parâmetros: potência RF (1200 W), fluxo de argônio do plasma (10,0 L/min), fluxo de argônio do plasma (0,60 L/min) e fluxo de argônio de nebulização (0,70L/min).

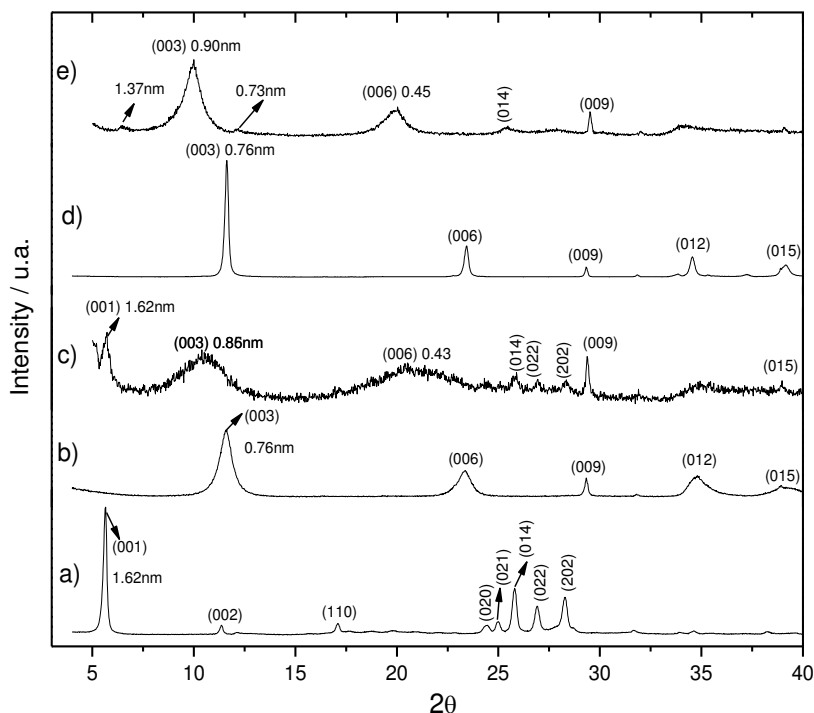
CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Difração de Raios X (DRX)

Os materiais heteroestruturados foram preparados pelo método de co-precipitação *in situ*, onde as lamelas dos hidróxidos duplos lamelares formados pelos cátions Zn^{2+} e Al^{3+} ou Mg^{2+} e Al^{3+} foram formados em presença de magadiíta. Os padrões de DRX da magadiíta utilizada como precursora, dos HDLs MgAl e ZnAl, bem como das respectivas heteroestruturas são mostradas na figura 12. Para o silicato alcalino lamelar hidratado magadiíta (fig. 12a), observamos os planos de reflexão característicos em $5,5^\circ$ e $11,6^\circ$ de 2θ , correspondentes aos planos de difração (001) e (002), respectivamente, indicando a formação do silicato lamelar. Além disso, também é evidenciado um conjunto de reflexões entre os ângulos 25° e 30° de 2θ , atribuídos aos planos (020), (021), (014), (022) e (202), que sugerem um bom grau de cristalinidade do material (WANG *et al.*, 2017; JANSEN *et al.*, 2017).

Figura 12. Difratoogramas de raios X das amostras a) Magadiíta; b) HDL MgAl; c) MAG/HDL MgAl; d) HDL ZnAl e e) MAG/HDL ZnAl



Fonte: Próprio autor

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) formados pelos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} ou Zn^{2+} e Al^{3+} , utilizados como brancos, também são exibidos na figura 12 (fig. 12b e 12d, respectivamente) e mostram padrões de difração característicos em (003), (006), (009), (012) e (015), que correspondem à formação dos hidróxidos com estrutura hexagonal e simetria 3R e sugerem que os hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados com alto grau de cristalização e, indicando, maior organização estrutural do material (BOUAZIZ *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

Por outro lado, a formação de HDL em presença de magadiíta é confirmada pela evidência das reflexões características dos hidróxidos relacionadas aos planos (003), (006) e (009) (fig. 12c e 12e). Além desses valores de reflexão, observamos também os planos de difração em (001), (014), (022) e (202), relacionados à magadiíta inicial. Entretanto, nota-se que a reflexão (003), (fig. 12b), relacionada ao HDL MgAl é deslocada para ângulos mais baixos quando observado na heteroestrutura MAG/HDL MgAl (fig. 12c), mostrando neste padrão um espaçamento basal de 0,86 nm.

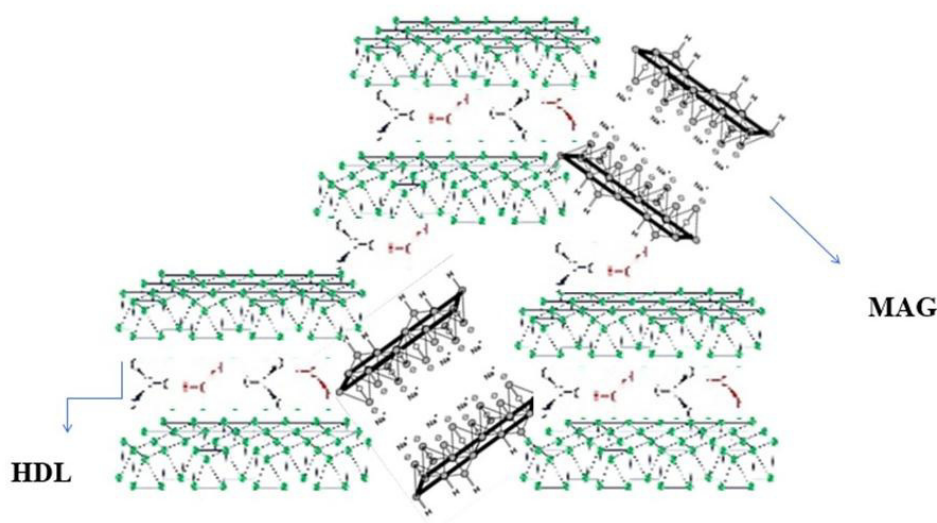
Um perfil de difratometria similar é observado para a heteroestrutura MAG/HDL ZnAl (fig. 12e), onde a reflexão (003) do HDL ZnAl (fig. 12c) também é deslocado para valores menores de 2θ , com um espaçamento basal $d = 0,90$ nm. Este comportamento em ambos os casos, indicam claramente uma fase intercalada, onde neste caso, as camadas negativamente carregadas da magadiíta são usadas para contrabalançar as cargas positivas dos HDLs formados durante o processo de síntese. Levando-se em consideração a espessura das lamelas dos HDLs sintetizados em presença da magadiíta, obtemos lamelas com espessura de 0,48 nm, sendo que a distância interlamelar (Δd_L) compreendem valores de 0,48 nm a 0,38 nm para os materiais heteroestruturados baseado em HDL MgAl e HDL ZnAl, respectivamente.

Tais valores são inferiores às dimensões da magadiíta preparada previamente que mostra espessura de aproximadamente 1,1 nm (KOOLI *et al.*, 2006). Uma possível explicação para esse pequeno grau intercalado, poderia estar relacionado a uma intercalação parcial das lamelas do silicato nas bordas das partículas de HDL, contribuindo para a neutralização das lamelas positivas dos hidróxidos duplos lamelares formadas durante a síntese por co-precipitação *in situ*. Este fato também é corroborado pela presença do plano (001), reflexão típica da magadiíta, presente em todos os materiais heteroestruturados sintetizados, bem como uma ampla reflexão (003) relacionada aos planos dos HDLs nas heteroestruturas.

Esses valores sugerem a formação de uma fase mista, onde as heteroestruturas são provavelmente obtidas com maior quantidade de magadiíta formada na parte exterior da

superfície dos HDLs, produzindo possíveis defeitos (desorganização) das lamelas de hidróxidos duplos, tal como sugerimos na figura 13.

Figura 13. Possível disposição estrutural da heteroestrutura MAG/HDL



Fonte: Próprio autor

As proporções dos elementos presentes nas amostras precursoras e nas heteroestruturas foram obtidas por Espectrometria de Emissão óptica com Plasma e são mostrados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Proporção de elementos presentes nas principais amostras obtidas por ICP-OES

AMOSTRAS	O	Mg	Al	Si	Na
MAG	60%	-	-	40%	
HDL MgAl	70,4%	19,8%	9,8%	-	-
MAG/HDL MgAl	60,1%	17,2%	7,8%	2,3%	12,6%

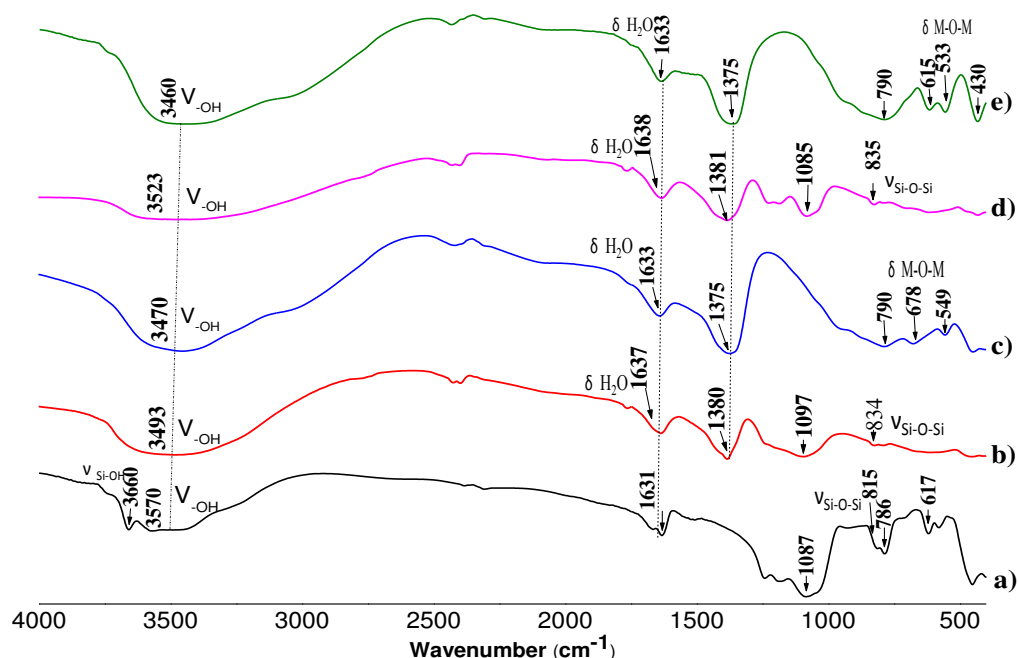
Fonte: Próprio autor

Pelos dados percentuais obtidos, podemos inferir que as amostras precursoras (MAG e HDL) obtiveram a proporção de elementos esperada, bem como a proporção 2:1 utilizada para a síntese dos hidróxidos duplos lamelares em presença de magadiíta foi mantido, com base nos resultados mostrados para a heteroestrutura. Com base nisso, calculou-se a fórmula mínima para o material heteroestruturado MAG/HDL MgAl, obtendo-se: $\text{Mg}_9\text{Al}_4\text{Si O}_{30}\text{Na}_7$.

4.2- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para investigar as possíveis interações e mudanças que ocorreram durante a formação das lamelas de HDL em presença de magadiíta. Dessa forma, os espectros de infravermelho da magadiíta, dos hidróxidos duplos lamelares, bem como das heteroestruturas resultantes da montagem de HDL MgAl e HDL ZnAl sob as lamelas do silicato, são mostrados na figura 14. A magadiíta precursora (fig.14a) exibe bandas características entre 1300 e 950 cm^{-1} atribuídas ao alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e ao estiramento simétrico Si-O⁻, respectivamente. As bandas de absorção relacionadas ao alongamento Si-O-Si aparecem juntas a 815 e 786 cm^{-1} e, os estiramentos Si-O-Si isolados e duplos presentes na estrutura lamelar da magadiíta é observada em 620 e 575 cm^{-1} (MOURA, 2009; NUNES *et al.*, 2011). Uma pequena banda em 3660 cm^{-1} refere-se as ligações SiOH enquanto que a banda mais extensa centrada em 3570 cm^{-1} é relacionada a vibrações de OH localizados na superfície da magadiíta. Os modos de flexão da água são mostrados no espectro em 1631 cm^{-1} .

Figura 14. Espectros de FTIR (na região de 4000 a 400 cm^{-1}) das amostras: a) MAG, b) MAG/HDL MgAl, c) HDL MgAl, d) MAG/HDL ZnAl e e) HDL ZnAl



Fonte: Próprio autor

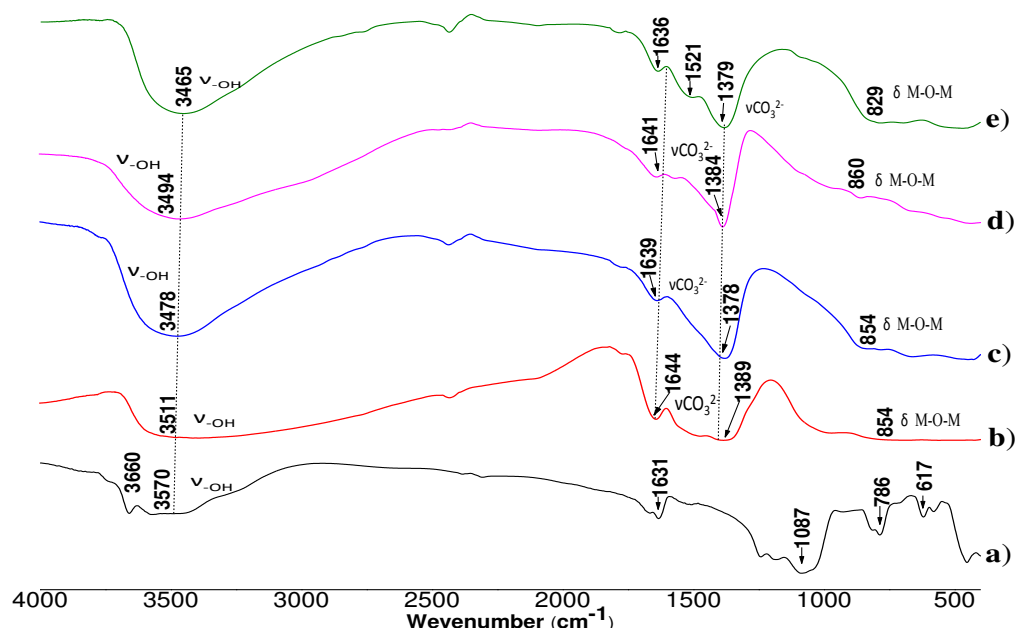
Os espectros dos HDLS MgAl e ZnAl (fig. 14c e 14e) mostram bandas em torno de 3470 cm^{-1} , que são atribuídos às vibrações de estiramento dos grupos OH presentes nas camadas dos hidróxidos duplos lamelares, com estrutura semelhante à brucita. O ombro observado em aproximadamente 3000 cm^{-1} é atribuído a ligações do tipo ponte de hidrogênio entre a água e o ânion localizado na região interlamelar (GOMÉZ-AVILÉS *et al.*, 2016). A banda em 1633 cm^{-1} corresponde a deformação angular no plano das ligações H-O-H e sua intensidade depende do ânion e da quantidade de água interlamelares (LEE *et al.*, 2005). A principal banda de absorção do ânion CO_3^{2-} foi identificada em torno de 1375 cm^{-1} , e está relacionado às vibrações do grupais no espaço interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares. As bandas características entre 790 cm^{-1} e 500 cm^{-1} referem-se a deformações axiais relacionados aos metais divalentes e trivalentes com o oxigênio das ligações M-O-M e M-O (M = Mg, Zn e Al) (LEE *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2016).

Por outro lado, nos espectros das heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl (fig. 14b e 14d), é possível observar características do silicato lamelar magadiíta. Nesse sentido, comparando-se com os espectros dos HDLs (fig. 14c e 14e), observa-se uma aparência com as bandas dos hidróxidos duplos lamelares em aproximadamente 1080 cm^{-1} e 835 cm^{-1} que se associam a vibrações Si-O-Si presentes na magadiíta. No mesmo espectro é possível observar que as bandas relacionadas com as vibrações de OH são fortemente perturbadas na formação da heteroestrutura.

Assim, a faixa em 3470 cm^{-1} no HDL é deslocada para números de onda maiores nos espectros das heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl a valores equivalentes a 3493 cm^{-1} e 3523 cm^{-1} , respectivamente. Este deslocamento de bandas sugere o estabelecimento de ligações de hidrogênio provavelmente entre os grupos silanóis presentes na superfície da magadiíta e os grupos OH disponíveis nas camadas dos HDLs, fazendo com que tais bandas se dirijam para valores de frequência mais altos. Há evidências de possíveis interações relacionadas aos modos de flexão das moléculas de água em torno de 1630 cm^{-1} . Neste caso, esta banda é deslocada para números de onda maiores e menores, mostrando em ambos os materiais heteroestruturados uma banda em 1638 cm^{-1} (fig. 14b e 14d). Embora todos esses deslocamentos sugiram o estabelecimento de interações entre a magadiíta e o HDL na heteroestrutura, deve-se notar que a presença da banda atribuída ao ânion CO_3^{2-} em torno de 1380 cm^{-1} ainda é observada, o que implica que o carbonato ainda está sendo usado como ânion compensador de cargas das lamelas do HDL.

A figura 15, exibe o espectro das heteroestruturas calcinadas, MAG/ODL MgAl (fig.15b) e MAG/ODL ZnAl (fig. 15d).

Figura 15. Espectros de FTIR (na região de 4000 a 400 cm^{-1}) das amostras: a) MAG, b) MAG/ODL MgAl, c) ODL MgAl, d) MAG/ODL ZnAl e e) ODL ZnAl



Fonte: Próprio autor

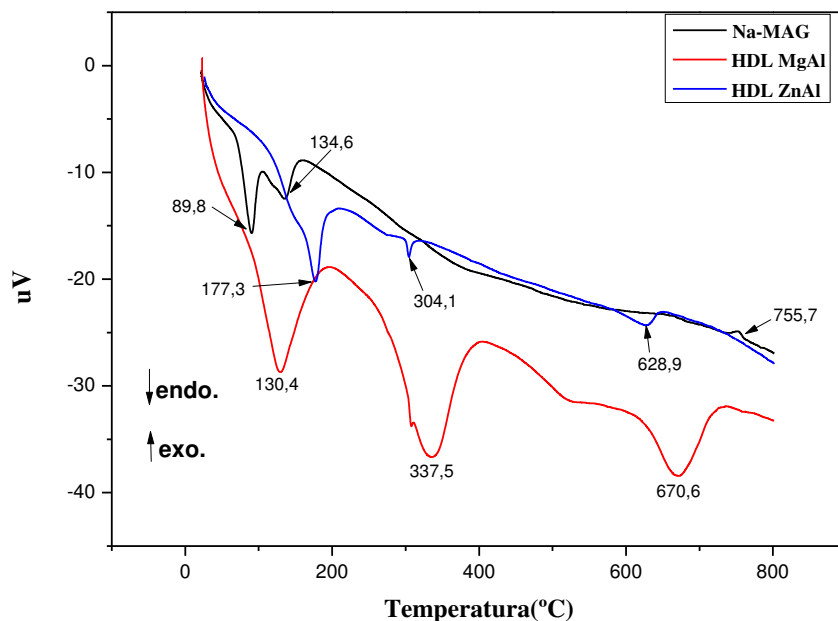
Assim como nas heteroestruturas não calcinadas, é possível observar que a faixa em 3465 cm^{-1} e 3478 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de estiramentos dos grupos OH presentes nos óxidos duplos (fig. 15c e 15e) são deslocados para números de ondas maiores, o que indica a impregnação dos óxidos altamente dispersos na superfície da magadiíta. Observamos ainda que as bandas em torno de 854 cm^{-1} e 860 cm^{-1} , referem-se às vibrações MgO e AlO (ZOU *et al.*, 2016; ZOU *et al.*, 2016; XIA *et al.*, 2012).

4.3- Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos materiais precursores e dos materiais heteroestruturados são mostrados nas figuras 16 e 17, respectivamente e foram registrados na faixa de 25°C a 800°C, sob condições de fluxo de nitrogênio, confirmam a boa estabilidade térmica das heteroestruturas.

A curva DTA da magadiíta (fig.15) é caracterizada pela remoção de moléculas de água intercaladas e ligadas aos cátions Na^+ (KOOLI *et al.*, 2006). Após o processo de desidroxilação, há a cristalização da estrutura da magadiíta em tridimita, evidenciada por um evento exotérmico a 755°C (MOURA, 2009; WANG *et al.*, 2017).

Figura 16.Curvas de DTA dos precursores MAG, HDL MgAl e HDL ZnAl

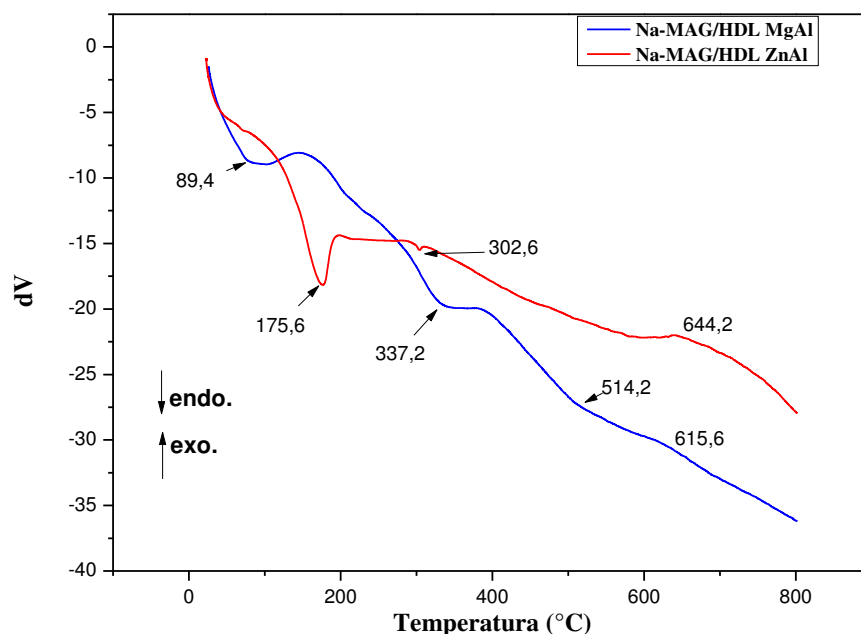


Fonte: Próprio autor

O comportamento térmico do HDL MgAl e HDLZnAl (fig.16), contendo como ânions compensadores de carga CO_3^{2-} , indicam que as estruturas lamelares dos HDLs são termicamente estáveis na faixa de 200° a 250°C. Quaisquer eventos abaixo destes valores são atribuídos à eliminação de moléculas de água na superfície externa e na região interlamelar (CONSTANTINO *et al.*, 1995). Nessas mesmas curvas, são evidenciados picos endotérmicos em torno de 304°C e 629°C para HDL MgAl e 337°C e 670°C para HDL Zn Al, que são atribuídos à liberação dos ânions carbonato intercalados presentes em ambos os sólidos seguidos da desidroxilação das lamelas para formar-se seus respectivos óxidos metálicos mistos (NUNES *et al.*, 2011). Devido à desidroxilação e decomposição dos ânions CO_3^{2-} , água e dióxido de carbono são liberados, dando origem a um maior volume de mesoporos em relação ao HDL inicial (além da formação de microporos), resultando em materiais interessantes para aplicações catalíticas.

A figura 17, abaixo, exibe as curvas de DTA para os materiais heteroestruturados MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl, ambos realizadas sob fluxo de nitrogênio e na faixa de 25°C a 800°C.

Figura 17.Curvas de DTA das heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl



Fonte: Próprio autor

As curvas de DTA das heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl mostram perfis de decomposição térmica bastante diferentes das amostras dos HDLs e da magadiíta precursora. Neste caso, observa-se que a liberação de água na região intercrystalina associada ao pico endotérmico a 130°C no HDL MgAl (fig.16) não é observada na respectiva heteroestrutura MAG/HDL MgAl (fig.17), mostrando boa estabilidade térmica desta até 300°C. Acima desta temperatura, ocorre a decomposição dos ânions CO_3^{2-} (337°C), acompanhada de eventos discretos de desidroxilação (aproximadamente 615°C). Além dos picos endotérmicos a 175°C e 302°C na amostra do material heteroestruturado MAG/HDL ZnAl, atribuídos à eliminação da água e do ânion carbonato, respectivamente, o pico endotérmico relacionado à desidroxilação das lamelas do HDL ZnAl, foi deslocado para valores de temperatura mais elevados na heteroestrutura, aparecendo como um pico exotérmico em 650°C. Este aumento de temperatura de desidroxilação sugere uma melhora na estabilidade térmica das heteroestruturas MAG/HDL obtidas.

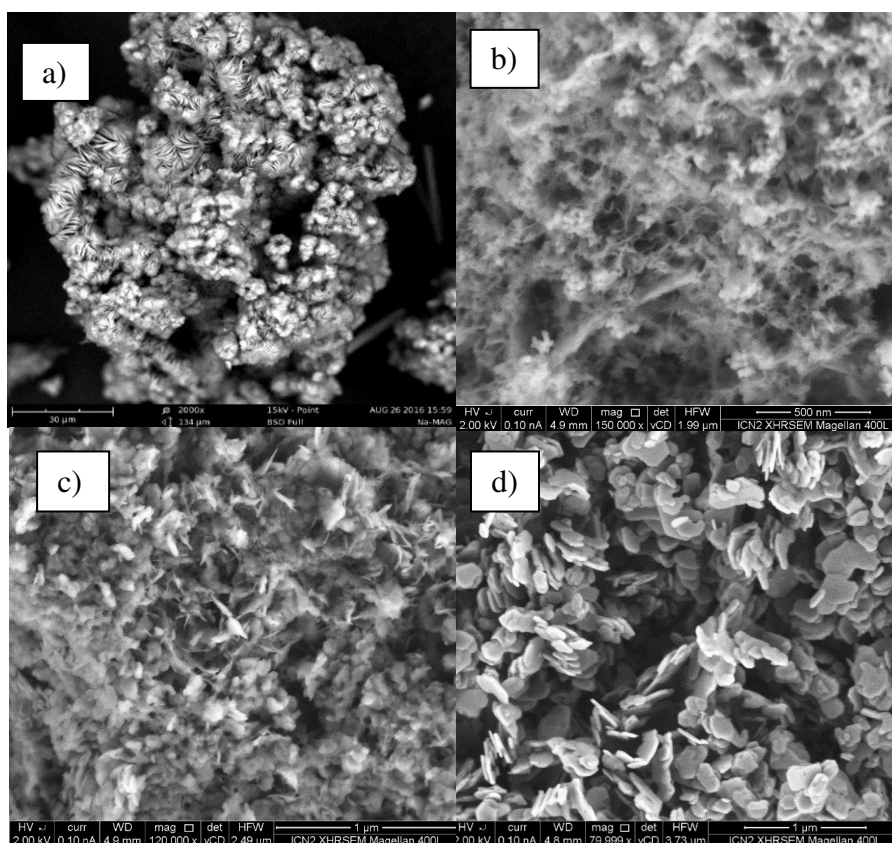
4.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A figura 18 mostra as imagens obtidas para os precursores magadiíta (fig. 18a e 18b), HDL MgAl (fig. 18c) e HDL ZnAl (fig 18d). Podemos observar a morfologia típica do silicato alcalino lamelar magadiíta, com estrutura organizada com formato de “rosa” (MOURA, 2009). Por outro lado, o HDL MgAl (fig. 18c) e o HDL ZnAl (fig. 18d) exibem a morfologia típica de

materiais do tipo, organizados estruturalmente em camadas sobrepostas (organização estrutural), que corrobora com os valores obtidos para os mesmos através da difratometria de raios X, que comprovou o grau de cristalinidade os hidróxidos duplos lamelares (SEFTEL *et al.*, 2008).

Nas imagens obtidas para as heteroestruturas (fig. 19) MAG/HDL MgAl (fig. 19a) e MAG/HDL ZnAl (fig. 19b), é observada a morfologia resultante das interações entre a magadiíta utilizada como suporte catalítico e os HDLs formados em sua presença. Assim, é possível evidenciar a existência de microcristais de HDL em forma de plaquetas relacionados à formação de hidróxidos duplos lamelares em presença ao silicato alcalino lamelar (*in situ*).

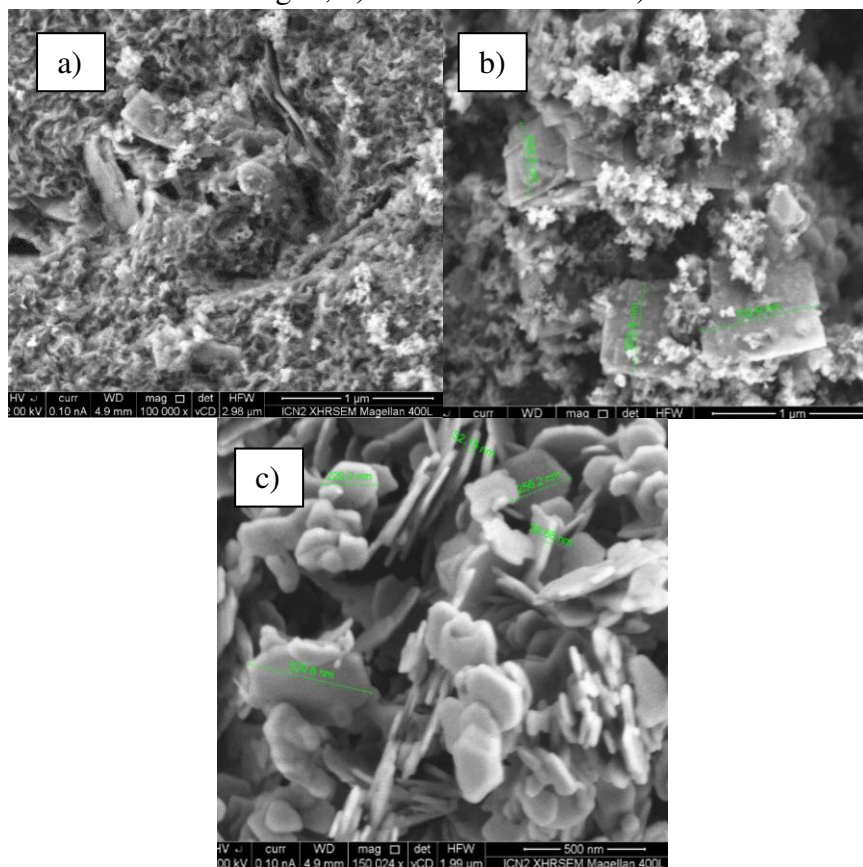
Figura 18. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de Varredura das amostras: a) e b) MAG; c) HDL MgAl; d) HDL ZnAl



Fonte: Próprio autor

O tamanho das lamelas encontrados para esses heterocompostos (fig.19b) está em torno de 520 nm, que é praticamente o mesmo tamanho quando comparado aos valores encontrados para o HDL ZnAl tomado como branco (fig.19c). Pode-se ainda observar que há uma forte integração dos HDLs formados e as partículas de magadiíta. Tais observações podem resultar em interessantes efeitos sinérgicos em vista de uma propriedade específica, tais como aquelas relacionadas a fenômenos de superfície, por exemplo.

Figura 19. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de Varredura das amostras: a) MAG/HDL MgAl; b) MAG/HDL ZnAl e c) MAG/HDL ZnAl



Fonte: Próprio autor

4.5- Propriedades Catalíticas das heteroestruturas MAG/HDL

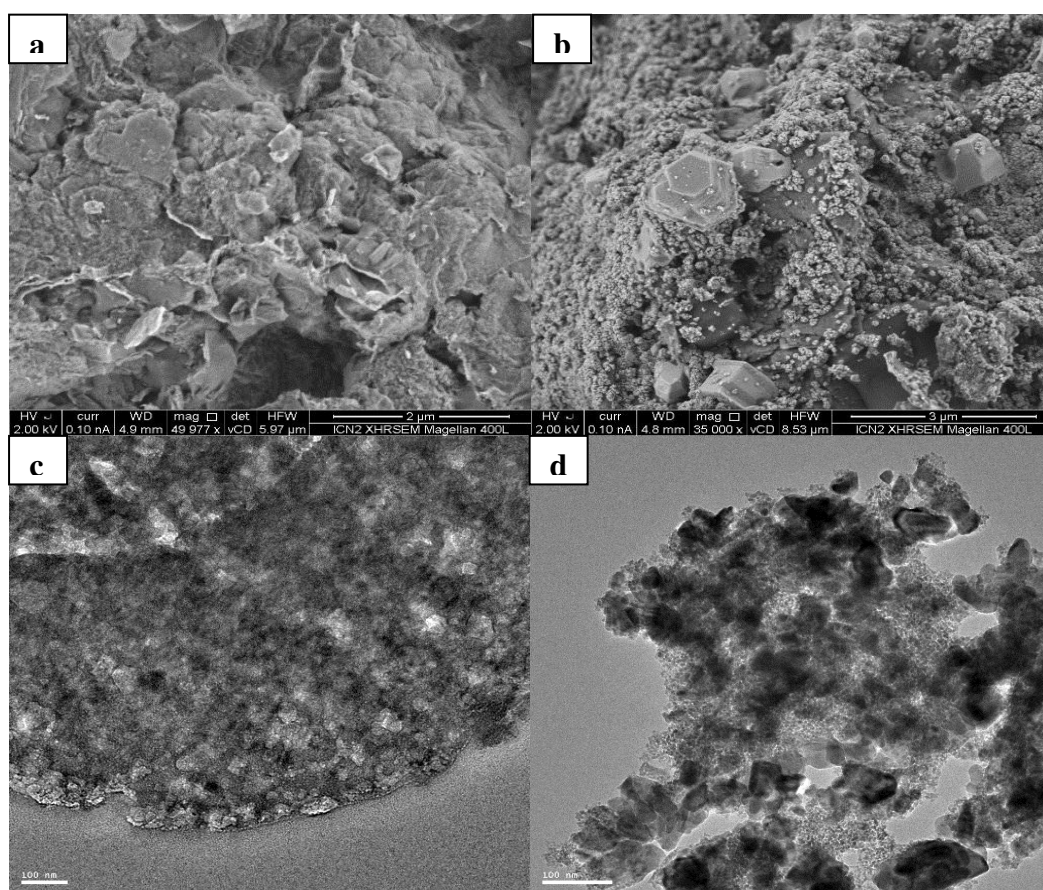
As heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl aqui sintetizadas podem apresentar interessantes propriedades como fotocatalisadores, com base nas características físico-químicas e estruturais já apresentadas.

Sabe-se que o composto HDL pode ser transformado em óxido duplo lamelar (ODL) por aquecimento a uma determinada temperatura e, tais processos de decomposição são de grande importância para originar catalisadores a partir de óxidos ou óxidos-suportados.

Levando-se em consideração tais propriedades, nanopartículas de óxidos de metais com suporte em magadiíta foram preparados empregando decomposição térmica (calcinação), a 550°C, das heteroestruturas MAG/HDL MgAl e MAG/HDL ZnAl, sob condições de fluxo de ar, a fim de obter-se catalisadores a base de óxidos metálicos altamente dispersos suportados em magadiíta.

Na figura 20, são exibidas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os óxidos MAG/ODL, a partir da calcinação das heteroestruturas MAG/HDL MgAl (MAG/ODL MgAl) e MAG/HDL ZnAl (MAG/ODL ZnAl). A partir dessas micrografias é possível observar que houve uma mudança nas morfologias das heteroestruturas, onde os compostos MAG/ODL apresentam uma morfologia típica de óxidos, representadas pelas regiões mais claras (SEFTEL *et al.*, 2008). Nas mesmas imagens é possível observar também que as morfologias das lamelas passaram a apresentar um formato geral hexagonal.

Figura 20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as heteroestruturas calcinadas: a) MAG/ODL MgAl e b) MAG/ODL ZnAl e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para, c) MAG/ODL MgAl e d) MAG/ODL ZnAl

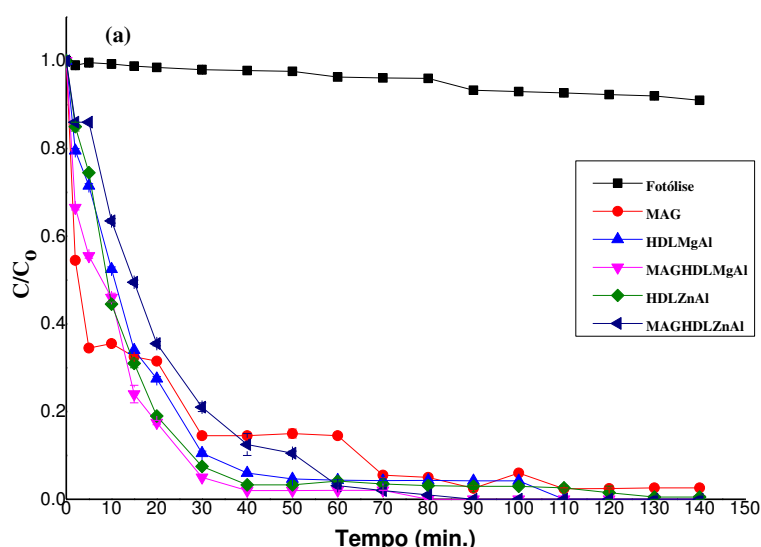


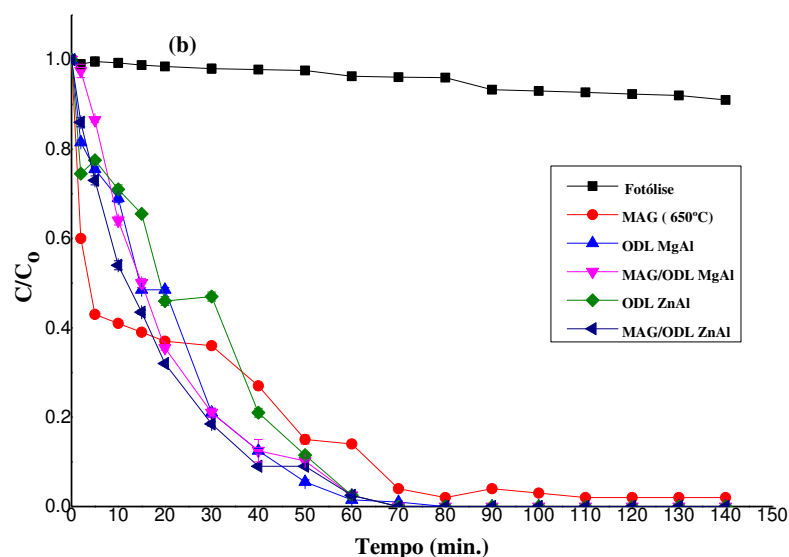
Fonte: Próprio autor

Mais imagens podem ser apreciadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as amostras MAG/ODL MgAl (fig. 20c) e MAG/ODL ZnAl (fig. 20d), em que podemos observar regiões de alta densidade, evidenciadas pelas regiões mais escuras, relacionados à presença de metais presentes na rede de óxidos duplos lamelares. Podemos afirmar ainda que a calcinação das heteroestruturas só é eficiente para a obtenção de óxidos metálicos a partir de 650°C, comparando-se com os dados obtidos por análise térmica diferencial (DTA), visto que as heteroestruturas apresentaram estabilidade térmica até esta temperatura. Assim, temperaturas de calcinação semelhantes às utilizadas para o tratamento térmico dos hidróxidos duplos lamelares (550°C), mostram-se insuficiente para a transformação total de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em cristais Al_2O_3 , presentes nas heteroestruturas calcinadas. No entanto, uma pequena quantidade de ZnO e MgO altamente dispersos podem ser formados para esta temperatura. Assim, materiais heteroestruturados formados por nanopartículas de óxido de metais suportados em magadiíta, apresentam morfologias extremamente relevantes para aplicações fotocatalíticas.

Com base nestes resultados, para a avaliação fotocatalítica das nanopartículas de ZnO e MgO suportadas em HDL, as heteroestruturas foram submetidas a calcinação a 650°C, afim de se obter uma maior quantidade de partículas de óxido. Assim, os materiais calcinados e não calcinados foram avaliados como fotocatalisadores usando como molécula modelo o corante azul de metileno (AM). A figura 21 mostra a avaliação dos resultados obtidos para a concentração (C/C_0) da solução AM (15ppm) em função do tempo de irradiação a luz UV em presença dos fotocatalisadores MAG/HDL (fig. 21a) e MAG/ODL (fig. 21b).

Figura 21. Gráfico C/C_0 (C_0 15 ppm) da fotodegradação de AM em função do tempo de irradiação de luz UV em presença da heteroestruturas não calcinadas (a) e calcinadas (b)



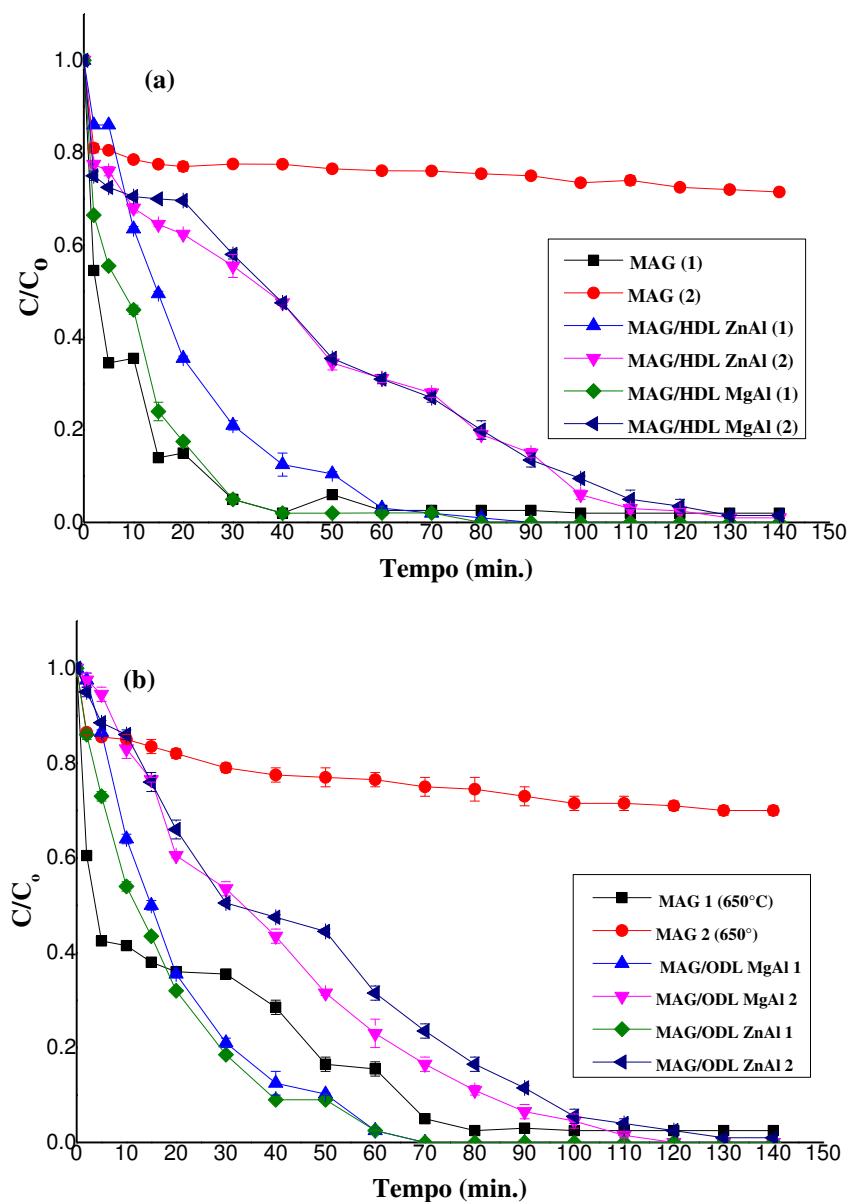


A partir da figura 21, é possível observar que todos os materiais sintetizados neste trabalho atuaram como bons fotocatalisadores do corante azul de metileno, diminuindo uma quantidade significativa do corante a partir de 25 minutos de irradiação de luz UV (MAG/HDL MgAl) e após 40 minutos a degradação foi cerca de 80% (MAG/HDL ZnAl).

A magadiíta apresentou alta remoção de corante, principalmente devido a sua potencial característica adsorvente, onde as moléculas de AM podem ser adsorvidas pelo silicato lamelar, por mecanismos de troca catiônica. No entanto, embora a magadiíta se apresente como um bom adsorvente, observa-se que a remoção do corante não atinge um patamar de 100%, indicando que este composto por si só não é um catalisador eficiente em comparação aos materiais heteroestruturados. Além disso, o efeito sinérgico observado para as heteroestruturas podem estar relacionadas a características texturais dos compostos finais.

Com o objetivo de avaliar a possível reutilização e capacidade fotocatalisadora do material estruturado, foi realizada uma recuperação dos sólidos por centrifugação e os mesmos foram submetidos a um segundo ensaio fotocatalítico, empregando as mesmas condições experimentais utilizadas na primeira avaliação. Os resultados desta análise são apresentados na figura 22.

Figura 22. Gráfico C/C_0 (Co 15 ppm) da fotodegradação de AM em função do tempo de irradiação de luz UV em presença das heteroestruturas recuperadas não calcinadas (a) e calcinadas (b). Os números (1) e (2) nas legendas indicam o primeiro e o segundo ensaio fotocatalítico

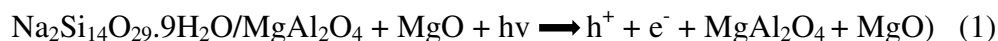


Fonte: Próprio autor

De acordo com os gráficos mostrados na figura 22, se observa claramente que a magadiíta diminui consideravelmente a sua capacidade remoção em comparação ao primeiro ensaio, apresentando valores próximos a fotólise do azul de metileno. Este ensaio de recuperação e reutilização da magadiíta confirma que o mecanismo associado ao processo de remoção do contaminante é por vias de adsorção, provavelmente mediante reações de troca catiônica. Por outro lado, deve-se notar que todas as heteroestruturas sintetizadas preservam a sua atividade fotocatalítica em um segundo ensaio de fotocatalise, apresentando as amostras calcinadas (fig. 20b) um comportamento análogo quando comparadas às amostras não calcinadas. Esse fato

confirma a atividade fotocatalítica dos mesmos, visto que esta propriedade pode estar associada a maior área superficial e maior volume de poros formados durante a montagem das lamelas de HDL no silicato lamelar magadiíta e, posterior tratamento térmico, causando uma melhora na remoção do AM, contribuindo para uma redução da energia de “band-gap” no processo de degradação do corante.

Ainda que a magadiíta não apresente propriedades de fotocatalise, a presença deste silicato é extremamente relevante, visto que as interações eletrostáticas podem ocorrer a partir de reações de permuta iônica, e um efeito sinérgico pode ser evidenciado nas heteroestruturas. As equações químicas que representam o processo de fotodegradação usando as heteroestruturas MAG/HDL ou MAG/ODL, são mostradas a seguir, tendo como base, as heteroestruturas constituídas por MgAl.



Os dados da tabela 4, mostram uma comparação entre a fotoatividade de diversos sistemas baseados em materiais lamelares heteroestruturados contendo ZnO como um dos precursores utilizados para degradação do corante azul de metileno. É possível observar que os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam resultados semelhantes e, como no caso dos materiais calcinados, melhores valores de eficiência de fotodegradação, nos 40 minutos iniciais, quando comparados aos valores da literatura. Tais resultados mostram que os materiais heteroestruturados sintetizados por combinação do silicato lamelar magadiíta e os hidróxidos duplos lamelares podem ser materiais promissores para aplicação em fotocatalise.

Tabela 4. Porcentagem de degradação da solução aquosa de AM por diferentes amostras sob irradiação de luz UV em comparação com a literatura

Materiais	Eficiência de fotodegradação (%) (a partir de 40 minutos)	Referências
MAG/HDL MgAl	97,5	Próprio autor
MAG/HDL ZnAl	89,7	Próprio autor
MAG/ODL MgAl	89,6	Próprio autor
MAG/ODL ZnAl	90,53	Próprio autor
SiO₂-Sepiolita/ZnO	87 (após 120 min.)	(AKKARI <i>et al.</i> , 2016)
SiO₂-Montmorillonita/ZnO	90 (após 120 min)	(AKKARI <i>et al.</i> , 2016)
Montmorillonita/ZnO	40 (após 150 min)	(FATIMAH <i>et al.</i> , 2011)
Montmorillonita/ZnO	15,7 (após 50 min)	(SOHRABNEZHAD <i>et al.</i> , 2016)

FONTE: Próprio autor

No entanto, deve-se enfatizar que a eficiência da fotoatividade é determinada considerando-se as concentrações inicial e final da solução aquosa de azul de metileno durante todo o processo de fotodegradação e sua evolução no decorrer do tempo de irradiação de luz UV. Além disso, a possibilidade de que o AM tenha sido parcialmente degradado, atingindo mudanças estruturais da molécula do corante, bem como mudanças na coloração da solução, os resultados foram obtidos considerando-se os dados obtidos por espectroscopia de UV-Vis.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Um novo material heteroestruturado baseado na síntese de hidróxidos duplos lamelares de MgAl e ZnAl, com razão molar de metais divalentes e trivalentes iguais a 2:1, foram sintetizados por co-precipitação *in situ* em presença de magadiíta.

Os planos de difração obtidos pela técnica de difração de raios X (DRX) mostraram a presença de hidróxidos duplos lamelares em magadiíta, onde é possível identificar um deslocamento do plano (003), relacionado ao HDL, para ângulos menores de 2θ , evidenciando que houve uma fase intercalada.

As principais interações entre os grupos funcionais foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), onde sugere-se o estabelecimento de interações por ponte de hidrogênio entre as porções nanocristalinas.

As nanopartículas de óxidos metálicos suportados em magadiíta foram preparadas empregando decomposição térmica (calcinação) do componente HDL da heteroestrutura MAG/HDL, com o objetivo de obter-se catalisadores a base de óxidos de metais altamente dispersos suportados no silicato lamelar magadiíta.

A temperatura de calcinação, utilizada para a obtenção de tais catalisadores, foi determinada com base nos dados obtidos pela análise térmica diferencial (DTA), que mostrou que as heteroestruturas apresentaram boa estabilidade térmica até 650°C, valor utilizado para a calcinação dos mesmos.

Estes materiais foram avaliados como fotocatalisadores, utilizando solução aquosa de azul de metileno (15 ppm) como molécula modelo para demais contaminantes orgânicos. Testes fotocatalíticos utilizando as heteroestruturas MAG/HDL e MAG/ODL mostraram uma atividade fotocatalítica melhorada para a degradação do azul de metileno, onde a concentração do corante diminuiu rapidamente em pouco intervalo de tempo de exposição a luz UV, em comparação com o teste de fotólise.

Entre os fotocatalisadores utilizados, observou-se que a heteroestrutura MAG/HDL MgAl apresentou melhor atividade em relação à heteroestrutura MAG/HDL ZnAl. Além disso, os óxidos metálicos obtidos por calcinação de tais materiais (MAG/ODL) apresentaram resultados ainda melhores, devido a modificações estruturais obtidas, como aumento da área superficial e maior volume de poros, proporcionando propriedades estruturais interessantes para aplicações fotocatalíticas.

Estes resultados são prováveis devido ao efeito sinérgico resultantes das características texturais interessantes das heteroestruturas obtidas, tornando estes fotocatalisadores promissores na degradação de contaminantes orgânicos diversos.

Com base nisso, os materiais obtidos neste trabalho podem ainda ser utilizados em diversos trabalhos futuros, aplicando-os como:

- Fotocatalisadores de outros tipos de corantes (como rodaminas B e 6G);
- Fotocatalisadores de contaminantes do tipo herbicidas ou pesticidas (como MCPA, Clopyralid ou 2,4-D, por exemplo);
- Sensores eletroquímicos dopados com óxidos metálicos;
- Aplicações biomédicas para intercalação de moléculas de interesse clínico;
- Utilizados como materiais híbridos (biocarregadores) para liberação controlada de fármacos.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

ABIQUIM- Associação Brasileira de Química. Corantes e pigmentos. Disponível em http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicações.asp. Acesso em: 18 de maio de 2017.

AGUIAR, M-R.M-P; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*. V.25. No.6B, p.1145-1154, 2002.

AKKARI, M; ARANDA, P; BEN HAJ AMARA, A; RUIZ-HITZKY, E. Organoclay hybrid materials as precursors of porous ZnO/silica-clay heterostructures for photocatalytic applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. V.7, p. 1971-1982, 2016.

ALCÂNTARA, A. C. S; DARDER, M; ARANDA, P; RUIZ-HITZKY, E. Polysaccharide-fibrous clay bionanocomposite. *Applied Clay Science*. V. 96, p. 2-8, 2014.

ALCÂNTARA, A.C. S; ARANDA, P; DARDER, M; RUIZ-HITZKY, E. Bionanocomposite based on alginate zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems. *Journal of Materials Chemistry*. V. 20, p. 9495, 2010.

AMORIM, C. C. Utilização de resíduos de desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes. (Tese), Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

AONO, M; BANDO, Y; ARIGA, K. Nanoarchitectonics: Pioneering a New Paradigm for Nanotechnology in Materials Development. *Adv Mater*, 24, 150-151, 2012.

ARANDA, P; MARTÍN-LUEGO, M. A; KUN, R; LATAIEF, S; DÉKÁNY, I; RUIZHITZKY, E. Titania-sepiolite nanocomposite prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chemistry Of Materials*. V. 20(1), p.84-91, 2008.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AYALA-LUÍS, K. B; KOCH, C. B; HANSEN, H. C. B. Intercalation of linear C9-C16 carboxylates in layered FeII-FeIII hydroxides (green rust) via ion exchange. *Applied Clay Science*. V. 48, p. 334-341, 2016.

BAKRE, P; VOLVOIKAR, P; VERNEKAR, A; TILVE, S. Influence of acid chain length on the properties of TiO₂ prepared by sol-gel method and LC-MS studies of methylene blue photodegradation. *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 474, p. 58-67, 2016.

BELVER, C; BEDJA, J; RODRIGUEZ, J.J. Titania-clay heterostructures with solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 176-177, p. 278-287, 2015.

BEVENUTTI, Edilson V; MORO, Celso C; COSTA, Tania M. H. Materiais híbridos obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*. V. 32, No.17, p. 1926-1933, 2009.

BHATIA, S; VERMA, N; BEDI, R. K. Optical application of Er-doped ZnO nanoparticles for photodegradation. V. 62, p. 392-398, 2016.

BOUAZIZ, Z; DIEBBI, M. A; SOUSSAN, L; JANOT, J-M; AMARA, A. B. H; BELMES, S. Adsorption of nisin into layered double hydroxide nanohybrids and in-vitro controlled release. *Materials Science and Engineering C*. V. 67, p. 673-683, 2017.

CHEN, Y; YU, G; LI, F; WEI, J. Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. *Applied Clay Science*. V. 88-89, p. 163-169, 2014.

CONSTANTINO, V. R. L; PINNAVAIA, T. J. Basic properties of Mg_{2+1-x}Al_{3+x} layered double hydroxide intercalated by carbonate, hydroxide, chloride and sulfate anions. *Inorg. Chem*. V. 34, p. 883-892, 1995.

COSTA, L. C. M; ARAUJO, M. H; SAPAG, K; SARDELLA, M. F; SILVA, H; DEIANA, A. C; LAGO, R. M. J. High surface area functionalized carbon briquettes: a novel adsorbent for contaminants from water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 16, p. 889-902, 2005.

COSTA, L. P. Controle morfológico de nanopartículas de prata e nanoestruturas do tipo casca Ag@SnO₂. (Tese), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

COTTED, L; ALMEIDA, C. A. P; NAIDEK, N. VIANTE, M. F; LOPES, M. C; DEBACHER, N. A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*. V. 95, p. 25-31, 2014.

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

CUNHA, V. R. R; FERREIRA, A. M. C; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*. V. 33. No. 1, p.159-171, 2010.

DAS, J; PATRA, B. S; BALIARSINGH, N; PARIDA, K. M. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl. Clay. Sci.* v.32, p.252-260, 2006.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DHANYA, A; APARNA, K. Synthesis and evaluation of TiO₂/ Chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation. *Procedia Technology*. V. 24, p. 611-618, 2016.

DICK, K. A; DEPERT, K; LARSSOM, M. W; MARTENSSON, T; SEIFERT, W; WALLEMBERG, L. R; SAMUELSON, L. Synthesis of branched ‘nanotrees’ by controlled seeding of multiple branching events. *Nature Materials*. V. 3, p. 380-384, 2004.

DUAN, S; MA, W; CHENG, Z; ZONG, P; SHA, X; MENG, F. Preparation of modified Mg/Al layered double hydroxide in saccharide system and its application to remove As(V) from glucose solution. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. V. 490, p. 250-257, 2016.

DUSARI, Srujana; GOYAL, Nitin; DEBIASIO, Martin; KENDA, Andreas. Raman spectroscopy of grapheme on AlGa_N/Ga_N heterostructure . *Thin Solids Films*. V . 597. P. 140-143, 2015.

EYPERT-BLAISON, C; MICHOT, L.J; HUMBERT, B. D. J. Hydration water and swelling of magadiite the H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca⁺ exchanged forms. *Physical Chemistry B*. V. 106 (3), p. 730-742, 2002

FAN, G; LI, F; EVANS, D. G; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. Chem. Soc. Rev. v.43. p. 7040-7066, 2014.

FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. Appl. Clay Sci. 2011, 53,553–560. doi:10.1016/j.clay.2011.05.001

FENG, H; ZHANG, M-H; YU, L. E. Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂. Applied Catalysis A: General. V. 413, p. 238-244, 2012.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. (Tese), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto secundário. (Tese), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

GARCÍA, C. R; PEREZ-CARVAJAL, J; BERENG-MURCIA, A; DARDER, M; ARANJA, R; RUIZ, E. H – Clay-supported graphene materials applicatiogen hydrogen storage. PCCP Paper. V.15, pp.6, p 18635, 2013.

GÂREA, S.A; MIHAI, A. J; VASILE, E; NISTOR, C; SÂRBU, A; MITRAN, R; Synthesis of new porous clay heterostructures: The influence of co-surfactant type. Materials Chemistry and Physics. V. 179, p. 17-26, 2016.

GÓMEZ-AVILÉS, A; ARANDA, P; RUIZ-HITZKY, E. Layered double hydroxide/sepiolite heterostructure materials. Applied Clay Science. V. 130, P. 83-92, 2016.

GREENWOOD, N. N; EARNSHAW, A; Chemistry of the elements, 2^a ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.

HORAN, J. N. Biological wastewater treatment systems: theory and operation. Willey: Chichester, 1999.

INTERRANTE, L. V; HAMPDEN-SMITH, M. J; Chemistry of Advanced An Overview, Wiley-VCH: New York, 1998.

JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Antonio S. A. Química Nova. V. 28. No. 2, p. 281-288, 2005.

KATDARE, S. P; RAMASWAMY, V; RAMASWAMY, A. V. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. Microporous and Mesoporous Materials. V.37, Issue 3, p.329-336, 2000.

KOOL, F; MIANHUI, L; ALSHAHATEET, S. F; CHEN, F; YINGHUI, Z. Characterization calated Na-magadiite/with cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants. Journal of Physics and Chemistry of Solids. V. 67, p. 5-6, 2006.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova. V. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.

LAGALY, G; BENEKE, K. Intercalation and exchange reaction of clay minerals and non-clay layer compounds. Colloid and Polymer Science. V. 269, p. 1198-1211, 1991.

LEE, H; SHODA, M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. Journal of Hazardous Materials, V. 153, p. 1314-1319, 2008.

LEE, K; NAM, J. H; LEE, J. H; LEE, Y; CHO, S. M; JUNG, C. H. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell. Electrochemistry Commun. V.7, p. 113-118, 2005.

LEROUX, F.; GACHON, J.; BESSE, J.P. (2004). Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide. Journal of Solid State Chemistry, 177:245-250.

LIMA, A. Efeito do solvente sobre as propriedades espectroscópicas do azul de metileno. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade Vale do Paraíba, 2007.

LIU, F; JAMAL, R; WANG, Y; WANG, M; YANG, L; ABDIRYIM, T. Photodegradation of methylene blue by photocatalyst of D-A-D type polymer/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite under visible-light irradiation. Chemosphere. V. 168, p.1669-1676, 2017.

MA, K. Y; CHENG, J. P; LIU, F; ZHANG, X. Co-Fe layered double hydroxides nanosheets vertically grown on carbon fiber cloth for electrochemical capacitors. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 679, p. 277-284, 2016.

MA, W; CHEN, L; ZHU, Y; DAI, J; YAN, Y; LI, C. Facile synthesis of the magnetic BiOCl/ZnFe₂O₄ heterostructures with enhanced photocatalytic activity under visiblelight irradiation. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. V508, p.135-141, 2016

MACEDO, E. R. Fotofísica das rodaminas B e 6G: Processos fotocatalíticos e de engrandecimento da fluorescência. (Dissertação), Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2012.

MAHDI, R; GUÉRARD-HÉLAINE, C; LAROCHE, C; MICHAUD, P; PRÉVOT, V; FORANO, C; LEMAIRE, M. Polysaccharide-layered double hydroxide- aldolase biohybrid beads for biocatalysed CC bond formation. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. V. 122, p. 205-211, 2015.

MALATO, S; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P; MALDONADO, M. I; BLANCO, J; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*. V. 47, p. 1-59, 2009.

MALUF, N. C. Preparação, caracterização e estudo na fotodegradação e adsorção de rodamina B de heteroestruturas TiO₂/αFe₂O₃. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.

MEIRA, J. M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. VISA Consultores: Comunicações Técnicas, 2001.

MIKAMI, G; GROSU, F; KAWAMURA, S; YOSHIDA, Y; CARJA, G; IZUMI, Y. Harnessing self-supported Au nanoparticles on layered double hydroxides comprising Zn and Al for enhanced phenol decomposition under solar light. *Applied Catalysis BEnvironmental*. V. 199, p.260-271, 2016.

MIRABOUTALEBI, S. M; NIKOUZAD, S.K; PEYDAYESH, M; ALLAHGHOLI, N; VAFAJOO, L; McKAY, G. Methylene blue adsorption via maize silk powder: kinect,

equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*. V. 106, p. 191-202, 2017.

MOORE, D. M; REYNOLDS, R. C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2.ed. Oxford: Oxford University Press, p. 3, 1997.

MOURA, A.O; PRADO, A.G.S. Effects of termal dehydration and rehydration on Namagadiite structure. *Journal of Colloid and Interface Science*. V.330, p. 392-398, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L; MENDONÇA. V. R; MALAGUTTI, A. R; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*. V. 32. No. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOUSA, Hipassia M; BONK, Fabio A; VINHAS, Rita C. G; LANDERS, Richard; PASTORE, Heloise O. Aluminium-magadiite: from crystallization studies to a multifunctional material. *Cryst. Eng. Comm.* V. 13, p 5428, 2011.

NITHIMA, K; NUTTAPORN, K; MAKOTO, O. Preparation of zinc oxidemontmorillonite hybrids. *Materials Latter*. V. 65, 657-660, 2011.

NUNES, A. R; MOURA, A. O; PRADO, A.G.S. Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2,4-D, diuron and atrazine on a magadiite surface. *J. Therm. Anal. Calorim.* V. 106, p. 445-452, 2011.

OLIVEIRA, F. M. Resíduos Agroindustriais como Adsorventes para Remoção de Azul de Metileno em Meio Aquoso. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

OLIVEIRA, S. P; SILVA, W. L.L; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*. V. 59, p. 338-344, 2013.

PAZ, G. L; MUNSIGNATTI, E. C. O; PASTORE, H. O. Novel Catalyst with layered double structure: Metal substituted magadiite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 422, p. 43-50, 2016.

PENG, S; GAO, Q; WANG, Q; SHI, J. Layered Structural Heme Protein Magadiite Nanocomposites With Enzyme-like Peroxidase Atvitytic. *Chem. Mater*. V. 16(13), p. 2675-2684,

2004photodegradation for prompt removal of methylene blue. Journal of Alloys and Compounds. V. 695, p. 599-606, 2017.

PEYDAYESH, M; KELISHAMI, A. R. Adsorption of methylene blue onto Platanus orientalis leaf powder: kinect, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. V. 21, p. 1014-1019, 2015.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). (Dissertação). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 113, 2005.

RASHITI, A; YAHYAEI, H; FIRROZI, S; PAMEZANI, S; RAHIMINEJAD, A; KARIMI, R; FARRAZANEH, K; MOHSENI, M; GHANBAR, H. Development of novel biocompatible hybrid nanocomposite based on polyurethane-silica prepared by sol gel process. Materials Science e Engineering.C, Materials for Biological Applications. V.69, p. 1248-1255, 2016.

RIVES, V. Layered double hydroxides: present and future. Nova Science Publishers, New York, 2001.

SAJID, M; BASHEER, C. Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions. TrAC Trends in Analytical Chemistry. V.75, p.174-182, 2016.

SALERNO, P; MENDIOROZ, S. Preparation of Al- pillared montmorillonite from concentrated dispersions. Applied Clay Science. V.22, Issue 3, p. 115-123, 2002.

SANCHEZ, C; BELLEVILLE, P; POPALL, M; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterial: from laboratory to market. Chemistry Society Review. V. 40(2), p.696-7523, 2011.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M; HERNÁNDEZ-TORRES, M. E; CASTILLO-NAVARRO, A; CADENA-TORRES, E; RUBIO-ROSAS, E; GRACIA-JIMÉNEZ, J. M; TZOMPANTZI, F. Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation. Applied Clay Science. V. 135, p. 1-8, 2017.

SANTOS, P. de S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher. LTDA, V. 1, p.403, 1989.

SEFTEL, E. M; POPOVICI, E; MARTENS, M; WITTE, K. D; TENDELOO, G. V; COOL, P; VENSANT, E. F. Zn-Al layered double hydroxide: Synthesis, characterization and photocatalytic application. Microporous and Mesoporous Materials. V. 113, p. 296-304, 2008.

SILVA, L. P. R. Híbridos de hidróxidos duplos lamelares e herbicidas: intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos. (Dissertação), Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

SILVA, Samara Venina Simen de Azeredo. Obtenção e caracterização de material de compósito nanoestruturado no sistema eBN-TiB₂-Al. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-Tese- 2011.

SILVERIO, F; REIS, M. J. dos; TRONTO, J; VALIM, J. B. Removal of aliphatic amino acids by hibrid organic-inorganic layered compounds. Appl. Surf. Sci. v. 253, p. 5756-5761, 2007

SOBHANA, L; SARAKHA, M; PREVOT, V; FARDIM, P. Layered double hydroxide decorated with Au-Pd nanoparticles to photodegrade Orange II from wates. Applied Clay Science, 2016.

SOHRABNEZHAD, S.; SEIFI, A. Appl. Surf. Sci. 2016, 386, 33–40.doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.102.

STEUDEL, A; BATENBURG, L. F; FISCHER, H.R; WEIDLER, P. G; EMMERICH, K. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. Applied Clay Science. V.44, p. 95-104, 2009.

TAKAHASHI, N; KURODA, K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. Journal of Material Chemistry. V.21, issue 38, p. 14336-14353, 2011.

TCHINDA, A. J; NGAMENI, E; KENFACK, I. T; WALCARIUS, A.Tiolfunctionalized porous clay heterostructure (PCHs) deposited as thin films on carbon electrod: Towars mercury (II) sensing. Chem. Matter. V. 121, p. 113-123, 2007.

THEISS, F. L; AYOKO, G. A; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods: a review. Applied Surface Science. V. 383, p. 200-213,2016.

VIEIRA, C. M. F; MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos de Goytacazes- RJ. Cerâmica. V. 49. P. 6-10, 2003.

WANG, H; YANG, Z; ZHAN, X; WU, Y; LI, M. NiAlZrW hydrodesulfurization catalysts derived from tungstate intercalated NiAlZr layered double hydroxides. *Fuel Processing Technology*. V. 160, p. 178-184, 2017.

WANG, Q; ZHANG, Y; ZHENG, J; HU, T; MENG, C. Synthesis, structure, optical and magnetic properties of interlamellar decoration of magadiite using vanadium oxide species. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 244, p. 254-277, 2017.

WANG, Yu; LV, Tianming; WANG, Huilong; ZHAO, Yalei; MENG, Changgong; LIU, Hao. ZSM-5 and ferriarite synthesized by magadiite conversion method in 1,6-hexamethylenediamine system. *Microporous and Mesoporous Materials*. V.208, p.66-71, 2016.

WU, Q; HE, B; SONG, T; GAO, J; SHI, S. Clusters expansion method and it's application in computacional materials Science. *Computacional Materials Science*. V. 125. p. 243-254, 2016

XU, Z. P; ZHANG, J; ADEBAJO, M. O, ZHANG, H; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Appl. Clay. Sci.* v. 53, p.139150, 2011.

YAGHI, O; MICHAEL, K; NATHAN, O; HEE, C; MOHAMED, E; JAHEON, K. Reticular synthesis and the design of new materials. V. 423, 705-74, 2003.

YAN, H; WANG, J; ZHANG, Y; HU, W. Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide. *Journal of Alloys and Compounds*. V.678, p. 171-178, 2016.

YANG, Feng; XI, Junfang; GAN, Li-Yong; WANG, Yushu; LU, Shuang Wei; MA, Wenli; CAI, Fanggong; ZHAG, Yong; CHENG, Cuihua; ZHAO, Yong. *Journal Colloid and Interface Science*. V. 464, p. 1-9, 2016.

YAPING, Z; JIANGYONG, H. Photo-fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOHR and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 78, p. 250-258, 2008.

YUAN, S; PENG, D; HU, X; GONG, J. Bifunctional sensor of pentachlorophenol and copper ions based on nanostructured hybrid films of humic acid and exfoliated layered double hydroxide via a facile layer-by-layer assembly. *Anl. Chim. Acta*. V. 785, p. 34-42, 2013.

ZARBIN, Aldo J. G. Química de (Nano)Materiais. *Química Nova*. V. 30, N.6, p. 1464-1479, 2007.

ZHAO, Y; LI, N; XU, B; DONG, B; XIA, S. Preparation and characterization of a novel hydrophilic poly(vinylidene fluoride) filtration membrane incorporated with ZnAl layered double hydroxides. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. V. 39, p. 37-47, 2016.

ZHAO, Y; LI, N; XU, B; PONG, B; XIA, S. Preparation and characterization of a novel hydrophilic poly(vinylidene fluoride) filtration membrane incorporated with Zn-Al layered double hydroxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. V.39, p. 37-47, 2016.

ZHU, S; XIE, X; CHEN, S. C; TONG, S; LU, G; PUI, D. Y. H; SUN, J. Cu-Ni nanowire-based TiO₂ hybrid for the dynamic photodegradation of acetaldehyde gas pollutant visible light. Applied Surface Science. V. 408, p. 117-124, 2017.

.