

KAIO VINÍCIUS BERNARDO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO-RB-5 ATRAVÉS DO USO
DE HDL DE M^{2+}/Cr^{3+} ($M^{2+} = Mg, Zn, Cu, Ni$)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (UNICENTRO-PR), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO)

Orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni

Guarapuava-PR

2017

AGRADECIMENTOS

A Deus, aquele que sabe todas as coisas e nos permite compartilhar parte ínfima deste saber através da pesquisa científica, a qual agrega sentido a existência humana. E por ser minha fonte de força durante todo o período do mestrado.

A meus familiares, em especial meu pai Ademir de Oliveira e minha mãe Lairce Bernardo de Oliveira que sempre me incentivaram aos estudos. Seu carinho e prontidão durante as dificuldades foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Rafael Marangoni pela confiança, amizade, ajuda, esclarecimentos e paciência em minha pesquisa, sem os quais não teria sido concluída.

Ao professor Dr. Fauze Jacó Anaissi, pela disponibilização dos laboratórios nos quais foram desenvolvidos os experimentos e pesquisa bibliográfica, pelas análises de DR-X, pelo incentivo, amizade e inspiração.

As professoras Dra. Maria Lurdes Felsner, que compartilhou seus conhecimentos sobre planejamento experimental, o que facilitou o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida e sua orientanda Joslaine Kosman pelas análises de potencial Zeta.

A professora Dra. Taiana Bonadio pelas análises de TG-DSC.

Ao professor Dr. Sergio Toshio Fujiwara pelo desenvolvimento do sistema de fotocátalise.

Ao Dr. Filipe Mariani pela análise de UV-Vis de sólidos.

Aos integrantes da banca examinadora: Dr. Fernando Wypych e Dr.^a Karin Cristiane Justi.

Aos outros alunos, professores e funcionários da Pós-graduação em Química Aplicada, que de uma forma ou de outra contribuíram para que as coisas funcionassem corretamente, possibilitando assim o cumprimento de minha pesquisa.

Ao meu grande amigo Michel Almeida por toda ajuda e parceria desde os tempos de graduação.

A todos os meus colegas de laboratório, destacando-se os orientandos do Dr. Rafael Marangoni: Carlos Alexandre, Daiane Ramos, Danilo Augusto Teixeira, Elthon Passos e Monielly Machado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização da minha dissertação. Meus sinceros agradecimentos.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

O48e

Oliveira, Kaio Vinícius Bernardo de

Estudo da fotodegradação do corante azo-rb-5 através do uso de HDL DE M^{2+}/Cr^{3+} ($M^{2+} = Mg, Zn, Cu, Ni$) / Kaio Vinícius Bernardo de Oliveira. -- Guarapuava, 2017
xiv, 81 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2015

Orientador: Rafael Marangoni

Banca examinadora: Rafael Marangoni, Fernando Wypych, Karin Cristiane Justi

Bibliografia

1. Química. 2. Química aplicada. 3. Mineralização. 4. Fotocatálise. 5. HDL. 6. DCCR. 7. Corante. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

“Não só estamos no Universo, mas o Universo está em nós”.

Neil deGrasse Tyson

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante RB-5, fórmula e Massa Molecular.....	21
Figura 2 – Mecanismo genérico de formação de radicais em meio aquoso por fotocatalise de partículas semicondutoras.....	29
Figura 3 – Crescimento das publicações relacionadas com o tema “HDL” desde 1989 – 2016(SciELO).....	33
Figura 4 – Relação entre alguns metais e suas valências na formação comprovada de HDLs estáveis.....	34
Figura 5 – a) Empilhamento lamelar com ânions (A^-) e água intercalados, representação dos espaços importantes (espaço- d , espaço interlamelar e comprimento da camada) de um HDL. b) Representação da geometria octaédrica em torno de um centro metálico, as hidroxilas são representadas como sendo as arestas do octaedro.....	35
Figura 6 – a) Representação do sistema romboédrico (empilhamento de três camadas sucessivas. b) sistema hexagonal (empilhamento de duas camadas sucessivas).....	36
Figura 7 – Diagrama representativo do DCCR ($k = 3$) como função de três fatores: X_1 , X_2 e X_3 . Destes pontos, 8 são fatoriais, 6 são axiais e 6 são replicas no ponto central.....	41
Figura 8 – Representação esquemática do reator utilizado para coprecipitação como rota de síntese para os HDLs.....	43
Figura 9 – Sistema fotocatalítico empregado no trabalho.....	45
Figura 10 – Aparência a) inicial e b) final da solução após a primeira mineralização com Mg_2Cr como fotocatalisador.....	46
Figura 11 – Curva para determinação da faixa de trabalho linear do corante RB-5.....	46
Figura 12 – Difratoograma de raios-X do corante RB-5 utilizado.....	47
Figura 13 – Difratoogramas de raios X para os HDL's sintetizados, $MgCr$, $NiCr$, $ZnCr$ e $CuCr$	48
Figura 14 – Espectros de UV-Vis em estado sólido para os catalisadores sintetizados.....	50
Figura 15 – Gráficos da porcentagem de redução de massa, DSC e derivada da	

porcentagem de redução de massa em função da temperatura para os HDLs: a) CuCr, b) NiCr, c) MgCr e d) ZnCr.....	53
Figura 16 – Seis primeiras ciclagens dos HDLs nas melhores condições.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de fotocatalisadores, exemplos de materiais fotoativos e fontes literárias.....	28
Tabela 2 – Potencial Zeta e tamanho médio de partículas.....	51
Tabela 3 – Experimentos realizados em diferentes níveis das variáveis (T, C. Cat. e C. Cor.) e resultados obtidos em porcentagem de descoloração (Y(%)). Com os códigos (-2,-1,0,1,2) e respectivos valores para cada variável.....	56
Tabela 4 – Equações obtidas para cada HDL estudado na mineralização do corante azo RB-5.....	58
Tabela 5 – Valores de $Prob > F$ do modelo e das variáveis significativas.....	61
Tabela 6 – Condições experimentais ideais (indicadas pelo software) para obter máxima resposta de descoloração.....	62
Tabela 7 – Triplicata das condições experimentais ideais e seus valores médios.....	62
Tabela 8 – Comparação entre valores ideais e médias das triplicatas.....	63

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a.C.	Antes de Cristo
a_0	Absorbância medida inicialmente
a_i	Absorbância media após a descoloração
azo	Possui o grupo –N=N–
ATP	Adenosina trifosfato
Å	Unidade de comprimento Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
<i>band gap</i>	Diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
cP	Centipoise ($P \cdot 10^{-2}$) (unidade de viscosidade)
COT	Carbono orgânico total
C. Cat.	Concentração de Catalisador
C. Cor.	Concentração de Corante
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratograma de Raios-X
<i>espaço-d</i>	Medida da distancia entre duas lamelas consecutivas
e_{BC}^-	Elétrons promovidos para banda de condução
eV	Elétron Volt
h_{BV}^+	Vacância na banda de valência
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
IC	Intervalo de confiança
IP	Intervalo de predição
IR	Infravermelho
IR_{H_2O}	Índice de refração da água $\sim 1,333$
M^{2+}	Genérico de cátions metálicos divalentes
M^{3+}	Genérico de cátions metálicos trivalentes
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

μm	Micro metros (10^{-6} m)
nm	Nano metros (10^{-9} m)
pH	Potencial Hidrogênio
POA	Processo Oxidativo Avançado
rpm	Rotações por minuto
RB-5	Preto Reativo 5
R	Raio iônico
R^+	Radical livre
T	Temperatura
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Vis	Visível
VUV	Ultra Violeta na faixa de Vácuo
Y(%)	Porcentagem de descoloração
λ	Comprimento de onda
Θ	Ângulo

RESUMO

Entre as várias classes de corantes sintéticos utilizados pela indústria têxtil, os do tipo azo são utilizados em grandes quantidades, por possuírem ótimas qualidades de tingimento. Um dos corantes típicos desta classe (e utilizado neste trabalho), é o corante Preto Reativo 5 (RB-5), que geralmente, é aplicado no processo de tingimento na etapa de finalização. Dos métodos utilizados para descoloração de efluentes têxteis, a fotocatalise ganha destaque por ser relativamente barata, eficiente e mineraliza o corante em moléculas não prejudiciais para o meio ambiente. Uma das formas de realizar reações fotocatalíticas é a que utiliza materiais semicondutores e fonte de radiação UV-Vis, para promover reações de oxirredução. Um dos materiais que podem possuir propriedades semicondutoras amplamente estudados atualmente, e de várias aplicações, são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs). Em vários sistemas reacionais projetados para aplicação industrial, é vantajosa a realização de um planejamento experimental para aperfeiçoar a(s) resposta(s) através do estudo das variáveis de interesse presentes no sistema, o que resulta em melhores rendimentos e economia. Neste trabalho, foi aplicada a técnica de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para o planejamento experimental, que consiste de três tipos diferentes de experimentos: fatoriais, axiais e centrais. Foram avaliados os efeitos e interações das variáveis: temperatura, concentração de catalisador e concentração de corante na mineralização do corante RB-5 por diferentes HDLs de Cr^{3+} e M^{2+} ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$ e Cu), sintetizados na razão 2:1, respectivamente. Os HDLs foram obtidos pelo método da coprecipitação a pH constante e foram caracterizados por DR-X, TGA-DTA Potencial Zeta e UV-Vis. Os HDLs sintetizados apresentaram as proporções: Cu_2Cr ; Zn_2Cr ; $\text{Mg}_{1,07}\text{Cr}$; Ni_2Cr . Eles responderam próximo a 100% na mineralização do corante RB-5 para o primeiro uso do material: CuCr (96,84%); ZnCr (91,34%); MgCr (93,55%) e NiCr (79,06%). Durante os usos seguintes, houve um decréscimo da eficácia dos materiais, sendo realizada a monitoração da eficiência até o sexto reuso dos catalisadores. CuCr (96,84; 73,72; 63,90; 53,82; 25,03; 25,89 %); ZnCr (91,34; 95,59; 88,22; 68,40; 42,69; 32,56 %); MgCr (93,55; 65,27; 44,56; 24,73; 24,19; 11,65 %) e NiCr (79,06; 94,23; 76,22; 35,60; 24,99 %).

Palavras-chaves: Mineralização, fotocatalise, HDL, DCCR, corante.

ABSTRACT

Of the classes of synthetic dyes used by the textile industry, those of azo type are used in large quantities, because they have excellent dyeing qualities. One of the typical dyes of this class (and used as its representative in this work) is Reactive Black 5 (RB-5), which is usually applied in the dyeing process in the finishing stage. Of the methods used for discoloration of textile effluents, photocatalysis is highlighted because it is relatively inexpensive, efficient and demineralizes the dye in non-harmful, environmentally-friendly molecules. One of the ways to carry out photocatalytic reactions is the one that uses semiconductor materials and source of UV-Vis radiation, to promote redox reactions. One of the currently widely studied semiconductor materials, and of several applications, is Layered Double Hydroxides (LDHs). In several reaction systems designed for industrial application, experimental design is useful to improve the response(s) by studying the variables of interest present in the system, which results in improved yields and savings. In this work, the Central Composite Design Rotable (CCDR) technique was applied for experimental design, which consists of three different types of experiments: factorial, axial and central. Were evaluated the effects and interactions of temperature, catalyst concentration and dye concentration on RB-5 dye demineralization. Cr^{3+} and M^{2+} HDLs (M = Mg, Zn, Ni and Cu) are synthesized in the ratio 2:1, respectively, with NO_3^- as an intercalated anion. HDLs were obtained by the coprecipitation method at constant pH and were characterized by DRX, TGA-DTA, Zeta Potential and UV-Vis. The HDLs synthesized presented ratio: Cu_3Cr ; Zn_2Cr ; $\text{Mg}_{1,07}\text{Cr}$; $\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}$. They responded relatively well to the demineralization of the RB-5, for the first use of the material: CuCr (96,84%); ZnCr (91,34%); MgCr (93,55%) e NiCr (79,06%). During the following uses, there was a decrease of the effectiveness of the materials, being carried out the efficiency monitoring until the sixth use of the catalysts. CuCr (96,84; 73,72; 63,90; 53,82; 25,03; 25,89 %); ZnCr (91,34; 95,59; 88,22; 68,40; 42,69; 32,56 %); MgCr (93,55; 65,27; 44,56; 24,73; 24,19; 11,65 %) e NiCr (79,06; 94,23; 76,22; 35,60; 24,99 %).

Keywords: Mineralization, photocatalysis, HDL, CCDR, dye.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS.....	18
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	18
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 DEFINIÇÕES RELACIONADAS A CORANTES.....	19
2.1.1 <i>Corantes e Pigmentos</i>	19
2.1.2 <i>Colorantes Orgânicos e Inorgânicos</i>	19
2.2 CORANTE PRETO REATIVO 5.....	20
2.2.1 <i>Corantes Reativos</i>	20
2.2.2 <i>Corantes Azos</i>	20
2.2.3 <i>Aplicações e Composição</i>	20
2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	21
2.3.1 <i>Processos Oxidativos Avançados (POAs)</i>	22
2.3.2 <i>POAs não fotoquímicos homogêneos</i>	23
2.3.2.1 <i>Ozonização</i>	23
2.3.2.2 <i>Ozonização/Peróxido de Hidrogênio (O₃/H₂O₂)</i>	24
2.3.2.3 <i>Processo Fenton</i>	24
2.3.2.4 <i>Cavitação Hidrodinâmica</i>	25
2.3.3 <i>POAs fotoquímicos homogêneos</i>	25
2.3.3.1 <i>Fotólise a vácuo UV (VUV)</i>	25
2.3.3.2 <i>Peróxido de Hidrogênio/UV (H₂O₂/UV)</i>	26
2.3.3.3 <i>Ozônio/UV (O₃/UV)</i>	26
2.3.3.4 <i>Ozônio/Peróxido de Hidrogênio/UV (O₃/H₂O₂/UV)</i>	27
2.3.3.5 <i>Processo Foto-Fenton</i>	27
2.4.4 <i>POAs fotocatalíticos heterogêneos</i>	27
2.4.4.1 <i>Definições e Mecanismo</i>	27
2.4.5 <i>Fatores que influenciam na mineralização</i>	30
2.4.5.1 <i>Temperatura</i>	30
2.4.5.2 <i>Intensidade UV</i>	30
2.4.5.3 <i>Carga de Fotocatalisador</i>	31

2.4.5.4	Concentração de Corante.....	31
2.4.5.5	pH de Operação.....	31
2.4.5.6	Íons Inorgânicos.....	32
2.5	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	32
2.5.1	<i>Histórico</i>	32
2.5.2	<i>Definições e Estrutura</i>	33
2.5.3	<i>Caráter Químico</i>	35
2.5.4	<i>Propriedades dos HDLs</i>	37
2.5.4.1	Troca Iônica.....	37
2.5.4.2	Área Superficial e Porosidade.....	38
2.5.5	<i>Síntese de HDLs</i>	38
2.6	DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR).....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	42
3.1.1	<i>UV-Vis (líquido)</i>	42
3.1.2	<i>UV-Vis (sólido)</i>	42
3.1.3	<i>DRX de pó</i>	42
3.1.4	<i>Potencial Zeta e Tamanho de Partícula</i>	42
3.1.5	<i>TGA-DSC</i>	42
3.2	SÍNTESE DOS HDLs $M^{2+}Cr^{3+}-NO_3^-$	43
3.3	EXPERIMENTOS DE FOTO DESCOLORAÇÃO.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	CARACTERIZAÇÃO.....	47
4.1.1	<i>Difratograma de Raios-X (DRX) do corante</i>	47
4.1.2	<i>Difratograma de Raios-X (DRX) dos HDLs antes do uso</i>	47
4.1.3	<i>UV-Vis sólido</i>	49
4.1.4	<i>Potencial Zeta e Tamanho de partícula</i>	51
4.1.5	<i>Análise Termo Gravimétrica(TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	52
4.2	RESULTADOS DO DCCR.....	55
4.2.1	<i>Tabelas dos Fatores e Resposta</i>	55

4.2.2 Equação Característica que Relaciona as Variáveis com a Resposta.....	57
4.2.3 Testes Estatísticos.....	61
4.3 USOS E REUSOS DOS FOTOCATALISADORES.....	62
4.3.1 <i>Triplicata das Melhores Condições</i>	62
4.3.1 <i>Reuso dos HDLs</i>	63
5 CONCLUSÕES	66
6 REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O crescimento exponencial da população mundial traz consigo, inúmeros desafios para toda sociedade, sendo impossível pensar na garantia de um planeta habitável para gerações futuras sem levar em consideração questões basilares de subsistência, como: preservação ambiental e sustentabilidade (GRIGGS *et al.*, 2013); (HUGÉ *et al.*, 2016). Uma crescente conscientização sobre este tema tem ganhado força no cenário global, tendo como marco representativo o Relatório Brundtland (United Nations: World Commission on Environment and Development “Our Common Future”, 1987), que além de apontar a urgência para a necessidade da preservação ambiental, estabelece diretrizes para que as nações associadas desenvolvam políticas eficazes para que seu desenvolvimento ocorra de forma sustentável (QUENTAL *et al.*, 2011; LANKOSKI, 2016).

O conceito “Sustentabilidade” é muito amplo, e até mesmo controverso, entretanto a seguinte definição é geralmente aceita pela maioria dos pesquisadores: *“Sustentabilidade é o desenvolvimento que satisfaz as necessidades presentes, salvaguardando todo sistema de suporte para vida e garantindo o bem-estar das gerações atuais e futuras”* (DOBSON, 1996; MARQUES *et al.*, 2015; LANKOSKI, 2016).

Um dos antagonistas da sustentabilidade é a poluição, que pode ser de origem natural (tsunamis, atividade vulcânica e etc.) ou causada pelos seres humanos. A poluição é definida atualmente como sendo qualquer alteração num ecossistema que prejudique o equilíbrio da vida (FARMER, 2013). Ela pode ser classificada como: física (temperatura, coloração e etc.), química (pH, compostos inorgânicos, compostos orgânicos e etc.) e biológica (vírus, bactérias e etc.). A poluição causada pelo homem está em processo de crescimento, devido ao aumento da população mundial (PEREIRA, 2004). A poluição também é classificada de acordo com o meio no qual ocorre, podendo ser de água doce, de água oceânica, da atmosfera, do solo e etc. (HARRISON, 1999; ANDREWS *et al.*, 2004).

Embora o planeta Terra possua imenso volume de água, aproximadamente $1,34 \times 10^9 \text{ km}^3$, 97% deste volume não pode ser utilizado prontamente (água salobra dos mares), 2% são de difícil acesso (geleiras e água atmosférica) e apenas 0,6%

deste total é potável (riachos, rios, lagos e aquíferos). Entretanto grande parte da água potável é desperdiçada ou inutilizada pela poluição dos recursos hídricos. Isto pode causar sérios problemas de calamidade pública como: secas, deslizamentos, enchentes e epidemias (REBOUÇAS, 1997; RAZZOLINI, 2008; PELLICER-MARTÍNEZ *et al.*, 2016).

Uma das formas de poluição típica de água é causada pela emissão de efluentes por indústrias têxteis, que durante as várias etapas de tingimento de tecidos, couros e outros produtos, liberam cerca de 25% do total dos colorantes (em grande parte sintéticos) empregados no tingimento para o ambiente como água residual, além de surfactantes e traços de metais de transição (GUARATINI *et al.*, 2000; HACHEM, 2001).

Os corantes quando presentes na água possuem naturalmente coloração intensa, mesmo em baixas concentrações, fator este que afeta drasticamente a biodiversidade aquática que depende da penetração da radiação solar para realizar fotossíntese. Além disso, a natureza química dos corantes têxteis sintéticos tem propriedades carcinogênicas e mutagênicas devido à presença estrutural de anéis aromáticos associados a outros grupos que intensificam seus efeitos tóxicos (VANDEVIVERE *et al.*, 1998; MA, C. W., 2001).

É conhecido que cerca de 15% do volume da água utilizada pelo setor industrial é destinado exclusivamente para fins têxteis (KUNZ *et al.*, 2002), que o consumo de água nas tinturarias pode variar de 100 – 400 L de corante para cada Kg de substrato tingido (TREVIZANI, 2015) e que estes efluentes geralmente são lançados diretamente na natureza (córregos ou rios) sem passarem por tratamentos eficazes de purificação (VALH; LE MARECHAL, 2009). Fatores estes, além de outros não citados, colocam a indústria têxtil e de tingimento, no conjunto das indústrias consideradas como as mais poluentes do mundo (SHARMA, S. K., 2015).

Dos corantes sintéticos empregados industrialmente, grande destaque se dá aos que apresentam o grupo -N=N- (azo) que são amplamente manipulados pela indústria, algo próximo a 70% do consumo mundial e em segundo lugar, está a classe das hidroquinonas que possui outros 15% do consumo global. Os corantes azos são muito desejosos, devido sua elevada estabilidade química e fotoquímica,

pelas suas propriedades de boa fixação em diversos substratos e pelo aspecto “brilhante” que eles proporcionam aos tingimentos (VANDEVIVERE *et al.*, 1998; MARIA, 2011).

A viabilidade do emprego de corantes azo é muito discutida, pois houveram várias restrições sobre sua utilização (inclusive legislativas), sendo uma das mais marcantes, a proibição inicialmente proposta pela Alemanha (que posteriormente se estendeu para toda Europa) para aplicação em alimentos, fármacos e cosméticos de corantes que ao serem clivados formam um dos 20 subprodutos aminos considerados como prejudiciais a saúde (CHUNG *et al.*, 1992; REID, 1996; RAFII, 1997).

Deste modo várias pesquisas se intensificam na tentativa de reduzir a emissão de corantes azos e reduzir suas concentrações em solução aquosa, citando como exemplos: adsorção (SHAHEED; HUSSEIN, 2014), processos Fenton e “tipo” Fenton (BAHMANI *et al.*, 2013), eletrocoagulação (ŞENGİL; ÖZACAR, 2009), fotodegradação (POULIOS; TSACHPINIS, 1999), tratamento biológico (DORUK *et al.*, 2013), dentre outros.

Os métodos fotoquímicos em especial, apresentam características interessantes para redução de corantes azos em solução aquosa, como são relativamente baratos, os aparatos fotocatalíticos são de relativa simplicidade de obtenção e montagem, é possível a recuperação e regeneração do catalisador por processos de reativação (MORO *et al.*, 2012) e as reações que são catalisadas por eles, fracionam as moléculas dos corantes em grupos funcionais pouco prejudiciais ao meio ambiente, podendo citar: CO_2 , NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} (SONG *et al.*, 2014; BERKANI, 2015).

Vários materiais têm sido descritos na literatura como fotocatalisadores eficazes na descoloração de corantes, inclusive para os do tipo azo, podendo enquadrá-los nas seguintes classes: catalizadores heterogêneos (Óxidos, sulfetos, hidróxidos duplos lamelares, compósito inorgânico-inorgânico, compósito inorgânico-orgânico) e catalizadores homogêneos (foto-Fenton e agentes oxidantes) (HAUSER, 2011b; PAWAR, 2015).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a efetividade de mineralização do corante azo RB-5 por diferentes hidróxidos duplos lamelares de Cr^{3+} como fotocatalisadores através de planejamento experimental.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho foram estipulados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar diferentes HDL's de $\text{M}^{2+}\text{Cr}^{3+}/\text{NO}_3^-$ (M = Mg, Zn, Cu, Ni) pelo método da co-precipitação na razão 2:1.
- Caracterizar os materiais sintetizados antes e após a fotocatalise (DR X, TGA-DSC, UV-Vis, MEV-EDS, Potencial Zeta).
- Determinar a influência dos fatores estudados (Temperatura, Concentração de Corante e Concentração de Catalisador) na resposta mineralização fotocatalítica do corante azo RB-5.
- Utilizar o Delineamento Composto Central Rotacional para o planejamento experimental.
- Reutilizar os fotocatalisadores para determinar a quantidade de ciclos de trabalho possíveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÕES RELACIONADAS A CORANTES

2.1.1 *Corantes e Pigmentos*

É muito comum haver várias confusões literárias em relação às definições de corantes e pigmentos, sendo muitas vezes, considerados como sinônimos (SARON; FELISBERTI, 2006). Ambos os corantes e pigmentos são compostos colorantes, ou seja, agregam cor ao meio em que estão dispersos ou solubilizados, a diferenciação entre eles está na diferença de tamanho entre suas partículas e pela diferença de solubilidade no meio dispersante em que se deseja inseri-los (H. A. SHINDY., 2016; NEEDLES, 1986).

Os corantes possuem geralmente tamanho médio de partículas inferior ao dos pigmentos e solubilidade maior em substratos comuns para ambos, e conseqüentemente podem sublimar (depende do pós-tratamento). De acordo com o meio, um corante pode ser classificado como pigmento e vice e versa, e isto é determinado pelo tipo de interação química que ocorre entre as moléculas do colorante (fase dispersa) e as moléculas do solvente (fase dispersante) a ser tingido (BUXBAUM; PFAFF, 2005).

Os pigmentos por outro lado, comumente deixam opacidade na fase dispersante, sua baixa solubilidade os impedem de sublimar e são geralmente mais baratos (ALCÂNTARA; DALCIN, 1996).

2.1.2 *Colorantes Orgânicos e Inorgânicos*

O que caracteriza a propriedade de possuir coloração de um composto orgânico é a capacidade de realizar ressonância eletrônica e de absorver e emitir radiação eletromagnética na faixa do espectro visível. Entretanto, isto não basta para sua aplicação em substratos têxteis, é desejável também que tais compostos possuam boa fixação, estabilidade química, térmica e fotoquímica (GREGORY, 1990).

Já os compostos colorantes inorgânicos são constituídos basicamente por complexos de metais de transição, que embora existam muitos em quantidade, são

poucos os quais podem ser utilizados como colorantes devido a questões de estabilidade química e toxidez. Embora os colorantes inorgânicos sejam baratos, a faixa de tonalidades que pode ser obtida com eles é muito estreita, sendo comum a combinação com orgânicos (quando possível) a fim de se obter a tonalidade desejada (SARON; FELISBERTI, 2006).

2.2 CORANTE PRETO REATIVO 5

2.2.1 Corantes Reativos

Esta classe de corantes forma ligações fortes com o substrato durante a etapa de fixação, geralmente é aplicada no tingimento do algodão e em menor extensão para lã e nylon. Esta classe de corantes possui resistência elevada à lavagem, entretanto, com métodos de tingimento relativamente simples.

Uma vantagem saliente dos corantes reativos em relação aos corantes diretos é que as suas estruturas químicas são mais simples, os seus espectros de absorção UV-Vis, mostram bandas mais estreitas (sinônimo de elevada pureza), e os seus produtos de tingimento ficam mais brilhantes. Os principais agrupamentos químicos dos corantes reativos são os: azo (incluindo os azos metalizados), trifenildioxazina, ftalocianina, formazan e antraquinona (ASPLAND, 1992).

2.2.2 Corantes Azo

A classe dos corantes azo é a mais ampla em termos de tonalidade de cores e apresenta a característica de possuir o agrupamento azo ($-N=N-$) em sua composição. Seus aspectos químicos (estrutura molecular, modificações estruturais, aplicações e síntese) são com certeza os mais amplamente estudados dentre as classes de corantes. Eles possuem aplicação ampla, como: tingimentos de tecidos, biomedicina e aplicações em alta tecnologia (impressões a jato, cristal líquido, dispositivos ópticos e etc.) (GREGORY, 1990; MOANTA *et al.*, 2013).

2.2.3 Aplicações e Composição

O corante azo Preto Reativo 5 (RB-5) é comumente aplicado em têxteis, sendo produzido em maior escala em relação a outras cores reativas, pois a coloração escura é muito utilizada na indústria. É classificado como corante aniônico

(ou ácido), pois apresenta o grupo sulfonato em sua estrutura e ele também pertence à classe dos corantes reativos por se ligar covalentemente ao substrato (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O RB-5 é um diazo (dois grupos azo na mesma molécula), possui dois anéis benzenos, um naftaleno, uma hidroxila e uma amina em sua estrutura (KHAN; RASHID; YOUNAS, 2015). Os corantes pretos geralmente são uma mistura de várias moléculas corantes diferentes, sendo a molécula majoritária do preto reativo 5 representada na Figura 1.

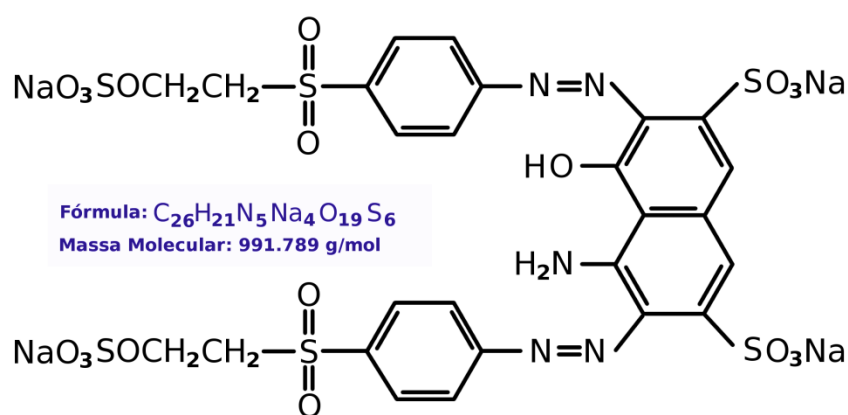


Figura 1 – Estrutura molecular do corante RB-5, fórmula e Massa Molecular. Fonte: (QIU *et al.*, 2014)

O corante preto reativo 5 proporciona elevada resistência a lavagem e a luz aos substratos tingidos, entretanto, possui capacidade pobre de fixação, o que resulta em águas de lavagens muito concentradas e dificuldades para padronizar os tons de cores nos produtos finais, como foi descrito por (OH *et al.*, 2002), os desenvolvedores da patente deste corante.

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os efluentes têxteis são tidos como altamente poluentes por conterem concentrações elevadas de compostos orgânicos e inorgânicos nocivos ao ambiente. Eles também são caracterizados por possuírem elevadas demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). As elevadas quantidades de surfactantes empregados durante o processo de tingimento, sólidos dissolvidos, flutuações de temperaturas e pH, e a presença de metais de transição

(Cu, Cr, Ni) também intensificam seus malefícios aos seres vivos (SOLMAZ *et al.*, 2006).

Existe uma forma bem consolidada de tratamento destes efluentes, que envolve a utilização de processos físico-químicos avançados, que fazem uso de tecnologias como a adsorção em carbono ativado, processos com membranas, troca iônica, entre outros (BOTTINO *et al.*, 2001). Estes processos embora eficientes, apenas transferem os poluentes que estão em fase aquosa para fase sólida (métodos não destrutivos), o que resulta na permanência do problema relacionado com a necessidade de adequação destes sólidos. (ERSWELL *et al.*, 1988). Deste modo, os processos oxidativos avançados (POAs), que se baseiam na formação de radicais livres oxidantes e altamente reativos, como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), tem sido constantemente desenvolvidos devido sua grande capacidade oxidante (KESTIOĞLU *et al.*, 2005) e conseqüentemente mineralizadora.

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Estes processos são os quais envolvem a geração de radicais poderosamente oxidantes (não seletivos) *in situ*, como hidroxilas radicalares ($\bullet\text{OH}$), em quantidades suficientes para oxidar os compostos orgânicos presentes em solução. O radical hidroxila possui elevado potencial de oxidação ($E_0 = 2,8$ eV, em relação ao potencial padrão do eletrodo de hidrogênio) em meio aquoso, o que faz com que seja um excelente agente oxidante (FIOREZE, *et al.*, 2014; GOGATE, 2004).

Os POAs geralmente ocorrem em duas etapas: formação de radicais livres no meio reacional e a reação destes radicais com as moléculas orgânicas presentes (AZBAR *et al.*, 2004) que oxidam suas moléculas para formas não ou pouco poluentes (MANDAL, 2004). Os POAs podem ser divididos em duas categorias: os POAs não fotoquímicos e POAs fotoquímicos. Além das categorias, é comum indicar o tipo de fase em que ocorre a interação fotocatalisador-substrato, nesse sentido, a catálise pode ser homogênea (uma única fase) ou heterogênea (duas ou mais fases).

Quando os POAs possuem caráter fotoquímico, muitas vezes emprega-se o termo “fotocatálise” que significa: aumento na velocidade de uma reação química

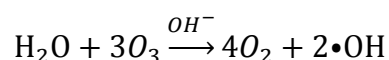
devido à inicialização ou intensificação de sua atividade, mediante a ação de fótons (UV, Vis, IR), através de uma substância (fotocatalisador) capaz de absorver energia desses fótons e promover transformações químicas através da energia obtida (SUIB, 2013).

Os POAs não fotoquímicos são representados por: processos Fenton e tipo-Fenton, cavitação hidrodinâmica (formação de bolhas de alta temperatura e pressão que causam a formação de radicais $\bullet\text{OH}$), ozonização (pH geralmente alto), oxidação eletroquímica, oxidação superficial da água, raios gama, raios X, feixe de elétrons, ozônio/peróxido de hidrogênio, oxidação com ar, e etc. (HAUSER, 2011b).

2.3.2 POAs não fotoquímicos homogêneos

2.3.2.1 Ozonização

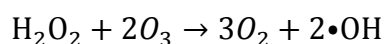
O ozônio é conhecido por ser um agente oxidante altamente forte, apresentando eficácia para degradação em vários substratos. É comprovado que sua eficácia é melhorada substancialmente em meios fortemente alcalinos ($\text{pH} > 11$), pois esta faixa de pH a concentração de hidroxilas é alta, o que facilita a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Ele pode interagir de duas maneiras diferentes, via reação direta ou por formação de outros radicais oxidantes, envolvendo uma série de reações em cadeia, que podem ser resumidas na equação a seguir:



Tanto o ozônio quanto o radical hidroxila atacam indiscriminadamente as moléculas presentes no meio reacional, não sendo indicado este método para reações que necessitem de especificidade. A cinética do processo varia muito de acordo com os substratos presentes no meio, força iônica, presença e concentração de iniciadores, pH, dentre outros. O ozônio também pode atacar diretamente vários substratos em regiões específicas, como insaturações e anéis aromáticos, entretanto a maioria de suas reações é através da formação de $\bullet\text{OH}$. (ASSALIN, *et al.*, 2006; SUMMERFELT, 2003).

2.3.2.2 Ozonização/Peróxido de Hidrogênio (O₃/H₂O₂)

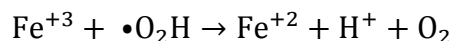
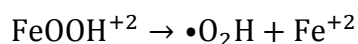
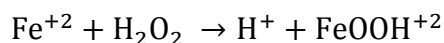
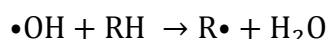
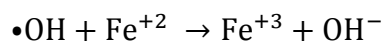
Esta combinação é recomendada para sistemas em que o substrato a ser oxidado é extremamente resistente, e por consequência, demanda quantidades elevadas de agente oxidante (a obtenção de O₃ é relativamente difícil e cara). A dissociação do H₂O₂ resulta na formação do íon hidroperóxido (HOO•) que por sua vez reage com o O₃ formando radicais hidroxila (•OH).



E de forma semelhante da ozonização, valores de pH elevados melhoram significativamente o desempenho dos processos (BELTRÁN, *et al.*, 1999).

2.3.2.3 Processo Fenton

Esta reação é comumente feita na ausência de luz, através da utilização de ferro(II) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como catalisadores, ela se tornou mundialmente conhecida como reação Fenton, devido ao nome de seu desenvolvedor. Em suma, o processo Fenton envolve uma série de reações de oxirredução de Fe(II) ⇌ Fe(III), e reações radicalares que promovem a oxidação de substratos orgânicos (RH) e recupera-se Fe(II) no final:



Em pH < 4 o Fe(II) decompõe o H₂O₂ em radicais hidroxila (•OH) diretamente, já em pH > 4 os íons ferrosos tendem a se oxidar para forma férrica e formar complexos de hidróxidos, o que inibi o catalisador.

O processo Fenton possui qualidades interessantes, tais como, ser fácil de se aplicar (não demanda fonte externa de energia), é funcional para maioria dos

substratos orgânicos, demanda pouco tempo para o término da reação. Este processo é recomendado quando o composto orgânico a ser degradado possui elevados teores de carbono orgânico total (COT) (NOGUEIRA, P. *et al.*, 2007).

2.3.2.4 Cavitação Hidrodinâmica

Este fenômeno quando descoberto foi descrito como maléfico por causar danos a máquinas hidráulicas, mas recentemente pesquisas envolvendo esses processos demonstraram bons resultados no tratamento de águas, sem a necessidade da utilização de cloro. Este processo é caracterizado pela formação de bolhas em solução com auxílio de sulcos nas paredes do recipiente e posterior colapso destas bolhas, liberando energia. Parte da energia liberada é rapidamente absorvida, formando radicais que oxidam os substratos orgânicos presentes em solução.

Outro favorecimento da utilização deste processo está relacionado com a formação de micro regiões de alta pressão e temperatura, que favorecem os fenômenos de transporte, contribuindo para melhorar a cinética do processo.

Este fenômeno pode ser induzido de duas formas, através de ondas sonoras de alta frequência (ultra sonificação) ou por oscilações de pressão nas regiões interiores da solução (FARES *et al.*, 2014).

2.3.3 POAs fotoquímicos homogêneos

2.3.3.1 Fotólise a vácuo UV (VUV)

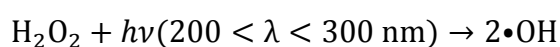
A radiação que é transmitida na faixa de vácuo do UV (140 – 200 nm), é absorvida pela maioria das substâncias, como: H₂O, O₂, CO₂, dentre outros. Os fótons de ultravioleta de vácuo (VUV) possibilitam com que a quebra radicalar das moléculas ocorra de várias formas diferentes (não seletivo), devido a estabilidade proporcionada pelo vácuo, por exemplo, as fotólises possíveis para a molécula d'água através de VUV:



A produção de VUV demanda fontes de radiação, como lâmpadas monocromáticas de xenônio ou policromáticas de mercúrio. Essas lâmpadas além de caras possuem grande variação de seus comprimentos de onda (dependendo do fabricante), o que torna este método pouco aplicável devido a dificuldades relacionadas com reprodutibilidade dos resultados (HUANG, H. *et al.*, 2016).

2.3.3.2 Peróxido de Hidrogênio/UV (H₂O₂/UV)

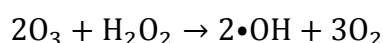
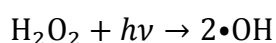
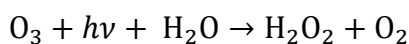
Este processo envolve a formação do radical hidroxila através da fotólise direta do H₂O₂ pela incidência de radiação UV (200 - 300 nm).



Comumente lâmpadas de mercúrio são utilizadas neste processo por emitirem radiação na faixa entre 200 - 260 nm. Entretanto boa parte desta radiação é também absorvida pela água, deste modo, é comumente feito soluções concentradas de peróxido de hidrogênio para garantir a absorção de fótons pelo peróxido. Outras variáveis como pH, presença de iniciadores e temperatura afetam também a produção de radicais hidroxila (RUDRA, *et al.*, 2005; BELTRÁN, F.J. *et al.* 1997).

2.3.3.3 Ozônio/UV (O₃/UV)

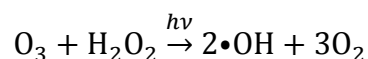
A fotólise do ozônio em meio aquoso através de radiação UV, ocorre na faixa de 200-280 nm através da formação de peróxido de hidrogênio (como intermediário) e oxigênio. O radical hidroxila é gerado a partir da reação do H₂O₂ com radiação UV e da reação do peróxido de hidrogênio com ozônio:



Lâmpadas de vapor de mercúrio são bastante comuns para aplicação neste tipo de processo. Fatores como temperatura, pH, intensidade luminosa de UV, tipo de substrato, afetam diretamente na eficiência deste tipo de processo (GLAZE *et al.*, 1987).

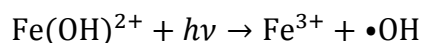
2.3.3.4 Ozônio/Peróxido de Hidrogênio/UV (O₃/H₂O₂/UV)

Este método é considerado como sendo o mais rápido e eficaz para descoloração de efluentes têxteis. Valores elevados de pH melhoram a formação radicais hidroxila em conjunto com intensidades altas de radiação UV (TRAPIDO, 2008). A reação simplificada para este sistema pode ser escrita como:



2.3.3.5 Processo Foto-Fenton

A combinação do processo Fenton com radiação UV é conhecida como processo foto-Fenton. Ele é considerado como uma forma de aperfeiçoamento do processo Fenton. Nesta reação, a formação de hidróxidos férricos do tipo Fe(OH)²⁺, é parte crucial para formação de radicais hidroxila:



A espécie Fe(OH)²⁺ é comumente encontrada em soluções aquosas de cátions férricos, em pH entre 2-3.

2.4.4 POAs fotocatalíticos heterogêneos

Estes processos são amplamente estudados e envolvem a utilização de semicondutores fotossensíveis que promovem reações fotoquímicas em sua superfície (ver Tabela 1).

Os semicondutores são caracterizados por duas bandas de energia separadas, a banda de menor energia, é chamada de banda de valência (BV) e a banda de maior energia, intitulada de banda de condução (BC). A diferença de energias entre essas bandas é chamada de “*band gap*”.

2.4.4.1 Definições e Mecanismo

Quando um material semicondutor recebe energia externa suficiente para compensar seu *band gap*, ocorre a “promoção” de elétrons da BV (formação de vacância h_{BV}^+) para a BC (disponibilização de elétrons e_{BC}^-). Geralmente esta energia externa é inserida no sistema através da incidência de fótons de comprimento de onda de energia suficientes para compensar o *band gap*.

Tabela 1 – Classes de fotocatalisadores, exemplos de materiais fotoativos e fontes literárias.

Classes	Exemplos	Literatura
Óxidos e sulfetos	TiO ₂ , ZnO, Fe ₃ O ₄ , CdS, ZnS, WO ₃ , ZnCdS, , MgO/ZnO/In ₂ O ₃	(KONSTANTINOOU; ALBANIS, 2004) (NIYOMKARN; PUANGPETCH; CHAVADEJ, 2014)(DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004) (GOHARSHADI <i>et al.</i> , 2013) (WANG, C. <i>et al.</i> , 2010) (YAMAZAKI; YAMATE; ADACHI, 2013) (XU, X. <i>et al.</i> , 2012) (XIANG <i>et al.</i> , 2013)
Hidróxidos Duplos Lamelares	ZnCr, ZnFe, ZnAl, ZnTi, CuAl, MgZnIn, NiZnAl, ZnNiAl, NiFeCr	(PAUŠOVÁ <i>et al.</i> , 2015) (PARIDA; MOHAPATRA, 2012) (SEFTEL <i>et al.</i> , 2008) (SHAO <i>et al.</i> , 2011) (HUANG, L. <i>et al.</i> , 2013) (GUZMÁN-VARGAS <i>et al.</i> , 2016) (WANG, X. <i>et al.</i> , 2014) (ZHANG <i>et al.</i> , 2016) (WANG, K. <i>et al.</i> , 2016) (XU, Z. P. <i>et al.</i> , 2011)
Compósitos	SnO ₂ /TiO ₂ Cu ₀ /TiO ₂ Ag/AgCl@TiO ₂ TiO ₂ /ZnAl (HDL) Ag/AgCl/ZnCr (HDL) TiO ₂ /BiZn (HDL) Nb ₂ O ₅ /ZnAl (HDL) Cu ₂ O/ZnAl (HDL) MgZnCr/TiO ₂ (HDL)	(VINODGOPAL; KAMAT, 1995) (YOUSEF <i>et al.</i> , 2015) (WANG, W. <i>et al.</i> , 2015) (HADNADJEV-KOSTIC; VULIC; MARINKOVIC-NEDUCIN, 2014) (SUN <i>et al.</i> , 2014) (BENALIOUA <i>et al.</i> , 2015) (HUANG, G. <i>et al.</i> , 2016) (WU <i>et al.</i> , 2016) (MA, C. <i>et al.</i> , 2017)

O elétron promovido (e_{BC}^-) pode possuir dois destinos distintos: liberar a energia absorvida na forma de calor e ser “demitido” novamente para BV. Ou ser transferido para alguma molécula vizinha, transformando-a em um radical livre (doador de elétron) para reações subsequentes.

Analisando por outra via, a promoção dos elétrons produz vacâncias (h_{BV}^+), que também podem migrar para superfície do catalisador e se transferir para moléculas próximas a superfície, promovendo alterações eletrônicas do tipo radicalar positiva (sacador de elétrons) (FOX; DULAY, 1993).

Um exemplo típico deste processo é a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através da dissociação fotolítica da água catalisada pelo semicondutor dióxido de titânio (TiO_2), que possui *band gap* = 3,2 eV, necessitando assim, de uma radiação de fótons de $\lambda < 387,5 \text{ nm}$ (WANG, H. *et al.*, 2010) para conseguir promover elétrons da BV para BC.

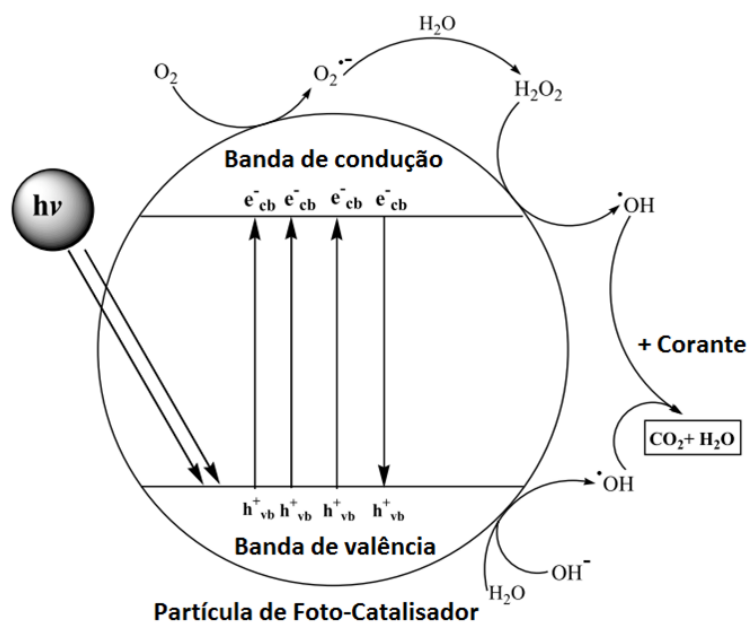


Figura 2 – Mecanismo genérico de formação de radicais em meio aquoso por fotocatalise de partículas semicondutoras. Fonte: (FERREIRA, 2005)

Quando os elétrons são transferidos para moléculas de O_2 , formam espécies conhecidas como superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$. As vacâncias por sua vez podem interagir com moléculas orgânicas (como as de corante), formando radicais livres positivados (R^+) ou com moléculas de H_2O e OH^- que resulta na formação final de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), ver Figura 2.

Com a solução rica de radicais oxidantes, o corante presente em solução passa a ser degradado por reações radicalares sucessivas, o que resulta na descoloração do meio, deste modo é perceptível à atividade fotocatalítica dos semicondutores através do clareamento da solução, em função do tempo (GAYA; ABDULLAH, 2008).

Outra característica importante deste processo é que foi comprovada a eficiência fotocatalítica heterogênea da vários semicondutores inorgânicos, mediante

radiação solar como fonte de UV. Isto implica além de economia de gastos, a possibilidade de aplicação em lagoas de tratamento, as quais possuem área superficial elevada (MUNTER, 2001; SUIB, 2013).

2.4.5 Fatores que influenciam na mineralização

Vários fatores podem influenciar na eficiência dos POAs, entretanto, alguns são considerados como mais influentes: temperatura, intensidade da radiação UV, quantidade de catalisador, concentração inicial de corante e pH (AKPAN; HAMEED, 2009).

2.4.5.1 Temperatura

O Aumento na temperatura resulta em melhoras na atividade fotocatalítica, entretanto, temperaturas acima de 80°C faz com que as moléculas orgânicas não se aproximem da superfície do fotocatalisador para serem catalisadas, devido ao estado de intensa agitação, reduzindo a eficiência da fotocatalise. Além disso, altas temperaturas promovem recombinações de cargas entre as moléculas orgânicas, dificultando a formação de produtos altamente oxidados. A faixa de temperatura ótima recomendada para aplicações de fotocatalise é de 20-80°C (UMAR; AZIZ, 2013).

2.4.5.2 Intensidade UV

É naturalmente esperado que intensidades maiores de radiação UV ocasionem melhorias na cinética e intensidade de degradação de corantes do que em intensidades baixas. Isto é explicado, devido à frequência de fótons incidentes sobre a superfície do material fotocatalisador, ser maior, o que faz com que a promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) supere a demissão de elétrons (ver Figura 2), tornando a fotocatalise mais eficiente (SO *et al.*, 2002); (BOULE, 1999; NEPPOLIAN *et al.*, 2002).

2.4.5.3 Carga de Fotocatalisador

Alguns estudos sugerem que quantidades maiores de fotocatalisador melhoram a degradação dos corantes, devido a maior área superficial disponível para promover reações, que resulta numa absorção maior de fótons. Entretanto Destaca-se também que cargas muito elevadas de catalisador, além de não melhorarem a eficiência, podem até mesmo reduzi-la. Isto pode ser explicado em relação à penetração de luz, quando a carga de fotocatalisador em um sistema é relativamente alta, haverá como consequência o bloqueio da penetração de luz para regiões mais internas da solução, o que impede a ativação das partículas do fotocatalisador do interior, reduzindo assim, a eficiência do processo (SAKKAS *et al.*, 2004; SACCO, 2012).

Devido a estas questões é recomendada a determinação da carga ótima para cada sistema, para que não haja excesso e conseqüentemente, percas desnecessárias de material e quedas de rendimento (SHARMA, D. *et al.*, 2011).

2.4.5.4 Concentração de Corante

É comumente aceito que quantidades altas de corante reduzem a mineralização (SO *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2006; ABDOLLAHI; HALIM, 2011). Isto é atribuído a maiores formações de intermediários em soluções mais concentradas, tornando mais difícil a oxidação completa do corante e também ao fato de que é mais provável que os fótons incidentes sejam absorvidos pelas moléculas de corante, do que, pelas moléculas de catalisador, reduzindo assim a eficiência (KARIMI *et al.* 2014). Outro ponto de se avaliar, é que quantidades maiores de moléculas de corante em solução, terão uma maior concorrência para alcançar os sítios catalíticos do fotocatalisador, comparado a soluções mais diluídas, o que reduz a cinética do processo e conseqüentemente o rendimento (MEENA, 2012).

2.4.5.5 pH de Operação

O pH é um dos fatores mais difíceis de prever sua influência na mineralização de corantes, ou seja, a forma em que o pH atua depende em conjunto: da natureza química do corante e do catalisador, no que diz respeito a cargas eletrostáticas. Geralmente os fotocatalisadores possuem um valor de pH, no qual, suas partículas

se encontram eletricamente neutras (para o TiO_2 , $\text{pH} = 6,8$) (SO *et al.*, 2002), valores de pH abaixo deste número, implicam em partículas carregadas positivamente e acima deste valor, partículas carregadas negativamente.

O pH apenas favorecerá a mineralização se estiver em um valor em que a carga do corante e das partículas de fotocatalisador, sejam opostas. Quanto maior for à oposição entre as cargas, maior será a atração eletrostática entre elas, ocasionando em quantidades maiores de corantes atraídas para a superfície do material fotocatalítico, conseqüentemente, aumentando a sua eficiência. Por outro lado, alguns catalisadores tendem a aglomerar suas partículas em valores extremos de pH , o que resulta na queda da área superficial total, sendo importante determinar a faixa ótima de pH para não ocorrer o decréscimo da eficiência do processo (SAKKAS *et al.*, 2004; SUIB, 2013; MEENA, 2012).

2.4.5.6 Íons Inorgânicos

Alguns autores têm discutido a possibilidade de intensificar ou inibir as propriedades fotocatalíticas de materiais semicondutores através da adição de íons auxiliares. Alguns íons estudados são: magnésio, cobre, zinco, ferro, carbonato, bicarbonato, sulfato, fosfato e cloreto.

Esses íons são adsorvidos na superfície do material fotocatalisador e posteriormente entram no ciclo reacional como íons radicalares. O caráter de inibir ou intensificar a degradação é determinado pela reatividade do íon radical formado, baixa reatividade inibe a fotocatalise e altas reatividades a melhoram (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2001; ABDULLAH *et al.*, 1990; UMAR; AZIZ, 2013).

2.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

2.5.1 Histórico

Os primeiros rumores relacionados à existência destes materiais foram relatados pela descoberta de um material esbranquiçado e de fácil maceração, semelhante ao talco. Análises posteriores elucidaram que se tratava de um hidroxicarbonato, contendo magnésio e alumínio, denominado posteriormente como hidrotalcita. Houve na mesma época o relato de outro material hidroxicarbonato,

entretanto, constituído de magnésio e ferro, o qual foi logo equiparado a hidrotalcita, em termos de semelhança estrutural (RIVES, 2001).

Após a descoberta da hidrotalcita a até o início da década de 90, houve poucas publicações sobre este tema, atribuindo como causa à falta de cartas catalográficas sobre este tipo de material. Entretanto após os anos 90, houve um crescimento quase que exponencial de pesquisas relacionadas até o presente (popularização da internet), representado na Figura 3.

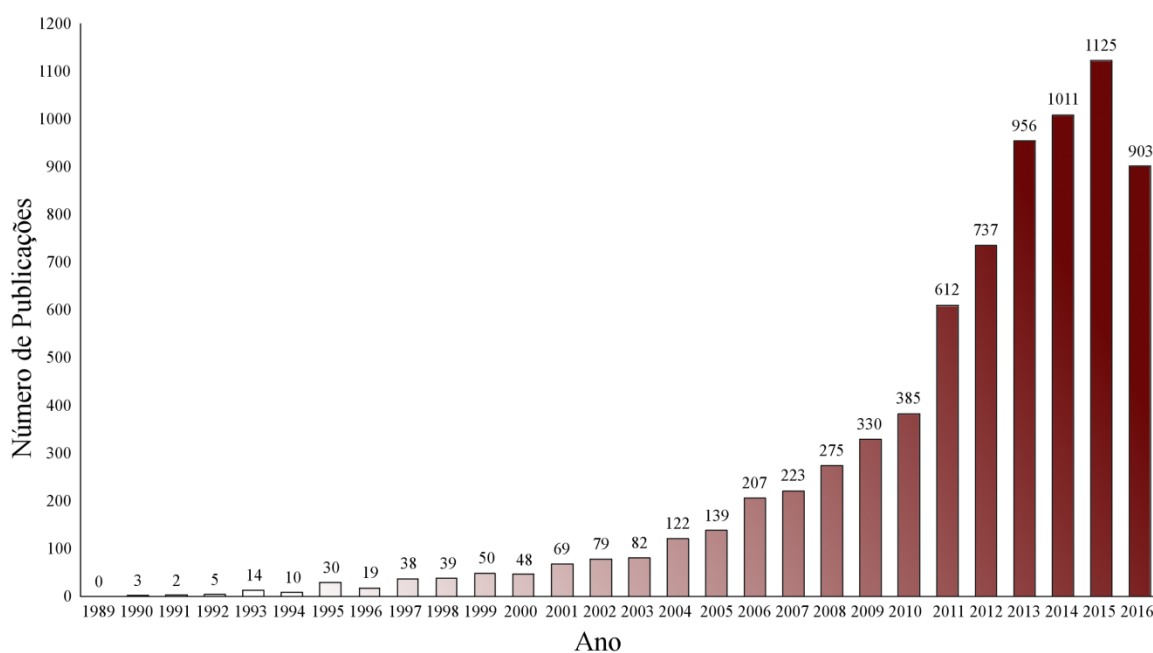


Figura 3 – Crescimento das publicações relacionadas com o tema “HDL” de 1989-2016 (SciELO).

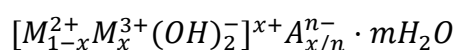
2.5.2 Definições e Estrutura

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também chamados de hidrotalcitas, são minerais da família das argilas aniônicas devido a questões de isomorfismo estrutural. Eles basicamente são planos moleculares constituídos de hidroxilas ligadas a cátions metálicos, arranjados espacialmente na forma de octaedros regulares, ver Figura 5. Geralmente os metais presentes nas lamelas possuem valências iguais aos pares +2/+3, mas também são conhecidos HDLs com outros pares de valências, como +2/+4 e +1/+3, Algumas possíveis combinações de cátions para formação de HDLs estão apresentados na Figura 4 (YAN, *et al.*, 2016).

		+3					+4		
		Al	Cr	Fe	Co	Ni	Ga	In	Ti
+2	Mg	■	■	■			■		
	Ca	■	■	■			■	■	
	Fe	■		■	■		■		
	Co	■	■	■	■		■		■
	Ni	■	■		■	■	■	■	
	Cu	■	■	■			■		
	Zn	■	■	■			■		
+1	Li	■							

Figura 4 – Relação entre alguns metais e suas valências na formação comprovada de HDLs estáveis. Fonte: (RIVES, 2001)

A diferença de cargas entre os cátions na rede bidimensional faz com que as lamelas apresentem carga resultante positiva e deste modo, a região entre as lamelas é um local atrativo para ânions e bases de Lewis, como: Haletos, oxiânions, oxometalatos, complexos aniônicos, ânions orgânicos e vários outros. Acredita-se que os ânions e bases de Lewis intercalados, são os responsáveis por estabilizar o empilhamento das lamelas. A equação genérica que descreve os HDLs pode ser representada por:



sendo que M^{2+} representa o cátion divalente e M^{3+} o cátion trivalente, A^{n-} os ânions intercalados de carga n^- e x é a razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, que geralmente varia de 0,1 a 0,33.

Os HDLs também podem ser originados a partir de um mesmo elemento com cátions de valências diferentes, por exemplo, o HDL $[Fe_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+}(OH)_2^-]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, este tipo de material é conhecido como “ferrugem verde” e são comumente obtidos de metais que possuem valências +2 e +3 relativamente estáveis.

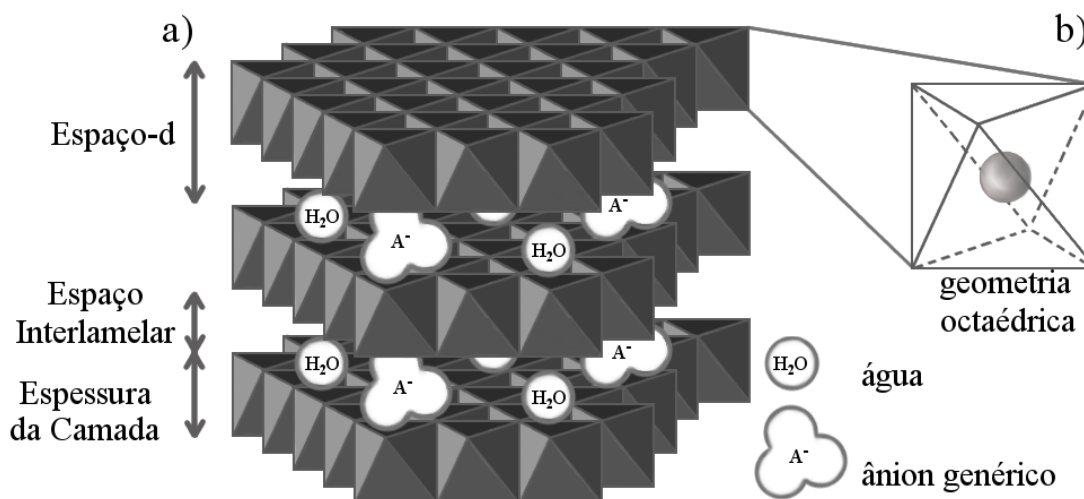


Figura 5 – a) Empilhamento lamelar com ânions (A^-) e água intercalados, representação dos espaços importantes (espaço- d , espaço interlamelar e espessura da camada) de um HDL. b) Representação da geometria octaédrica em torno de um centro metálico, as hidroxilas são representadas como sendo as arestas do octaedro. Adaptação de: (RIVES, 2001)

As lamelas dos hidróxidos duplos podem ser empilhadas de duas formas distintas: por simetria hexagonal ou romboédrica. A diferença entre os dois tipos de simetria está relacionada com o parâmetro c de célula unitária como representado na Figura 6.

2.5.3 Caráter Químico

Vários cátions metálicos são capazes de formar lamelas, um dos principais fatores determinantes para a escolha do metal, é o seu raio iônico que deve estar dentro de uma faixa aproximada de 0,65 – 0,80 Å para metais divalentes, e 0,62 – 0,69 Å para metais trivalentes, existindo exceções como o Al^{3+} de $r_{Al^{3+}} = 0,50$ Å.

Metais diferentes de mesma valência também podem ser combinados para coexistirem em um mesmo HDL, como exemplo o HDL CoNiAl, (HUSSEIN *et al.*, 2014).

A razão M^{2+}/M^{3+} também é um fator importante, pois determina a densidade de carga da lamela, e conseqüentemente, é responsável pela estabilidade do HDL e pelas suas propriedades eletrostáticas. Ela também influencia na quantidade de ânions intercalados, pois para valores elevados de densidade de carga, mais ânions

serão necessários para estabilizar a estrutura. Isto favorece também a propriedade do HDL de troca iônica, pois a saída de um ânion da lamela é estabilizada facilmente pelos ânions remanescentes.

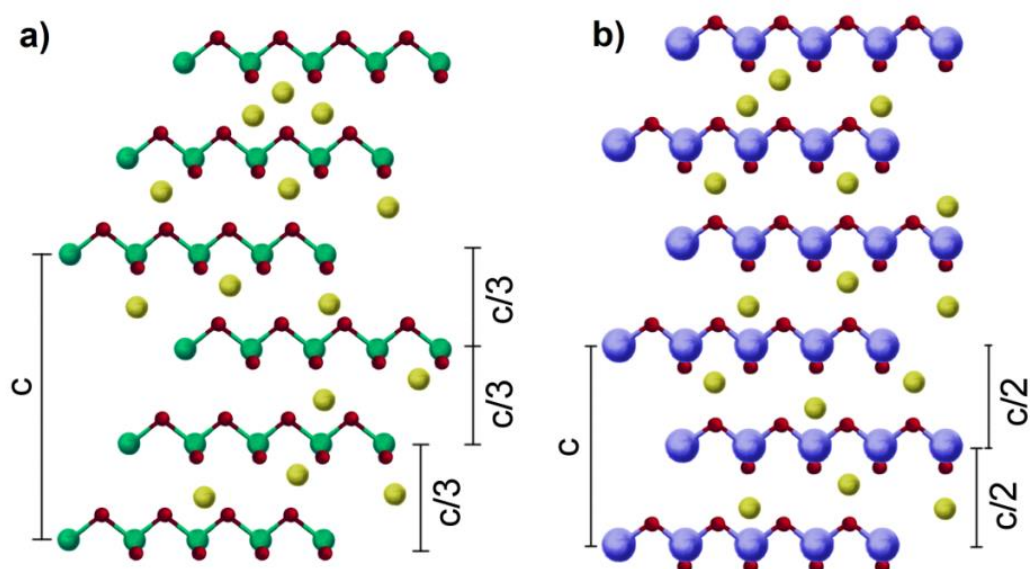


Figura 6 – Representação do: a) sistema romboédrico (empilhamento de três camadas sucessivas). b) sistema hexagonal (empilhamento de duas camadas sucessivas). Adaptação de: (REIS, 2013).

Por outro lado, densidade de carga baixa, favorece a formação de espaços vazios entre as lamelas, favorecendo a propriedade de adsorção do material. A razão M^{2+}/M^{3+} pode assumir qualquer valor fracionário no intervalo entre 3:1 e 1:1, existindo algumas exceções, que ampliam ou reduzem esta faixa.

Os ânions intercalados entre as lamelas podem possuir vários tamanhos e cargas diferentes. Eles também podem possuir natureza química variável relacionada com sua origem: orgânica, inorgânica, biológica e etc. O ânion mais comum encontrado em HDLs é o carbonato (CO_3^{2-}) que é derivado da dissolução de CO_2 proveniente do ar no meio reacional.

Existem alguns ânions particulares que podem conferir aos HDLs propriedades excepcionais, como é o caso dos tensoativos aniônicos que se ligam às lamelas pela extremidade negativa da cadeia e deixam o remanescente apolar voltado para o centro da lamela. Além de mudar a dinâmica eletrostática do centro

da lamela os tensoativos também podem formar camadas duplas, o que aumenta significativamente a distancia do espaçamento basal.

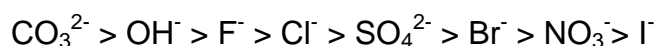
Das bases de Lewis não aniônicas a água é, sem dúvida, o agente de intercalação mais predominante em hidróxidos duplos lamelares, principalmente os quais foram sintetizados em solução aquosa. A água pode estar presente nos HDLs de duas maneiras distintas: intrinsecamente (entre as lamelas) e extrinsecamente (externo as lamelas), sendo “água de hidratação” o termo referente à soma das duas. Algumas conformações típicas dos HDLs estão representados na Figura 6.

2.5.4 Propriedades dos HDLs

2.5.4.1 Troca Iônica

A capacidade de troca iônica é uma vantagem destes materiais, pois a princípio possibilita a realização de sínteses, com certa capacidade de controle em escala nanométrica. É crível que a capacidade de troca iônica é diretamente proporcional a densidade de carga do HDL e também com a cristalinidade do material.

A intensidade das interações entre o ânion intercalado e a lamela, também é um fator determinante na troca iônica. Naturalmente quanto mais forte for a interação entre o ânion precursor e a lamela, mais difícil será de trocá-lo por outro ânion. Devido a isto, é recomendável que o ânion precursor no espaço interlamelar seja um ligante fraco, a seguinte ordem de força de ligantes é comumente um padrão confiável:



Como pode ser observado o ânion carbonato é um dos ligantes mais fortes, devido a isso, quando se deseja realizar troca de ânions, é recomendado a desaeração total do sistema (geralmente por intermédio de fluxo de gás inerte), antes e durante a síntese, para impedir ao máximo a entrada de CO₂, que é o precursor do carbonato.

A área superficial dos HDLs varia entre 50 – 100 m²/g, sendo desconsiderada a área interlamelar, devido à indisponibilidade causada pela ocupação por moléculas

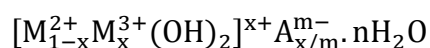
de água e ânions. Tratamentos térmicos aumentam a área superficial, entretanto, devem-se respeitar o limite de temperatura, após o qual, o HDL começa a sofrer oxidação.

Correlacionado com a área superficial está o tamanho de partícula, sendo correto afirmar que quanto menores as partículas, maior será a área superficial do material. Por outro lado, não é trivial reduzir o tamanho de partícula, sendo necessária a modificação de muitas variáveis durante a síntese do HDL.

2.5.4.2 Área Superficial e Porosidade

Estas propriedades são importantes por que além de terem implicações em adsorção, também resultam em influências em catálise e mais especificamente em fotocatalise. Resultados de pesquisadores retratam os HDLs como materiais mesoporosos (diâmetro médio de poros: 2 – 50 nm), entretanto é possível obter HDLs macroporosos (diâmetro médio de poros > 50 nm) pelo auxílio de outras moléculas que servem como molde.

Estas características tornam os HDLs importantes em catálise devido à possibilidade de um controle refinado das suas propriedades catalíticas (RIVES; ULIBARRI, 1999). Os HDLs podem ser considerados como derivados da substituição parcial de cátions divalentes por cátions trivalentes em um hidróxido de estrutura similar a da brucita ($Mg(OH)_2$). O mineral natural hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) é o exemplo representativo de HDL, no qual alguns átomos de Mg^{2+} da brucita são substituídos por átomos de Al^{3+} . Os HDLs em geral, podem ser representados pela fórmula (MIYATA, 1975):



em que M^{2+} representa os cátions divalentes, M^{3+} representa os cátions trivalentes, x é a fração de metais trivalentes, A é o ânion intercalado, m é a carga do ânion e n o número de águas de hidratação.

2.5.5 Síntese de HDLs

Alguns HDLs podem ser formados por mais de uma rota de síntese, sendo algumas, muito específicas, como o $Zn_2Cr(OH)_6Cl \cdot nH_2O$, que é formado

diretamente pelo aquecimento a 60°C e pH = 4,0 de uma mistura estequiométrica dos sólidos: ZnO e CrCl₃ ou pelo método da coprecipitação dos cátions. O ânion intercalado, geralmente é determinado pelos ânions provenientes dos reagentes de origem ou que estão presentes no meio reacional.

Geralmente após a síntese, os ânions intercalados podem ser substituídos por processos posteriores. Vale salientar que alguns ânions são ligantes mais fortes que outros, ou seja, tendem a resistirem à troca iônica e permanecerem intercalados, assim a rota de síntese e as condições para tal são escolhidas de acordo com o ânion que se deseje ter intercalado principalmente se for necessária a utilização de troca iônica.

Outra característica importante sobre os ânions hidratados é que eles determinam o tamanho interlamelar, ver Figura 5.a). Ânions relativamente grandes e de naturezas diversas podem ser intercalados, como: $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ (RIVES, 2001), complexos metálicos (RIVES; ULIBARRI, 1999), moléculas orgânicas (HWANG *et al.*, 2001); moléculas de ação biológica como: DNA, ATP, nucleosídeos e fármacos (transporte e controle de liberação). (NALAWADE *et al.*, 2009)

Outra questão surpreendente sobre os HDLs, que foi constatado em alguns trabalhos, é a característica de serem seletivos de isômeros e diastereoisômeros (FOGG *et al.*, 1998; RAGAVAN, 2006), devido às posições fixas dos metais nas lamelas. Isto favorece a interação química ânion-lamela de acordo com a geometria dos ânions. Assim, um isômero pode ser favorecido em detrimento de outros (estereosseletividade).

Os HDLs também podem ser utilizados como suporte reacional de catalisadores, geralmente é realizado a redução de metais intercalados entre as lamelas (os metais entram entre as lamelas na forma de complexos aniônicos) que possuem propriedades catalíticas, como exemplo, a redução de paládio (XU *et al.*, 2011; CHOUDARY, 2002).

2.6 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Experimentos que fazem uso de delineamentos completos (combinação de todos os níveis e variáveis) são geralmente muito complexos e demandam o

cumprimento de várias etapas de experimentos, para sua conclusão, sendo que em alguns casos se tornam praticamente inviáveis por questão de tempo hábil para sua execução. Deste modo, várias tentativas de simplificar estes experimentos (procurando manter elevada a confiabilidade) têm sido desenvolvidas, como: confundimento, repetição fracionada e delineamentos compostos.

Os delineamentos compostos foram desenvolvidos inicialmente por Box e Wilson em 1951 para indústrias, nas quais, o erro experimental tende a ser muito baixo e as variáveis do sistema são mais simples de se controlar. Em condições como essas é comum repetir um único ponto experimental (geralmente o ponto central) ao invés de todos, devido à relativa confiabilidade dos dados. Posteriormente este método foi aplicado com sucesso em pesquisas científicas, se tornando bastante popular no meio acadêmico.

Dos delineamentos existentes, o DCCR é considerado como extremamente eficaz, pois requer poucos ensaios para sua execução. Ele também possibilita o alcance da resposta ótima do sistema, pois pode ser realizado sequencialmente (não demanda aleatorização dos experimentos), se aproximando da melhor resposta, conforme o interesse do analista.

Em um experimento de Delineamento Composto Central Rotacional, temos n níveis para um determinado número de fatores, k : teremos 2^k pontos fatoriais, $2k$ pontos axiais e mais um número arbitrário de repetições no ponto central, sendo recomendado a realização de pelo menos 6. O valor de α depende do número de variáveis, para três variáveis, como no caso deste trabalho, geralmente utiliza-se $\alpha = 1,68$, mas por questões de praticidade experimental foi adotado $\alpha = 2,00$. Este tipo de arredondamento é bastante comum em delineamentos, entretanto recomenda-se que não utilize diferenças maiores que 0,5 entre o valor pretendido e o valor calculado de α (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008).

Uma forma ilustrativa de entender os experimentos que são feitos em um DCCR de três fatores, é através de um diagrama. Neste tipo de gráfico os fatores estudados são dispostos nos eixos cartesianos, o ponto central é fixado na origem e os demais pontos distribuídos em torno do ponto central, levando em consideração os valores codificados, obtendo assim um esquema semelhante ao da Figura 7.

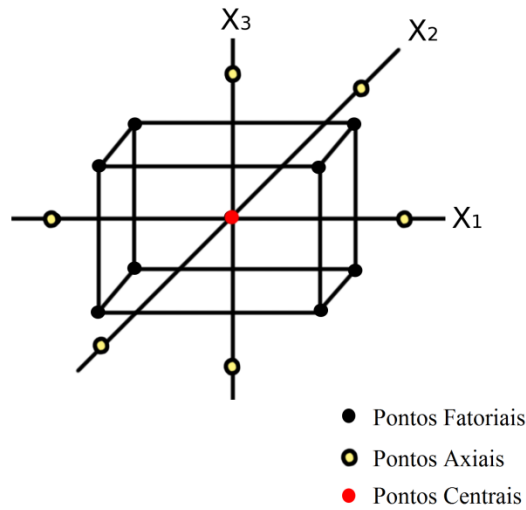


Figura 7 – Diagrama representativo do DCCR ($k = 3$) como função de três fatores: X_1 , X_2 e X_3 . Destes pontos, 8 são fatoriais, 6 são axiais e 6 são replicas no ponto central.

Após a adequação dos resultados e variáveis é comumente obtida a equação característica do modelo de segunda ordem, que pode ser representada da seguinte forma:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2$$

em que Y é a resposta prevista (pode ser mais de uma, dependendo do sistema), b_0 é uma constante independente (representa o efeito do sistema na resposta sem a atuação das variáveis estudadas), b_i são as constantes relacionadas com as variáveis individualmente, b_{ij} é a constante que surge do efeito das interação entre duas variáveis distintas e b_{ii} o efeito quadrático de uma mesma variável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

3.1.1 UV-Vis (Líquido)

As médias de UV-Vis para as alíquotas de solução foram realizadas pelo equipamento Varian 3.000. A coleta de Absorbância foi realizada entre o intervalo 350 – 750 nm, de comprimento de onda, sendo utilizado o máximo de absorção do corante RB-5 para correlacionar com sua concentração em solução.

3.1.2 UV-Vis (Sólido)

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis (350 – 800 nm) foram obtidos pelo espectrômetro Ocean Optics USB 2000 equipado com uma lâmpada de tungstênio-halogênio e silicone.

3.1.3 DRX de pó

O equipamento utilizado para realização dos difratogramas de raios-X foi o D2 PHASER da Bruker. As análises de difração de raios-X foram realizadas com filtro de Ni e radiação Cu- α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye. A varredura foi realizada em ângulos $2\theta =$ de 5 à 70°.

3.1.4 Potencial Zeta e Tamanho de Partícula

O Potencial Zeta (ζ) e o tamanho de partícula foram medidos pelo aparelho da Malvern, Zetasizer Nano ZS90. Foi utilizado água como agente dispersante em pH = 3,0 (idêntico ao das condições de fotocatalise), T = 25°C e “argilomineral” como padrão de material. Para a água, temos as seguintes constantes especificadas no aparelho: índice de refração = 1,33 , viscosidade = 0,8872 cP e constante dielétrica = 78,5.

3.1.5 TGA-DSC

O aparelho utilizado foi o da empresa Shimadzu, TGA 60. A análise foi realizada em uma faixa de temperatura de 25 - 1000 °C, com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e sob fluxo de ar constante de 100 cm³.min⁻¹.

3.2 SÍNTESE DOS HDLs $M^{2+}Cr^{3+}-NO_3^-$

As sínteses foram realizadas pelo método da co-precipitação dos metais por intermédio de solução alcalina de NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Neon, sólido 97%). Quantidades estequiométricas dos sais dos metais divalentes (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}) e trivalente: Cr^{3+} , nas proporções 2:1, respectivamente, foram dissolvidas juntas em água. Enfatiza-se que para a síntese do HDL MgCr os sais precursores foram o $MgCO_3$, que foi tratado com HNO_3 para total dissolução, e o $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, devido a indisponibilidade do sal $Mg(NO_3)_2$ em estoque. Os demais HDLs foram sintetizados todos com sais precursores de nitrato, entretanto, não dá pra afirmar categoricamente que apenas nitrato foi intercalado devido às sínteses serem feitas em contato com ar (infiltração de CO_2). O ânion nitrato foi escolhido por ser um ligante relativamente fraco, deste modo, pretendeu-se favorecer a troca deste pelas moléculas aniônicas do corante, para que se aproximem dos sítios fotocatalíticos também pela região interlamelar.

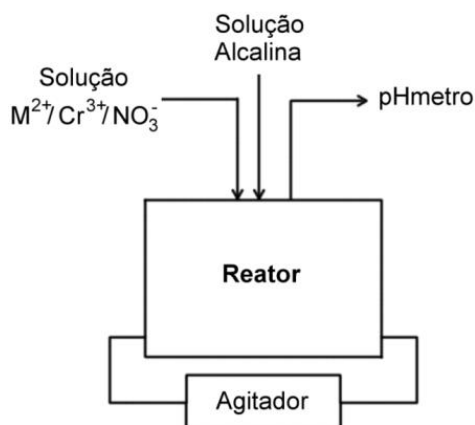


Figura 8 – Representação esquemática do reator utilizado para co-precipitação como rota de síntese para os HDLs.

A solução resultante foi gotejada lentamente e simultaneamente com a adição de solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH em um Becker em agitação constante. O pH da solução foi controlado desde o início da co-precipitação, sendo mantido em um valor adequado para cada HDL, (MgCr, CuCr, $pH = 6,0 \pm 0,5$ e para ZnCr, NiCr, $pH = 9,0 \pm 0,5$) (LAN *et al.*, 2014; MOHAPATRA, 2012; PRAKASH, 2000; BRAVO-SUÁREZ, 2004) visando atingir a formação das fases HDL com maior pureza possível. O fluxograma do processo experimento é demonstrado na Figura 8.

Após as sínteses, parte dos materiais formados ficam suspensos em solução, sendo submetidos a centrifugação a 3500 rpm para sedimentação total das fases sólidas. Após a sedimentação, foram realizados os esgotamentos das soluções. Os materiais sólidos foram lavados, ressuspensos e centrifugados novamente por cinco vezes (para garantir a remoção de íons salinos que não foram precipitados durante a síntese e que possivelmente se depositaram na superfície do HDL). Ao término das centrifugações, os sólidos apresentaram consistência pastosa, sendo transferidos para placas de Petri para secagem em estufa a 70 °C, durante 24 horas. No fim da secagem, sólidos quebradiços e de coloração escuras foram obtidos, que receberam tratamento de pulverização manual por auxílio de almofariz e pistilo de ágata, até atingir a qualidade de pó com maior homogeneidade e menor granulometria de partícula possível. Após a pulverização os materiais foram armazenados em frascos de vidro âmbar (com vedação de borracha), para evitar possíveis foto-oxidações, e disponibilizados para as devidas aplicações.

3.3 EXPERIMENTOS DE FOTO DESCOLORAÇÃO

Os experimentos de foto-catálise foram realizados com a utilização de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W), o bulbo de vidro protetor foi trocado por um bulbo de quartzo (pois o vidro absorve a radiação ultravioleta e o quartzo não absorve) a uma elevação de 10 cm a partir do centro do menisco da solução. Todo o sistema foi isolado (luminosamente) dentro de uma caixa de madeira, com as faces revestidas por folhas de papel alumínio, com o lado espelhado voltado para o sistema. Com intuito de aproveitar ao máximo a radiação emanada da fonte por reflexão, e evitar a entrada de possíveis radiações luminosas externas. O esquema da constituição do reator fotoquímico está ilustrado na Figura 9.

Uma quantidade de massa do Hidróxido Duplo Lamelar foi adicionada em uma solução do corante RB-5 de concentração previamente conhecida, o sistema foi mantido sob agitação magnética por 20 min (PAUŠOVÁ *et al.*, 2015) antes de acender a lâmpada em câmara escura (para atingir o equilíbrio de adsorção) e então a lâmpada foi ligada. O pH da solução do corante foi ajustado antes de cada experimento por soluções de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ (para redução de pH) e NaOH 1,0 mol L⁻¹ (para elevação de pH), o pH de trabalho foi fixado em 3,0, como indicado por

(HAUSER, 2011a). A temperatura do sistema foi estabilizada por termostato (Nova Ética, modelo 521-5D) antes e durante os experimentos.

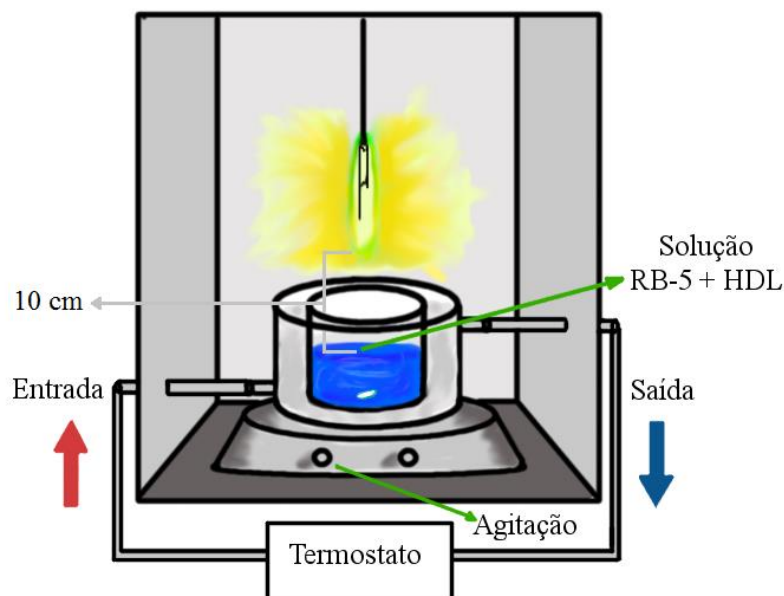


Figura 9 – Sistema fotocatalítico empregado no trabalho. Adaptação de: (SILVA, L. C. DA, 2009)

A concentração de corante após o término do tempo de 3 horas de exposição à radiação UV foi determinada pela relação absorvância-concentração (Lei de Lambert-Beer); (PATNAIK, 2004). A Figura 10 demonstra o antes e o após descoloração realizada com MgCr, como exemplo de como muda o aspecto visual da solução após a mineralização. A relação absorvância-concentração para solução de corante RB-5 (Sigma-Aldrich, 50%), foi determinada pelo acompanhamento da variação de sua absorvância no comprimento de onda de máximo de absorção da solução do corante ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$) por espectrofotômetro UV-Vis (Varian 3.000) e construção de curva de calibração (Figura 11). As alíquotas foram coletadas do sistema e inseridas em cubeta de 1,0 cm de caminho óptico, após feita a leitura a solução é retirada do aparelho e devolvida ao sistema. A porcentagem de degradação do corante RB-5 será determinada pela apresentada a seguir:

$$\text{Degradação (\%)} = \left[1 - \left(\frac{a_i}{a_0} \right) \right] \cdot 100$$

em que a_i é a absorvância medida após o término do tempo de degradação e a_0 é a absorvância inicial antes de ligar a lâmpada.

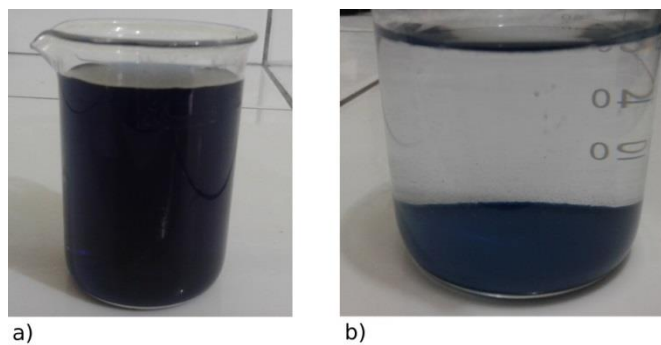


Figura 10 – Aparência a) inicial e b) final da solução após a primeira mineralização com Mg_2Cr como fotocatalisador.

A faixa linear de trabalho determinada para relacionar a concentração do corante e a Absorbância foi determinada através de uma curva de calibração, foi feita em 10 pontos diferentes (equidistantes em relação a concentração) e em cada ponto uma triplicata, resultando em 30 medições. A 95% de confiança temos o Intervalo de Confiança (IC) para a regressão linear quase que coincidente com a curva, junto com o Intervalo de Predição (IP) um pouco mais aberto e o valor de $R^2 = 100$. O que indica que para um dado valor de absorbância o erro da concentração é relativamente baixo, agregando confiança na relação absorbância versus concentração dentro deste intervalo (SANTOS *et al.*, 2010).

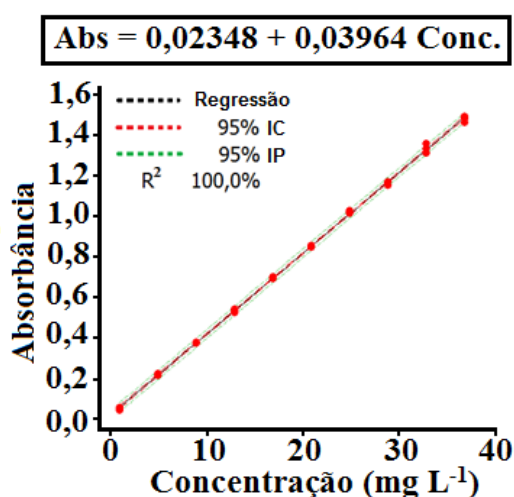


Figura 11 – Curva para determinação da faixa de trabalho linear do corante RB-5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Difratoograma de Raios X (DRX) do corante RB-5

Devido a possibilidade de ocorrência de adsorção, foi feito o difratograma de raios X do corante RB-5 (Figura 12) para depois verificar se seu conjunto de picos apareceria combinado com os dos HDLs. Para realizar comparações entre o corante e os HDLs foi feita a varredura apenas no intervalo de 5 – 40° 2 θ . Que já é o suficiente para determinar se a fase do corante estará ou não presente.

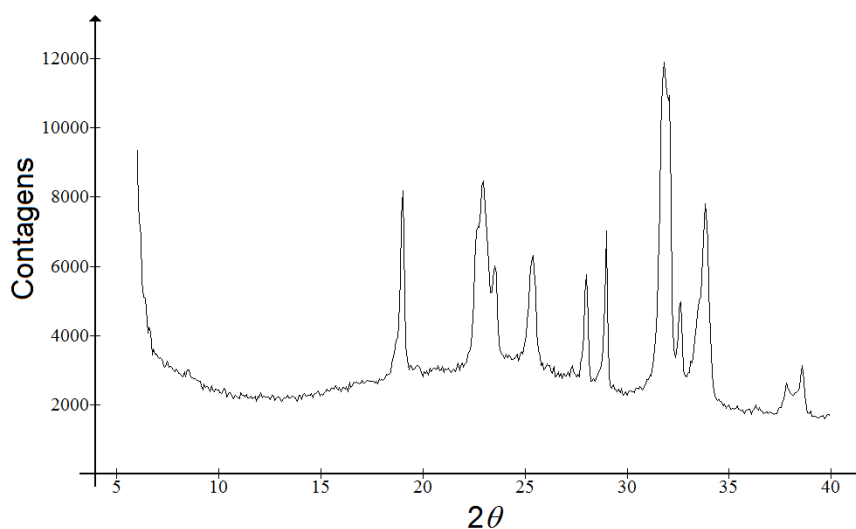


Figura 12 – Difratoograma de raios X do corante RB-5 utilizado.

Os picos mais intensos determinados para o corante RB-5 aparecem em: $d(\text{Å})/2\theta$: 4,67/19,0; 3,96/22,6; 3,88/22,9; 3,79/23,5; 3,52/25,3; 3,19/28,0; 3,08/29,0; 2,81/31,8; 2,79/32,6; 2,65/33,8; 2,38/37,8 e 2,36/38,6 .

4.1.2 DR X dos HDLs antes do uso

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X para os HDL's sintetizados, antes dos experimentos de mineralização. Em geral pelo baixo número de contagens e pelo alargamento dos picos pode-se afirmar que as fases MgCr e NiCr obtidas, apresentam baixa cristalinidade em comparação com as fases ZnCr e CuCr. Mas de toda forma, todos materiais apresentam baixa cristalinidade em relação a outros materiais lamelares encontrados na literatura (LI *et al.*, 2016).

A baixa cristalinidade geralmente é uma característica considerada positiva em catálise, pois pode significar uma maior área superficial disponível no catalisador, uma vez que o material sintetizado apresentará maior heterogeneidade entre suas partículas tanto em escala nanométrica quanto micrométrica, o que disponibiliza mais sítios fotocatalíticos para entrada do substrato a ser catalisado.

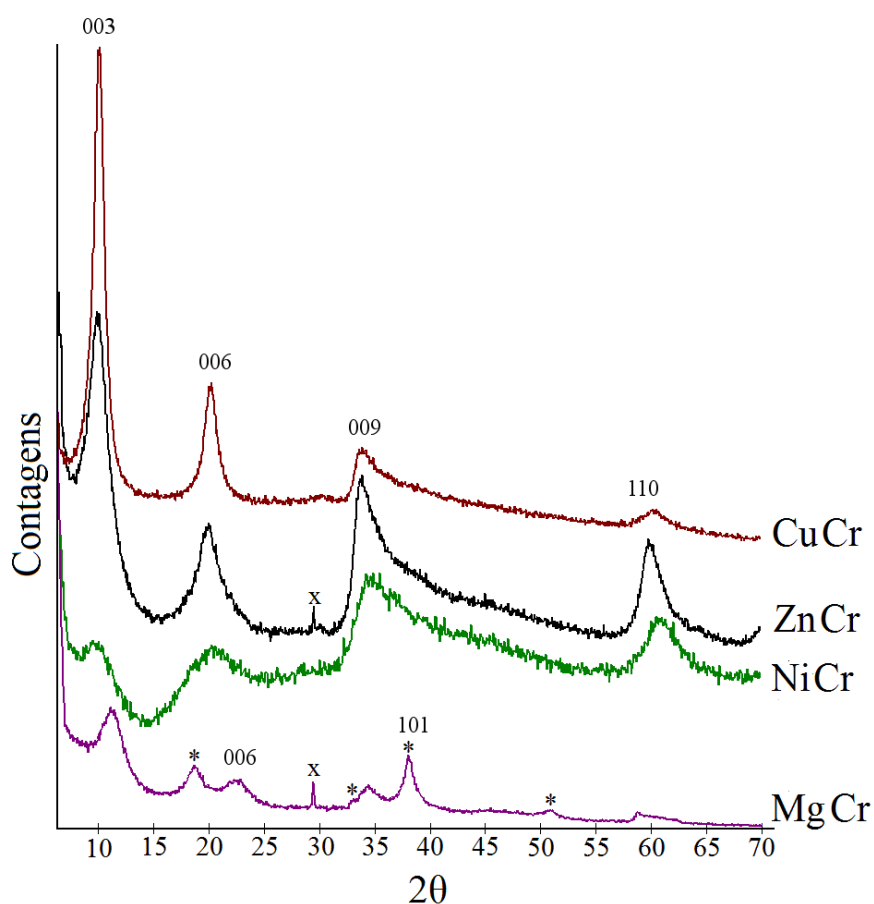


Figura 13 – Difractogramas de raios X para os HDL's sintetizados, MgCr, NiCr, ZnCr e CuCr.

Houve a formação de impurezas nos HDL ZnCr e MgCr, observável em $d(\text{Å})/2\theta$: 3,03/29,5, também indicado por (x). Sobre o HDL MgCr, observamos a formação de duas fases distintas que puderam ser identificadas como sendo referentes a estichitita (HDL $\text{Mg}_6\text{Cr}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com picos em $d(\text{Å})/2\theta$: 7,89/11,2; 7,80/22,8; 7,86/34,2° (PRAKASH; KAMATH; HEGDE, 2000) e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) com picos em $d(\text{Å})/2\theta$: 4,85/18,3; 5,43/33,0; 4,72/38,1; 4,69/51,0, também indicado por asterisco (*); o pico em 4,69/59,0° é comum tanto para o HDL ZnCr quanto para brucita (ESTRADA *et al.*, 2015), os ângulos são apresentados em valores de $d(\text{Å})$ e

2 θ . Esta formação de duas fases pode ser explicada devido a formação de HDL em proporções ligeiramente inferiores a 2:1, que foi comprovada no EDS (Mg_{1,07}Cr), mas não pode ser estimada por TGA, devido a complexidade quando ocorre a formação de mais de uma fase. Atrela-se esse problema as oscilações de pH durante a síntese ($\pm 0,5$), mesmo que seja diminutas, podem favorecer a precipitação de outras fases em preferência da fase HDL e quando muito ácido dissocia os cristais de HDL outrora formados, fazendo com que os metais estejam disponíveis novamente para precipitar na forma de outros hidróxidos. Outro fator que pode contribuir para formação de outras fases é devido a agitação não homogênea da solução, que resulta em microrregiões com diferenças consideráveis de pH.

Os índices de Miller típicos para determinação da fase HDL, quando intercalado por moléculas de pequenas dimensões, geralmente inorgânicas como o NO₃⁻, ocorrem em 003 (10°-15°), 006 (20°-25°), 009 (33°-35°) e 110 (57°-60°), sendo os ângulos descritos como 2 θ , comprovando a obtenção das fases HDL's para os diferentes materiais sintetizados, como mostrado na literatura (SILVÉRIO, 2004).

Os valores de 2 θ para os HDLs: CuCr, ZnCr são iguais a 34° para 009, 34,5° para o NiCr em 009, os quais serão usados para determinação do espaço-*d* (distância interlamelar). Já para o valor do MgCr, foi escolhido o valor de 2 θ = 22,8° referente a 006, pois o 009 quase não aparece no gráfico.

Para calcular o valor do espaço-*d* utilizou-se a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), sendo λ o comprimento de onda de radiação, no caso do aparelho utilizado, a fonte de raios X é um ânodo de cobre, possuindo $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Deste modo foi obtido para os materiais CuCr, ZnCr $d = 7,86 \text{ \AA}$, NiCr, $d = 7,79$. Este valor de espaçamento basal é condizente com o esperado para o íon nitrato, como indicado pela literatura (SILVA, V. DA, 2014) e para o MgCr, $d = 7,80 \text{ \AA}$.

4.1.3. UV-Vis sólido

A análise do UV-vis do catalisador é muito importante, pois indica as regiões de maior absorção de radiação UV-Vis pelo material. Em termos de fotocatalise, a região mais interessante do espectro é próxima a 400 nm, onde ocorre a transição de ultravioleta para visível (ver Figura 14). Essa região é a região na qual o material

fotocatalisador consegue energia eletromagnética suficiente para promover a passagem de seus elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Os comprimentos de onda na região do visível, propriamente dito, não possuem energia suficiente para a promoção eletrônica. Para os HDLs sintetizados (MgCr, CuCr, ZnCr e NiCr) observa-se forte absorção ultravioleta para λ próximo a 400 nm. Dado este que confirma a atividade fotocatalítica dos materiais empregados neste estudo.

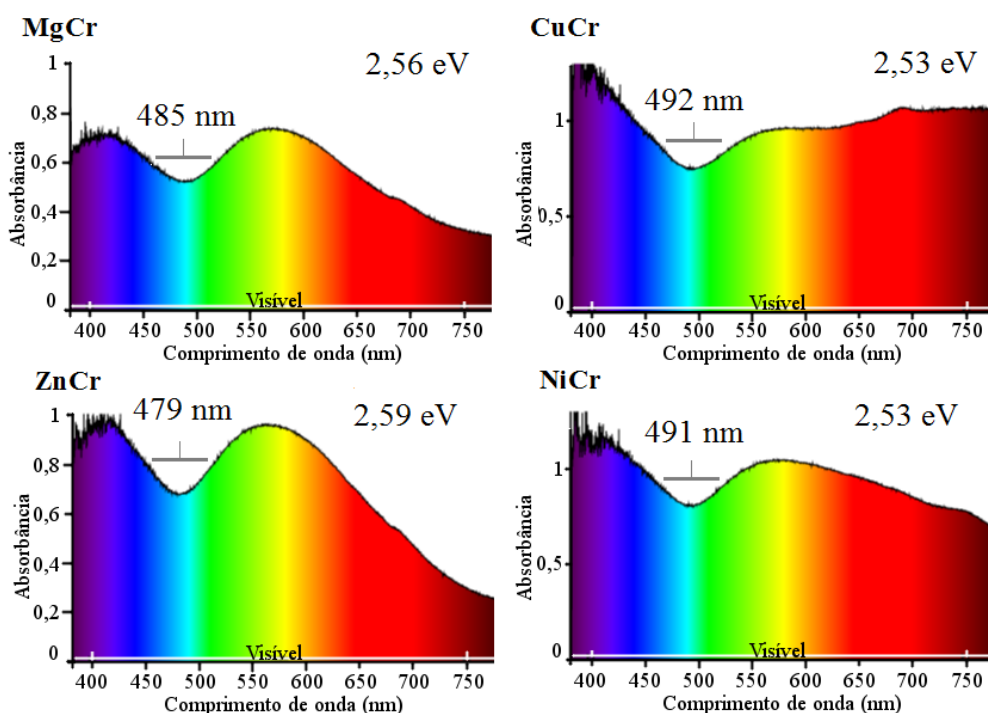


Figura 14 – Espectros de UV-Vis em estado sólido para os catalisadores sintetizados.

A região após 400 nm possui também uma banda acentuada, após um vale que coincide com a transição da coloração azul claro para verde (475 nm), do espectro visível. Esta parte do gráfico além de determinante para coloração observada do material sintetizado, ela também proporciona a energia referente ao band gap do catalisador, pela seguinte equação:

$$E_{BG}(eV) = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} J}$$

sendo h = constante de Plank, c = velocidade da luz no vácuo e λ = o comprimento de onda de maior refletância, os valores obtidos de eV foram inseridos na Figura 14. Podemos observar que o HDL ZnCr é o que absorvem mais radiação vermelha (650 – 800 nm), o que é coerente com a cor lilás do material. Os HDLs NiCr e CuCr possuem coloração verde, sendo o CuCr ligeiramente mais claro, isto pode ser explicado pela maior reflexão de vermelho no CuCr. Já o MgCr apresentou coloração lilás clara. Como suas bandas são mais baixas, em termos de absorbância, há uma reflexão maior de todas as cores do que no ZnCr, que possui coloração lilás escuro, o que explica a sua tonalidade clara (FAUST, 1997).

4.1.4. Potencial Zeta e Tamanho de partícula

Para cada HDL foram realizados 30 medidas, das quais, o potencial foi estipulado como sendo a média de todas, de acordo com a literatura (XU, Z. P. *et al.*, 2008). A Tabela 2 apresenta o potencial Zeta e o tamanho médio das partículas para os materiais sintetizados.

Tabela 2 – Potencial Zeta e tamanho médio de partículas.

Material	Potencial Zeta (mV)	Tamanho médio do diâmetro de partícula (μm)
MgCr	+06,6 \pm 4,04 mV	0,927
ZnCr	+09,3 \pm 4,06 mV	19,22
NiCr	+21,9 \pm 2,67 mV	1,329
CuCr	+16,4 \pm 4,31 mV	1,992

Os potenciais das partículas dos HDLs sintetizados, apresentam valores ligeiramente positivos, algo esperado devido ao caráter catiônico presente em suas lamelas. Esses valores variam para números mais positivos a medida que diminuimos o pH da solução, como neste trabalho operamos a descoloração em pH = 3,0 teremos assim valores positivos para a faixa de pH de operação do sistema. O caráter catiônico das lamelas é interessante em fotocatalise, pois resulta em interações eletrostáticas de atração com as moléculas do corante RB-5, que por sua vez é definido como sendo um corante do tipo aniônico. A atração entre a lamela e o

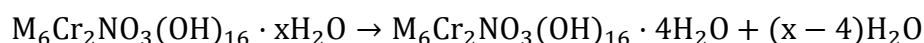
corante faz com que este se deposite na superfície do HDL e sofra as respectivas reações radicalares, e por final, seja degradado.

As partículas apresentaram tamanho médio razoável na faixa de 1-2 μm , tamanho comum de materiais do tipo argila, entretanto o HDL ZnCr apresentou média de partículas maiores (19,22 μm). Isto se explica devido as características deste material na pós síntese, todos os outros HDLs, após a secagem em estufa, apresentaram aparência segmentada e quebradiça, já o HDL ZnCr apresentou maior resistência a fratura e dureza, justificando seu tamanho elevado de partícula (XU, Z. P. *et al.*, 2008; ZHANG; EVANS, 2012).

4.1.5 Análise Termo Gravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada no estudo dos HDLs: MgCr, ZnCr, CuCr, NiCr. Sendo estes materiais investigados antes da aplicação em fotocatalise. As decomposições térmicas dos HDLs, geralmente, passam por um mecanismo de quatro passos comuns (ver Figura 15). A primeira perda de massa ocorreu entre 30 - 200°C representando a perda de massa total de 10% de CuCr, 17% de MgCr, 14% de NiCr e 12% de ZnCr. Esta característica é atribuída à remoção de água fracamente adsorvida na superfície dos materiais, devido à baixa temperatura na qual ocorre. A curva do DSC de concavidade para baixo indica que está ocorrendo um evento endotérmico, e a abertura larga desta curva indica que este evento é uma mudança de fase e não uma mudança estrutural, com máximos de -24 CuCr, -22 MgCr, -20 NiCr e -27 ZnCr (mW) confirmando a remoção da água adsorvida na superfície.

1°) Remoção da água adsorvida (50 –100°C):



M = Mg⁺², Zn⁺², Cu⁺², Ni⁺²

A segunda perda de massa que ocorreu a 200°C para o CuCr formou um pico pequeno, mas bem definido, correspondendo a 3% de perda total de massa, um valor baixo, entretanto, naturalmente esperado, pois é referente a saída da água intercalada, que possui relativamente pouca massa.

No sistema MgCr o pico que representa saída da água intercalada ficou sobreposto com o de saída de água adsorvida, devido a termos largura elevada da curva atingindo valores de temperatura próximos a 200°C. Essa sobreposição pode ser atribuída a mistura de fases de MgCr e Mg(OH)₂, não sendo possível deste modo atribuir a perda de massa para este evento. Isto pode ser confirmado pela formação de dois pequenos picos em 50°C e 100°C, devido a forças de interação química diferentes entre a água-HDL e água-Mg(OH)₂.

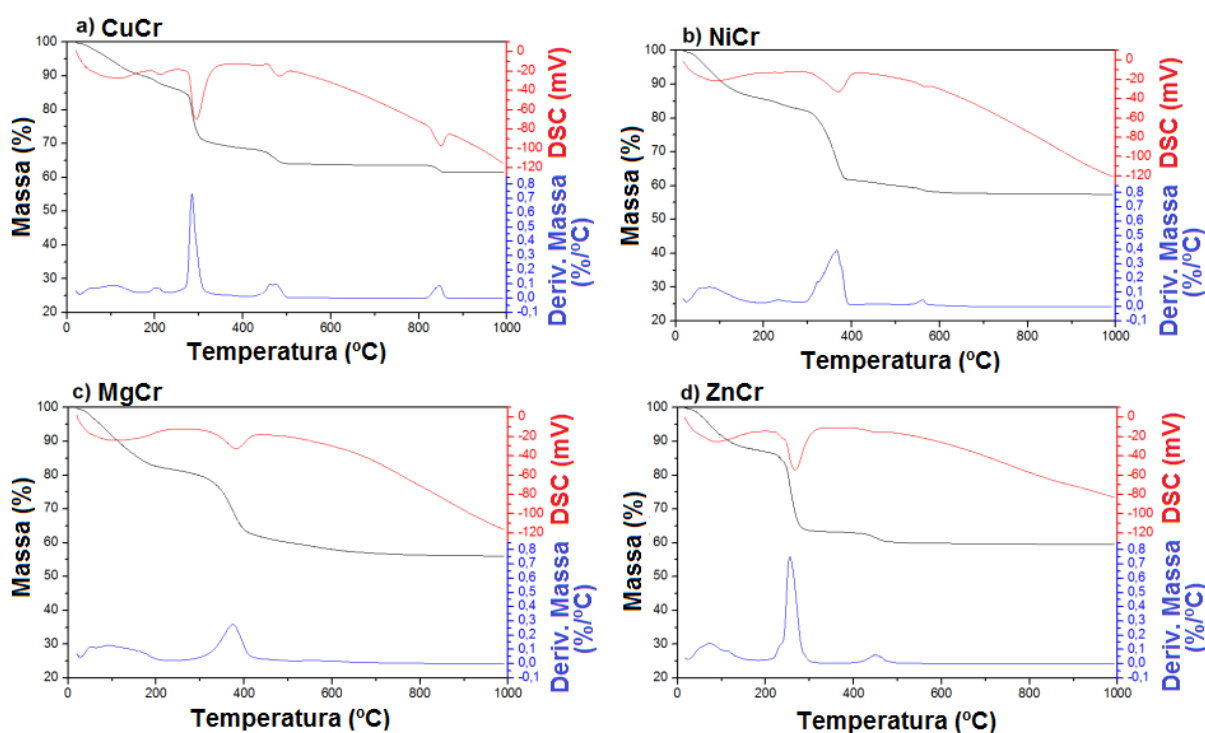


Figura 15 – Gráficos da porcentagem de redução de massa, DSC e derivada da porcentagem de redução de massa em função da temperatura para os HDLs: a) CuCr, b) NiCr, c) MgCr e d) ZnCr. Para o NiCr a saída da água intercalada foi observada em 230°C, analogamente a do CuCr, entretanto com uma silhueta de pico um pouco mais aberta, correspondendo a uma perda de massa também próxima a 3% também.

Com o material ZnCr um pequeno pico apareceu em 115°C ainda sobrepondo a curvatura da saída da água adsorvida, não possibilitando também estipular a quantidade de massa perdida. Este pico é referente a saída de água adsorvida, entretanto em condições energéticas inferiores as do CuCr, NiCr e ZnCr.

2°) Eliminação da água intercalada (100 – 200°C):

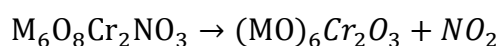
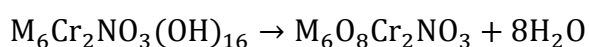
Quando é obtida uma fase relativamente pura pós-síntese, é possível estimar as razões molares dos metais do HDL formado através de cálculos estequiométricos baseados nas percas de água de hidratação, desta forma, para o HDL ZnCr, de fórmula $Zn_{0,67}Cr_{0,33}(NO_3)_{0,328}(CO_3)_{0,002} \cdot 1,02H_2O$, de razão 2:1 de Zn/Cr, é esperado teoricamente um resíduo de 59,501 %, sendo o experimental igual a 59,503 %, o que confirma a obtenção dessa razão. Para o CuCr, de fórmula $Cu_{0,67}Cr_{0,33}(NO_3)_{0,16}(CO_3)_{0,09} \cdot 1,05H_2O$, de razão 2:1 de Cu/Cr, é esperado um resíduo teórico de 61,390 %, sendo experimentalmente obtido 61,398 %. Para o NiCr de fórmula $Ni_{0,67}Cr_{0,33}(NO_3)_{0,28}(CO_3)_{0,03} \cdot 1,18H_2O$, a razão 2:1, corresponde a 57,487 %, teórico, e foi obtido 57,482 % experimentalmente. Entretanto este método não se aplica para o HDL MgCr, pois possui uma formação relativamente elevada de duas fases distintas (ver Figura 13), sendo assim seu valor foi considerado como sendo o estimado pelo EDS. Assim podemos dizer que os HDLs possuem as seguintes razões: Cu_2Cr , Zn_2Cr , Ni_2Cr , $Mg_{1,07}Cr$ (EDS).

A terceira perda de massa é com certeza a mais intensa para todos os HDLs. Ela é referente à saída de hidroxilas e Nitratos do HDL, e conseqüentemente, também a formação de óxidos.

Para o CuCr a maior perca de massa ocorreu a 290°C, observável pelo DTG em um pico estreito e agudo, representando a queda de 15% de sua massa total, valor relativamente alto, entretanto, esperado devido aos HDLs serem formados basicamente destes compostos, além dos centros metálicos.

Já para o MgCr a elevada perca de massa acontece em 280°C, mas com uma abertura elevada do pico, como explicado anteriormente, devido a presença da fase $Mg(OH)_2$. A perca de massa também é grande, 20%, devido a queima do HDL somado a do $Mg(OH)_2$ formando em conjunto MgO .

3°) Perca de hidroxilas da estrutura e de nitratos intercalados (200 – 400°C):



Os possíveis picos subsequentes estão relacionados com a presença de impurezas, que estabilizam a permanência de nitratos e hidroxilas em micro regiões do material ou pela mudança da fase de óxidos metálicos para espinélios (THEISS, FREDERICK L. *et al.*, 2012; THEISS F. L., 2013).

4.2. RESULTADOS DO DCCR

4.2.1. Tabela dos Fatores e Resposta

Foram realizados 20 experimentos para cada HDL de acordo com o DCCR (axiais $2^3 = 8$ + fatoriais $2 \times 3 = 6$ + centrais = 6; total = 20), somando um total de 80 experimentos. Para cada HDL (NiCr, CuCr, ZnCr e MgCr) foram estudados três fatores comuns (Temperatura, Concentração de Catalisador e Concentração de corante) em valores idênticos para via de comparação. A Tabela 3 representa os fatores escolhidos (com seus respectivos códigos e valores numéricos), o HDL utilizado e a porcentagem de descoloração obtida. Os experimentos realizados foram dispostos segundo sua natureza (axial, fatorial ou central) e experimentos que apresentaram melhores resultados, em termos de descoloração, foram destacados em vermelho e os piores de azul.

Na Tabela 3 observa-se que o melhor experimento para o HDL MgCr, em relação aos códigos, foi o (+1,+1,-1). Isto significa que o acréscimo na temperatura e na massa do catalisador, a partir das condições do ponto central, resulta em melhora na descoloração. O aumento de temperatura significa maior frequência de colisões entre as moléculas de corantes e a superfície do catalisador, devido à elevação de energia cinética no meio reacional, o que melhora a descoloração. O aumento da massa, a princípio, favorece a descoloração, pois a quantidade de sítios catalíticos disponíveis para as reações é maior em quantidades de massas elevadas. Já o decréscimo na concentração de corante favoreceu a descoloração, devido melhor penetração de luz em concentrações inferiores, o que ativa melhor a superfície do catalisador para catálise. O experimento para o MgCr que apresentou menor resultado em descoloração foi justamente o inverso do de maior (-1,-1,+1). Isto reforça a discussão anterior, de que para este HDL, acréscimos na temperatura, massa e redução da concentração de corante melhoram a descoloração no intervalo escolhido.

Tabela 3 – Experimentos realizados em diferentes níveis das variáveis (T, C. Cat. e C. Cor.) e resultados obtidos em porcentagem de descoloração (Y(%)). Com os códigos (-2,-1,0,1,2) e respectivos valores para cada variável.

	Nº	Fator/Catalisador						MgCr	ZnCr	CuCr	NiCr
		X ₁ T (°C)		X ₂ C. Cat. (g L ⁻¹)		X ₃ C. Cor. (mg L ⁻¹)		Y(%) Descol.	Y(%) Descol.	Y(%) Descol.	Y(%) Descol.
Axiais	1	30	-1	1,00	-1	20	-1	57,53	44,62	76,55	77,47
	2	30	-1	1,50	+1	30	+1	56,69	71,92	89,40	81,43
	3	50	+1	1,00	-1	30	+1	45,09	70,73	90,33	81,57
	4	50	+1	1,50	+1	20	-1	88,09	91,04	85,47	75,30
	5	30	-1	1,00	-1	30	+1	38,15	72,22	90,67	86,05
	6	30	-1	1,50	+1	20	-1	79,57	91,18	86,77	81,74
	7	50	+1	1,00	-1	20	-1	81,86	69,01	83,42	82,52
	8	50	+1	1,50	+1	30	+1	79,86	87,64	88,41	86,79
Fatoriais	9	20	-2	1,25	0	25	0	39,68	69,61	84,47	90,24
	10	60	+2	1,25	0	25	0	47,29	92,44	90,28	81,67
	11	40	0	0,75	-2	25	0	53,18	42,54	90,39	84,59
	12	40	0	1,75	2	25	0	72,88	92,45	90,70	79,24
	13	40	0	1,25	0	15	-2	70,16	84,89	81,90	71,54
	14	40	0	1,25	0	35	+2	47,29	45,52	92,38	82,47
Centrais	15	40	0	1,25	0	25	0	72,88	83,65	91,52	84,32
	16	40	0	1,25	0	25	0	69,48	77,01	88,89	81,50
	17	40	0	1,25	0	25	0	70,16	85,38	90,20	80,99
	18	40	0	1,25	0	25	0	59,18	81,13	89,24	78,71
	19	40	0	1,25	0	25	0	70,07	79,92	89,52	79,38
	20	40	0	1,25	0	25	0	60,06	71,66	89,57	76,62

Para o ZnCr a melhor condição obtida foi a (0,+2,0), que demonstra a elevada dependência da mineralização com a massa deste material. Neste intervalo, maiores quantidades de massa melhoram a descoloração, e de forma semelhante ao MgCr,

o inverso (0,-2,0) reforça esta conclusão, pois possui o pior resultado na descoloração.

O CuCr apresentou melhor mineralização em uma condição em que a quantidade de corante é relativamente elevada (0,0,+2). Isto se explica, pois mesmo que uma quantidade mais elevada de corante possa obstruir a entrada de radiação luminosa na solução, isto só vai ocorrer se atingirmos certo valor limite (que depende de cada catalisador). Antes deste limite, o aumento da concentração melhora a mineralização, pois possibilita maior frequência de colisões entre as moléculas de corante e a superfície catalítica. Após este limite o bloqueio da luz se torna predominante, reduzindo deste modo, a eficiência do processo. Já o experimento em que houve menor eficiência (-1,-1,-1), é coerente pois significa que menor temperatura (menos colisões entre as moléculas e a superfície do material), menor massa (menos sítios catalíticos) e menos corante (probabilidade menor de uma molécula de corante encontrar um sitio catalítico). O fato do experimento de menor eficiência não ser o inverso do de maior, significa apenas que para este sistema os demais fatores contribuem de forma mais significativa do que nos sistemas em que isso não ocorre, como no caso do ZnCr.

Alguns materiais catalíticos são mais insensíveis a variações de temperatura, isto ocorre devido às moléculas de corante não ficarem tempo suficiente na superfície do material para serem reduzidas ou oxidadas. Isto é claramente observável para o HDL NiCr que teve melhor mineralização numa condição de baixa temperatura (-2,0,0), 20°C. Já sua condição de menor eficiência de descoloração foi (0,0,-2), que de forma semelhante ao CuCr é justificável, pois o aumento na quantidade de corante significa maior chances de colisão entre as moléculas de corante e a superfície do catalisador, respeitando-se um valor limite (KÖNIG, 2013); (GAYA, 2014).

4.2.2. Equação Característica que Relaciona as Variáveis com a Resposta

Cada catalisador apresentou comportamento diferente, no que diz respeito a equação polinomial do segundo grau que foi gerada no software estatístico Design Expert 7.0.0. Isto é naturalmente esperado devido as diferentes configurações

eletrônicas nas camadas mais externas dos orbitais dos diferentes M^{2+} . A critério de comparação, as equações obtidas foram dispostas na Tabela 4:

Tabela 4 – Equações obtidas para cada HDL estudado na mineralização do corante azo RB-5.

HDL	Equação
MgCr	Desc.(%) = +66,24 + 10,35 Temp. + 8,54 C.Cat. - 10,08 C.Cor.
ZnCr	Desc.(%) = +73,73 + 7,13 Temp. + 13,44 C.Cat. - 6,37 C.Cor.
CuCr	Desc.(%) = +88,00 + 2,97 C.Cor.
NiCr	Desc.(%) = +85,55 + 7,91 Temp. + 3,08 C.Cor. - 2,65 Temp. ² - 9,26 Temp.C.Cat. ²

Os valores referentes à Tabela 4, que aparecem isolados dos fatores, mais especificamente b_0 (coeficiente linear da equação), podem ser utilizados como um padrão de comparação entre os diversos materiais em termos de eficiência de fotocatalise. Deste modo, podemos afirmar que para as mesmas condições em fotocatalise, existe uma ordem de eficiência entre os HDL's em termos de efetividade em fotocatalise. Esta ordem é: Cu > Ni > Zn > Mg.

Esta ordem pode ser explicada pela configuração eletrônica desses cátions, para o Cu^{+2} , temos a configuração eletrônica: $[Ar]3d^9$, esta configuração, pelo princípio da construção (PETER, 2010), não é estável, pois a subcamada 3d ainda está incompleta (precisa de 10 elétrons) possuindo assim uma tendência a receber mais um elétron, como o Cr^{+3} possui a disponibilidade para partir para números de oxidação (NOX) mais elevados, ele faz essa “promoção eletrônica” para o M^{2+} quando recebe energia dos fótons de radiação UV. já para o Ni^{2+} temos a configuração $[Ar]3d^8$ em relação ao Cu, o Ni teria um dificuldade extra de ter que receber 2 elétrons para completar a camada 3d, algo mais difícil, explicando, assim seu poder menor em fotocatalise. Por motivos semelhantes o Zn^{2+} , $[Ar]3d^{10}$ já possui a camada 3d completa, não pretendendo por assim dizer receber ou doar elétrons com a mesma facilidade do que o Cu^{2+} e o Ni^{2+} , fazendo com que tal HDL seja ligeiramente menos disposto que o Ni^{2+} em foto descoloração. Por fim, temos o metal alcalino terroso Mg^{2+} de configuração: $[Ne]$, sabe-se pelas teorias

fundamentais da química inorgânica que a configuração eletrônica de gás nobre é a mais estável para elementos de baixo número atômico, fazendo com que o Mg^{2+} consiga ser mais indisposto do que o Zn^{2+} para questões de condução eletrônica, o que culmina no seu valor médio inferior aos outros HDL's na fotodescoloração.

Temos que b_1 = constante relacionada com a influência da Temperatura, b_2 = constante relacionada com a influência da Concentração de Catalisador e b_3 = constante relacionada com a influência da Concentração de Corante, e os demais valores são as combinações de segundo grau e as interações entre os fatores. Os valores em branco são os valores considerados como não significativos pelo software, desta forma sendo desconsiderados do modelo.

Para o MgCr temos $b_1 = +10,35$, o que significa que o aumento da temperatura no sistema, resulta no acréscimo na descoloração do RB-5. Isto pode ser explicado que com o aumento da temperatura a energia cinética média entre as moléculas em solução é maior, o que faz com que o tempo necessário para que as moléculas do corante encontrem a superfície do catalisador, diminua. O fator $b_2 = +8,54$, indica que ao aumento da quantidade do catalisador favoreceu a fotocatalise, isto ocorre devido ao aumento de sítios catalíticos no meio reacional, sendo mais fácil, desta forma, para as moléculas de corante serem degradadas. O fator $b_3 = -10,08$, indica que o aumento da quantidade de corante desfavoreceu a fotocatalise, isto ocorre devido a concentração de corante bloquear a entrada de luz, absorvendo parte da radiação que deveria ativar o catalisador.

Para o HDL ZnCr temos por motivos semelhantes as mesmas conclusões que obtivemos com o MgCr, $b_1 = +7,13$; $b_2 = +13,44$ e $b_3 = -6,37$. A princípio o aumento na quantidade de catalisador faz com que haja mais sítios fotocatalíticos disponíveis, o que aumenta a porcentagem de descoloração, só que este aumento não é indiscriminado, sendo que a partir de certo ponto a quantidade em excesso começa a bloquear a entrada de radiação UV-Vis, o que faz com que seja observado uma redução na descoloração nos termos quadráticos. E de forma análoga o mesmo se espera para concentração de corante, que a princípio ao aumentar, melhora a descoloração, pois há maiores chances de uma molécula de corante encontrar um sítio catalítico do material. Entretanto chega-se um ponto em que o bloqueio de radiação luminosa é tão pronunciado que começa a reduzir a eficiência.

Para o CuCr, apenas o fator concentração de catalisador foi considerado como sendo significativo, $b_3 = + 2,97$. O aumento na quantidade de corante contribui positivamente para a resposta. Como discutido anteriormente, isto se explica, pois o aumento da quantidade de corante até um certo limite, melhora as chances de colisão das moléculas de corante com a superfície do material, o que deste modo, melhora a descoloração. Em termos industriais a insignificância dos outros fatores (dentro do intervalo estudado) pode significar economia no processo, pois não depende de aquecimento e também por economizar catalisador.

O HDL NiCr também se mostrou pouco influente em termos de concentração de catalisador, o qual, não apareceu como sendo significativo na equação (ver Tabela 8). A influência da temperatura, $b_1 = +7,91$, é positiva para resposta descoloração, e de forma menos acentuada a influência da concentração de corante também é positiva, $b_3 = +3,08$. Para este material foi obtido o termo quadrático $b_{11} = -2,65$, que é referente ao quadrado da influência da temperatura. Este termo indica que embora haja melhora na descoloração com o aumento da temperatura ($b_1 = +7,91$), esta melhora não ocorre de forma indiscriminada, ocorrendo uma concorrência negativa simultânea. O aumento da temperatura contribui para melhor descoloração, devido a maior chance das moléculas atingirem os sítios catalíticos do catalisador, ocasionado por maiores velocidades de deslocamento entre as moléculas. Entretanto se esta velocidade for alta demais, as moléculas de corante não terão tempo suficiente para se posicionar da forma correta nos sítios catalíticos, reduzindo a descoloração, o que explica este resultado. Também se obteve o fator cúbico para este material como significativo, $b_{122} = -9,26$. Este fator correlaciona a influência da temperatura com o quadrado da influência da concentração de catalisador. O valor negativo indica decréscimo da descoloração, isto pode ser explicado devido a combinação da elevada agitação molecular e o bloqueio da entrada de radiação luminosa formarem um efeito coadjuvante que reduz a descoloração.

Assim podemos concluir que as variáveis podem ser alteradas separadamente para os HDL ZnCr, CuCr e MgCr, entretanto, não podem ser alteradas separadamente para o HDL NiCr pois apresentou interação em b_{122} .

4.2.3 Testes Estatísticos

No software utilizado neste trabalho para a execução dos testes estatísticos (Design Expert 7.0.0), foram feitos cálculos para determinar a significância dos fatores estudados, a partir dos valores de $Prob > F$. Este teste mede a probabilidade de obter uma razão de F tão grande quanto o F observado, uma vez que todos os parâmetros, exceto o intercepto, são zero. Pequenos valores de $Prob > F$ indicam que a razão F observada é improvável, evidência de que o efeito é significativo no modelo.

Valores menores que 0,0500 para $Prob > F$, indicam que os modelos matemáticos (linear, quadrático ou cúbico) são significativos. De forma semelhante, valores inferiores a 0,0500 para $Prob > F$ para as variáveis lineares, quadráticas ou cúbicas devem ser obtidos para serem consideradas significativas, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de $Prob > F$ do modelo e das variáveis significativas.

	MgCr	NiCr	CuCr	ZnCr
<i>Modelo</i>	Linear	Cúbico	Linear	Quadrático
<i>Prob > F do modelo</i> ($< 0,0500$ “significante”)	$<0,0001$	0,0040	0,0031	$<0,0001$
<i>Variáveis Significativas</i>	A+B+C	A+C+A ² +AB ²	C	A+B+C
<i>Prob > F das variáveis</i> ($< 0,0500$ “significativa”)				
A	$<0,0001$	$<0,0001$	-	0,0011
B	$<0,0001$	-	-	$<0,0001$
C	$<0,0001$	0,0132	0,0006	0,0024
A ²	-	0,0018	-	-
B ²	-	-	-	-
C ²	-	-	-	-
AB ²	-	0,0003	-	-

O critério de escolha para o modelo, além do de ser significativo, foi escolhido o qual possui menor valor de $Prob > F$, o que significa que ele está ajustado mais corretamente com a curva (HEREDIA-LANGNER, 2006; JACQUES L. G., 2014).

4.3 USOS E REUSOS DOS FOTOCATALISADORES

4.3.1 Triplicatas das Melhores Condições

Para comprovar a eficácia do DCCR foi realizado a triplicata das condições nas quais o software indicou descoloração mais próxima ou igual a 100% (Tabela 6). Podemos observar que para todos os materiais houve um comum acordo, em relação a temperatura, pois seus valores são sempre altos. Das concentrações de catalisador o CuCr foi o material que necessitou de menor massa (0,75 g/L) para obter uma melhor resposta, fator este positivo, pois significa economia de catalisador no processo. Para a concentração de corante fica evidente que na faixa estudada o CuCr beneficia a resposta em concentrações mais elevadas de corante (35 mg/L).

Para uma melhor comprovação da obtenção de uma resposta adequada para realização dos experimentos indicados pelo software, foi feita a triplicata das condições apresentadas na Tabela 6, resultando na Tabela 7.

Tabela 6 – Condições experimentais ótimas (indicadas pelo software) para obter máxima resposta de descoloração.

Catalisador	T (°C)	C.Cat (g/L)	C.Cor (mg/L)
MgCr	59,5°C	1,36	15,45
NiCr	59,9°C	1,21	15,65
CuCr	48,9°C	0,75	35,00
ZnCr	60,0°C	1,46	22,65

Deste modo é possível realizar a comparação entre os valores médios obtidos e os valores teóricos (ver Tabela 8) para comprovar se os modelos realmente são condizentes com os resultados empíricos.

Tabela 7 – Triplicata das condições experimentais ideais e seus valores médios.

	MgCr	NiCr	CuCr	ZnCr
1º	93,08	92,08	95,46	89,71
2º	93,53	67,50	97,14	92,39
3º	94,04	77,61	97,92	91,93
Média	93,55	79,06	96,84	91,34

Tabela 8 – Comparação entre valores ideais e médias das triplicatas.

	MgCr	NiCr	CuCr	ZnCr
Ideal	100,00	100,00	98,85	96,02
Média	93,55	79,06	96,84	91,34
Diferença (modulo)	6,45	20,94	2,01	4,68

Em geral podemos observar que os valores teóricos e os valores médios ficaram bem próximos para os HDLs: MgCr, CuCr e ZnCr. Entretanto para o catalisador NiCr a diferença em módulo de 20,94% é relativamente exorbitante. Isto pode ser explicado devido a grande diferença entre os valores de cada experimento da triplicata, o erro experimental, com certeza contribuiu para a obtenção deste valor.

4.3.2 Reuso dos HDLs

Para melhor avaliação do estudo dos processos de reuso foi realizado o branco, que consiste em uma corrida no ponto central, sem catalisador, para verificar a quantidade degradada apenas com a ação da lâmpada, sendo estimado como sendo correspondente a 3% (ver Figura 16). Os materiais não receberam nenhum tipo de tratamento de enriquecimento entre os ciclos, apenas secagem.

Todos os HDLs apresentam eficiência decrescente a medida que vão sendo reciclados, o que pode ser relacionado com as mudanças significativas nos difratogramas de DRX após cada ciclo, que demonstra em geral, que vão se depositando ou formando outras espécies na superfície do material, o que resulta na inibição do catalisador.

O primeiro uso de todos os HDLs apresentaram elevada eficiência em descoloração, > 80%. No segundo ciclo todos os materiais ainda possuem boa eficiência, tornando-se notória a distinção entre os HDLs em termos de eficiência: ZnCr > NiCr > CuCr > MgCr, que é observada até o sexto ciclo. É esperado que o NiCr esteja entre os mais eficientes (e isto pode ser observado) pois apresentou potencial Zeta de partícula mais elevado (21,9 mV), que por sua vez significa maior atração eletrostática com as moléculas aniônicas do corante RB-5 e também possui a maior razão M^{2+}/Cr^{3+} (1,97) que por consequência, permite a aproximação maior do corante entre as lamelas por ter menos ânions impedindo sua passagem.

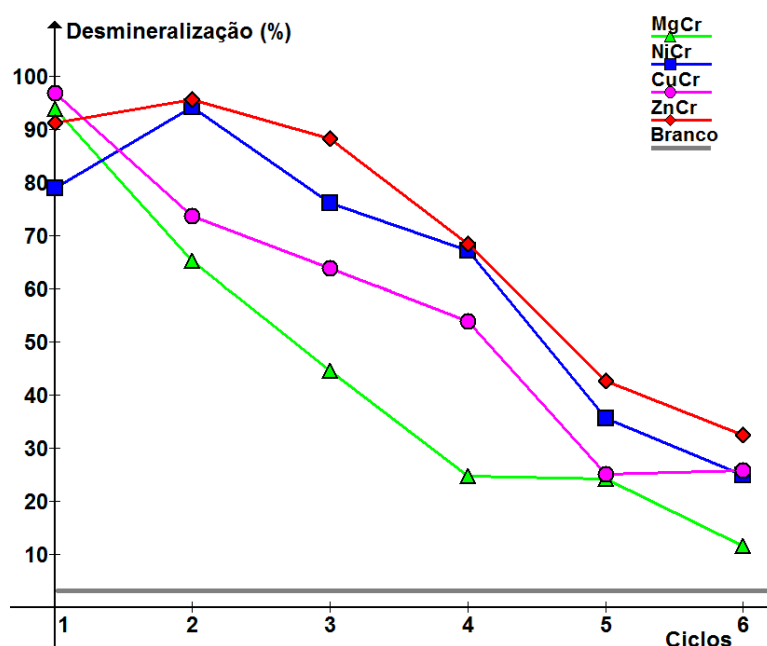


Figura 16 – Seis primeiras ciclagens de reuso dos HDLs nas melhores condições.

Embora as partículas do ZnCr sejam de tamanho médio elevado (19 μm), Ele apresentou elevada ação fotocatalítica, que embora não seja visível nos resultados experimentais, pode ser justificado devido a sua configuração eletrônica que facilita a promoção/demissão de elétrons. Para o CuCr sua ineficiência relativa se deve a sua alta cristalinidade que significa em área superficial menor das suas partículas o que por sua vez diminui a resposta.

O HDL MgCr apresentou a mais baixa eficiência, isto é explicado pela natureza eletrônica do Mg^{2+} que não possuem elétrons na subcamada *d* para que

possa ocorrer alterações eletrônicas, característica importante para semicondutores utilizados em fotocatalise.

No terceiro ciclo observa-se que a eficiência do MgCr já encontra-se abaixo do limite, no quarto ciclo o CuCr também entra nesta faixa e no quinto ciclo o ZnCr e o NiCr também. No sexto ciclo observa-se que a queda é menos abrupta de rendimento, subentendendo-se que para ciclos posteriores um valor constante, mesmo que de baixo rendimento, poderia ser atingido.

5 CONCLUSÕES

Os HDLs foram sintetizados e caracterizados pelas técnicas previamente estipuladas (DR-X, UV-Vis, TGA-DTA e Potencial Zeta) e submetidos aos experimentos de fotocatalise de acordo com DCCR e por final foram reutilizados.

Os fatores escolhidos neste trabalho (Temperatura, Concentração de Corante e Concentração de Catalisador) se mostraram todos influentes na resposta (mineralização). Esta influência foi quantificada através do método do DCCR, o qual determinou com exatidão considerável as condições ótimas para obtenção de 100% de mineralização. Sendo que nestas condições os HDLs apresentaram no primeiro uso os seguintes valores médios das triplicatas: CuCr: 96,84%; ZnCr: 91,34%; MgCr: 93,55; NiCr: 79,06%. Foi observável que o HDL NiCr se distanciou grandemente de 100%, este resultado explica-se devido a elevada variação dos valores obtidos na triplicada do melhor ponto. Os outros materiais apresentaram todos modelos de primeira ordem (linear): MgCr, CuCr e ZnCr.

A reutilização dos materiais foi realizada até cinco vezes e somando com o primeiro uso, resultou num total de seis ciclos de operação para cada HDL, sem passarem por tratamentos de reativação entre os ciclos. De acordo com os resultados obtidos também se conclui que dos HDL sintetizados o ZnCr se mostrou o mais promissor, pois além de apresentar porcentagem de descoloração razoável (91,34%), durante os experimentos de reuso ele foi o material que apresentou menor decréscimo de rendimento em função do número de ciclos.

6 REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, Y.; HALIM, A. Photodegradation of p -cresol by Zinc Oxide under Visible Light. *International Journal of Applied Science and Technology*, v. 1, n. 5, p. 99–105, 2011.
- ABDULLAH, M.; K-C LOW, G.; MATTHEWS, R. W. Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem*, v. 94, n. 26, p. 6820–6825, 1990.
- AHMED, I. M.; GASSER, M. S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃ layered double hydroxide (LDH). *Applied Surface Science*, v. 259, p. 650–656, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.092>>.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2–3, p. 520–529, 2009.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALCIN, D. A Química do Processamento Têxtil. *Química nova*, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996.
- ANDREWS, J. E. *et al. An Introduction to Environmental Chemistry*. 2. ed. Norwich: Blackwell Publishing, 2004.
- ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application. *Textile Chemist and Colorist*, v. 24, n. 5, p. 31–36, 1992.
- ASSALIN, M. R.; DA SILVA, P. L.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 24–27, 2006.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 55, n. 1, p. 35–43, 2004.
- BAHMANI, P. *et al.* Decolorization of the dye reactive black 5 using Fenton oxidation. v. 12, n. 26, p. 4115–4122, 2013.

BAHRANOWSKI, K. LDH-derived Catalysts for Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds. *Clay Minerals*, v. 34, n. 1, p. 67–77, 1999.

BELTRÁN, F. J. *et al.* Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, v. 33, n. 3, p. 723–732, 1999.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J. F. Industrial waste water advanced oxidation. part 1 UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2405–2414, 1997.

BENALIOUA, B. *et al.* The layered double hydroxide route to Bi-Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, v. 288, p. 158–167, 2015.

BERKANI, M.; BOUHELASSA, M.; BOUZAZA, A. Optimization of Photocatalytic Decolourization of Cationic Azo Dye in Thin Film Fixed Bed Photoreactor. v. 43, p. 961–966, 2015.

BOTTINO, B.; CAPANNELLI, G.; DIPARTIMENTO, G. T. Membrane separation processes tackle textile wastewater treatment. *Membrane Technology*, n. 130, 2001.

BOULE, P. *Environmental Photochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. v. 2 / 2L. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-69044-3>>. (The Handbook of Environmental Chemistry).

BRAVO-SUÁREZ, J. J. *et al.* REVIEW OF THE SYNTHESIS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES : A THERMODYNAMIC APPROACH Revisão. v. 27, n. 4, p. 601–614, 2004.

BUXBAUM, G.; PFAFF, G. *Industrial Organic Pigments*. 3. ed. [S.l.]: WILEY-VCH, 2005.

CHOUDARY, B. M. *et al.* Layered double hydroxide supported nanopalladium catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-type coupling reactions of chloroarenes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 47, p. 14127–14136, 2002.

CHUNG, K.-T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, v. 277, n. 3, p. 201–220, 1992.

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

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, n. 2–3, p. 317–322, 2004.

DOBSON, A. Environment sustainabilities: An analysis and a typology. *Environmental Politics*, v. 5, n. 3, p. 401–428, 1996.

DORUK ARACAGÖK, Y.; CİHANGİR, N. Decolorization of Reactive Black 5 by *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658. *American Journal of Microbiological Research*, v. 1, n. 2, p. 16–20, 2013.

ERSWELL, A.; BROUCKAERT, C. J.; BUCKLEY, C. A. The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology. *Desalination*, v. 70, n. 1–3, p. 157–167, 1988.

ESTRADA, C. F. *et al.* Interaction between l-aspartate and the brucite [Mg(OH)₂]-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 155, p. 172–186, 2015.

FARES, E. *et al.* O uso da cavitação hidrodinâmica aplicado ao tratamento de água Use of the cavitation hydrodynamics applied to water treatment. p. 105–112, 2014.

FARMER, A. *Managing Environmental Pollution*. New York: [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=kQcd2ZN0HCEC&pgis=1>>.

FAUST, B. Ultraviolet/visible spectroscopy. *Modern Chemical Techniques*, v. 3, n. 1, p. 92–115, 1997. Disponível em: <<http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/Books/MCT.asp>>.

FERREIRA, I. V. L. *Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*. 2005. 187 f. Universidade de São Paulo, 2005.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS;; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos

avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET*, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662>>.

FOGG, A. M. *et al.* Selective Ion-Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide [LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O. *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 1, p. 351–355, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9705202>>.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 1, p. 341–357, 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00017a016>>.

GAYA, U. I. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Kano: Springer, 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, v. 9, n. 9, p. 335–352, 1987.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 553–597, 2004.

GOHARSHADI, E. K. *et al.* Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 16, n. 4, p. 1109–1116, 2013.

GREGORY, P. *The Chemistry and Application of Dyes*. Boston, MA: Springer US, 1990.

GRIGGS, D. *et al.* Policy: Sustainable development goals for people and planet.

Nature, v. 495, n. 7441, p. 305–307, 2013.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUZMÁN-VARGAS, A. *et al.* Adsorption and subsequent partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides. *Applied Surface Science*, v. 363, p. 372–380, 2016.

H. A. SHINDY. Basics in Colors, Dyes and Pigments Chemistry: A Review. *Chemistry International*, v. 2, n. 1, p. 29–36, 2016. Disponível em: <<http://bosajournals.com/chemint/images/pdffiles/23.pdf>>.

HACHEM, C. *et al.* Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, v. 49, p. 117–125, 2001.

HADNADJEV-KOSTIC, M.; VULIC, T.; MARINKOVIC-NEDUCIN, R. Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO₂-Zn-Al LDH based photocatalysts. *Advanced Powder Technology*, v. 25, n. 5, p. 1624–1633, 2014.

HARRISON, R. M. *Understanding our environment. An introduction to environmental chemistry and pollution*. 3. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.

HAUSER, P. J. *Advances in Treating Textile Effluent*. [S.l.]: InTech, 2011a.

HAUSER, P. J. *Membrane separation processes tackle textile waste-water treatment*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011b.

HEREDIA-LANGNER, A. *Quality by Experimental Design*. [S.l.: s.n.], 2006. v. 48. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1198/tech.2006.s439>>.

HUANG, G. *et al.* Nb₂O₅/ZnAl-LDH composites and its calcined products for photocatalytic degradation of congo red under visible light irradiation. *Materials Letters*, v. 173, p. 227–230, 2016.

HUANG, H. *et al.* Recent Development of VUV-Based Processes for Air Pollutant Degradation. *Frontiers in Environmental Science*, v. 4, n. March, p. 1–13, 2016. Disponível em:

<<http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fenvs.2016.00017/abstract>>.

HUANG, L. *et al.* Novel visible light driven Mg-Zn-In ternary layered materials for photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, v. 212, p. 81–88, 2013.

HUGÉ, J. *et al.* How to walk the talk? Developing actions for sustainability in academic research. *Journal of Cleaner Production*, v. 137, p. 83–92, 2016.

HUSSEIN, M. Z. *et al.* Formation and yield of multi-walled carbon nanotubes synthesized via chemical vapour deposition routes using different metal-based catalysts of FeCoNiAl, CoNiAl and FeNiAl-LDH. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 15, n. 11, p. 20254–20265, 2014.

HWANG, S. H.; HAN, Y. S.; CHOY, J. H. Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 22, n. 9, p. 1019–1022, 2001.

JACQUES L. GOUPY. *Method for Experimental Design*. [S.l: s.n.], 2014.

KARIMI, L.; ZOHOORI, S.; YAZDANSHENAS, M. E. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 18, n. 5, p. 581–588, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.010>>.

KESTIOĞLU, K.; YONAR, T.; AZBAR, N. Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, v. 40, n. 7, p. 2409–2416, 2005.

KHAN, A.; RASHID, A.; YOUNAS, R. Adsorption of Reactive Black-5 by Pine Needles Biochar Produced Via Catalytic and Non-catalytic Pyrolysis. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 40, n. 5, p. 1269–1278, 2015.

KÖNIG, B. *Chemical photocatalysis*. [S.l: s.n.], 2013.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAN, M. *et al.* Significantly Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Performance of Hybrid Zn – Cr Layered Double Hydroxide / Graphene Nanocomposite and the Mechanism Study. 2014.

LANKOSKI, L. Alternative conceptions of sustainability in a business context. *Journal of Cleaner Production*, v. 139, p. 847–857, 2016.

LI, B. *et al.* Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl–CO₃--LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 673, p. 265–271, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.248>>.

LIU, C. C. *et al.* Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process. *Dyes and Pigments*, v. 68, n. 2–3, p. 191–195, 2006.

MA, C. *et al.* Photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation using MgZnCr-TiO₂ layered double hydroxide. *Chemosphere*, v. 168, p. 80–90, 2017.

MA, C. W. *Advanced chemical oxidation treatment of dye wastewater and remediation of chlorinated aromatic Dyes (CADs) polluted soil by surfactant micellar/UV system*. 2001. 198 f. The Hong Kong Polytechnic University, 2001.

MANDAL, A. *et al.* Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, v. 102, n. 2, p. 203–208, 2004.

MARCATO, P. D. *et al.* New hybrid material based on layered double hydroxides and biogenic silver nanoparticles: Antimicrobial activity and cytotoxic effect. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 2, p. 266–272, 2013.

MARIA, F. *et al.* Azo Dyes and Their Metabolites : Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks ? *Advances in Treating Textile effluent*, p. 27–48, 2011.

MARQUES, R. C.; DA CRUZ, N. F.; PIRES, J. Measuring the sustainability of urban water services. *Environmental Science & Policy*, v. 54, p. 142–151, 2015.

MATEUS, N.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. *Acta Scientiarum. Technology*, p. 1537–1546, 2008. Disponível em: <<http://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/2795>>.

MEENA, R. C. Photocatalytic degradation of textile dye through an alternative photocatalyst methylene blue immobilized resin dowex 11 in presence of solar light. *Archives of Applied Science Research scholars library*, v. 4, n. 1, p. 472–479, 2012.

MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Physico-Chemical Properties I : The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ And $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$. *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 369–375, 1975.

MOANTA, A. *et al.* Synthesis and Characterization of an Azo Dye : 4- (phenyldiazenyl) phenyl 2-furoate . Electrochemical and XPS Study of its Adsorption and Inhibitive Properties on Corrosion of Carbon Steel in Saline Water. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, n. 3, p. 780–796, 2013.

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

MORO, M. S.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. *Quim. Nova*, v. 35, n. 8, p. 1560–1565, 2012.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.

NALAWADE, P. *et al.* Layered double hydroxides : A review. *Industrial Research*, v. 68, n. April, p. 267–272, 2009. Disponível em: <<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/3482>>.

NEEDLES, H. L. *Textile Fibers, Dyes Finishes, And Proceesses: A Consice Guide*. [S.l: s.n.], 1986.

NEPPOLIAN, B. *et al.* Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 89, n. 2–3, p. 303–317, 2002.

NIYOMKARN, S.; PUANGPETCH, T.; CHAVADEJ, S. Mesoporous-assembled

In₂O₃-TiO₂ mixed oxide photocatalysts for efficient degradation of azo dye contaminant in aqueous solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 25, p. 112–122, 2014.

OH, S. W. *et al.* *Reactive Black Dye Compositions for Cellulose Fibers*. . United States: Daejeon, South Korea. , 2002

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

PATNAIK, P. Chromatographic Methods. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, p. electronic copy, 2004. Disponível em: <www.digitalengineeringlibrary.com>.

PAUŠOVÁ, Š. *et al.* Insight into the photocatalytic activity of ZnCr–CO₃ LDH and derived mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170–171, p. 25–33, 2015.

PAWAR, R. C.; LEE, C. S. *Heterogeneous for Water Purification Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. [S.l: s.n.], 2015.

PELLICER-MARTÍNEZ, F.; MARTÍNEZ-PAZ, J. M. Grey water footprint assessment at the river basin level: Accounting method and case study in the Segura River Basin, Spain. *Ecological Indicators*, v. 60, p. 1173–1183, 2016.

PERALTA-ZAMORA, P. *et al.* Effect of Na₂CO₃ on the photocatalytic degradation of remazol brilliant blue R. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 80, n. 1–2, p. 83–93, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02772240109359000>>.

PEREIRA, R. D. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista eletrônica de Recursos Hídricos*, v. 1, n. 1, p. 20–36, 2004.

PETER, A. *Inorganic Chemistry*. 5. ed. New York: [s.n.], 2010. Disponível em: <http://www.greenbulletmics.com/DATING_the_ELEMENTS.html>.

POULIOS, I.; TSACHPINIS, I. Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, n. 4, p. 349–357, 1999.

PRAKASH, A. S.; KAMATH, P. V.; HEGDE, M. S. Synthesis and characterization of the layered double hydroxides of Mg with Cr. *Materials Research Bulletin*, v. 35, n. 13, p. 2189–2197, 2000.

PUPO NOGUEIRA, R. F. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quimica Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

QIU, M. *et al.* A comparative study of the azo dye reactive black 5 degradation by UV / TiO₂ and photo-fenton processes. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 6, n. 7, p. 2046–2051, 2014.

QUENTAL, N.; LOURENÇO, J. M.; DA SILVA, F. N. Sustainable development policy: Goals, targets and political cycles. *Sustainable Development*, v. 19, n. 1, p. 15–29, 2011.

RAFII, F.; HALL, J. D.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostridium species from the human intestinal tract. *Food and Chemical Toxicology*, v. 35, n. 9, p. 897–901, 1997.

RAGAVAN, A.; KHAN, A. I.; O'HARE, D. Isomer selective ion-exchange intercalation of nitrophenolates into the layered double hydroxide [LiAl₂(OH)₆]Cl·xH₂O. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 602, 2006.

RAZZOLINI, M. T. P.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos na saúde das deficiências de acesso a água. *Saude e Sociedade*, v. 17, n. 1, p. 21–32, 2008.

REBOUÇAS, A. D. C. Água na região Nordeste: desperdício e escassez. *Estudos Avançados*, v. 11, n. 29, p. 127–154, 1997.

REID, R. Go green - a sound business decision (part 1). *JSDC*, v. 112, n. 4, p. 103–105, 1996.

REIS, M. J. *Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com Macromoléculas Intercaladas*. 2013. 111 f. Universidade de São Paulo, 2013.

RIVES, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. New York: Nova Science Publishers, 2001.

RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 181, n. 1, p. 61–120, 1999.

RUDRA, A.; THACKER, N. P.; PANDE, S. P. Hydrogen peroxide and ultraviolet irradiations in water treatment. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 109, n. 1–3, p. 189–197, 2005.

SACCO, O. *et al.* Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on n-doped TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, 2012.

SAKKAS, V. A. *et al.* Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 3, p. 195–205, 2004.

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

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Quimica Nova*, v. 29, n. 1, p. 124–128, 2006.

SEFTEL, E. M. *et al.* Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 113, n. 1, p. 296–304, 2008.

ŞENGİL, I. A.; ÖZACAR, M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2–3, p. 1369–1376, 2009.

SHAHEED, M. A.; HUSSEIN, F. H. Adsorption of reactive black 5 on synthesized titanium dioxide nanoparticles: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, 2014.

SHAO, M. *et al.* The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 519–524, 2011.

SHARMA, D. *et al.* Photocatalytic degradation of Azure B using Bismuth oxide

Semiconducting Powder. *International Journal of ChemTech Research*, v. 3, n. 2, p. 1008–1014, 2011.

SHARMA, S. K. *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trend and application*. Beverly: Scrivener Publishing, 2015.

SILVA, L. C. DA. *Estudo da Remoção e Degradação dos Corantes Remazol Black B e Remazol Red RB 133%, e do Fármaco Ganciclovir, com aplicação de Processos Oxidativos Avançados*. 2009. 206 f. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

SILVA, V. DA; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de Bitrato de Hidróxidos Duplos Lamelares como Potenciais Fertilizantes de Liberação Lenta. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 37, n. 1, p. 821–830, 2014.

SILVÉRIO, F. Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. 2004.

SO, C. M. *et al.* Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, v. 46, n. 6, p. 905–912, 2002.

SOLMAZ, S. K. A. *et al.* Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Coloration Technology*, v. 122, n. 2, p. 102–109, 2006.

SONG, J. *et al.* Photocatalytic Degradation of Reactive Black-5 Dye with Novel Graphene-Titanium Nanotube Composite. *Separation Science and Technology*, doi: 10.1080/01496395.2014.969377, v. 50, n. 9, p. 1394–1402, 6 dez. 2014.

SUIB, S. L. New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis. *New and Future Developments in Catalysis*. New York: Elsevier, 2013. p. 492.

SUMMERFELT, S. T. Ozonation and UV irradiation - An introduction and examples of current applications. *Aquacultural Engineering*, v. 28, n. 1–2, p. 21–36, 2003.

SUN, J. *et al.* Synthesis of Ag/AgCl/Zn-Cr LDHs composite with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 382, p. 146–153, 2014.

THEISS, F. L. *et al.* Zinc aluminium layered double hydroxides for the removal of

iodine and iodide from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, v. 39, n. 1–3, p. 166–175, fev. 2012.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis of selected layered double hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 112, n. 2, p. 649–657, 2013.

TRAPIDO, M. Ozone-based advanced oxidation processes. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, p. 1–17, 2008.

TREVIZANI, J. L. B. *Descoloração e Degradação do Azo Corante Vermelho BR por ozonização*. 2015. 123 f. 123 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015, 2015.

UMAR, M.; AZIZ, H. A. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, p. 195–208, 2013.

United Nations: World Commission on Environment and Development "Our Common Future". [S.l: s.n.], 1987.

VALH, J. V.; LE MARECHAL, A. M. Decoloration of Textile Wastewaters. In: LANG, A. R. (Org.). *Dyes and Pigments: New Research*. New York: Nova Science Publishers, 2009. p. 175–199.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, v. 72, p. 289–302, 1998.

VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films. *Environmental Science and Technology*, v. 29, n. 3, p. 841–845, 1995.

WANG, C. *et al.* Controlled synthesis in large-scale of CdS mesospheres and photocatalytic activity. *Materials Letters*, v. 64, n. 3, p. 439–441, 2010.

WANG, H. *et al.* Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, v. 4, n. 8, p. 1166–1169, 2010.

WANG, K. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni-Fe-Cr hydrotalcite-like compounds. *Ceramics International*, 2016.

WANG, W. *et al.* Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye. *Journal of Hazardous Materials*, v. 299, p. 50–58, 2015.

WANG, X. *et al.* NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 195–205, 2014.

WU, X. *et al.* Visible-light-driven photodegradation of Methyl Orange using Cu₂O/ZnAl calcined layered double hydroxides as photocatalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 508, p. 110–116, 2016.

XIANG, X. *et al.* Ternary MgO/ZnO/In₂O₃ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p. 222–229, 2013.

XU, R.; PANG, W.; HUO, Q. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.

XU, X. *et al.* Novel mesoporous Zn_xCd_{1-x}S nanoparticles as highly efficient photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 11–20, 2012.

XU, Z. P. *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, v. 53, n. 2, p. 139–150, 2011.

XU, Z. P. *et al.* Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 326, n. 2, p. 522–529, 2008.

YAMAZAKI, S.; YAMATE, T.; ADACHI, K. Photocatalytic activity of aqueous WO₃ sol for the degradation of Orange II and 4-chlorophenol. *Applied Catalysis A: General*, v. 454, p. 30–36, 2013.

YAN, K.; WU, G.; JIN, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technology*, v. 4, n. 3, p. 354–368, 2016. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/ente.201500343>>.

YOUSEF, A. *et al.* Cu₀-decorated, carbon-doped rutile TiO₂ nanofibers via one step electrospinning: Effective photocatalyst for azo dyes degradation under solar light. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 95, p. 202–207, 2015.

ZHANG, L. *et al.* Synthesis and highly efficient photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnNiAl layered double hydroxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 26, n. 9, p. 2380–2389, 2016.

ZHANG, Y.; EVANS, J. R. G. Alignment of layered double hydroxide platelets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 408, p. 71–78, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.033>>.