

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DEQUI

Douglas Henrique Sousa De Moraes
(Voluntário)

Prof. Dr. Cícero W. Brito Bezerra
(Orientador)

**Fotodegradação de Corantes Têxteis Empregando Óxidos
Estruturados Derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares
Modificados com Zn^{2+}**

São Luís - MA
2024

Douglas Henrique Sousa De Moraes

**Fotodegradação de Corantes Têxteis Empregando Óxidos
Estruturados Derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares
Modificados com Zn²⁺**

Relatório final referente às atividades
desenvolvidas como **bolsista
voluntário** do Programa PIBIC, cota
2023-2024.

Orientador: Prof. Dr. Cicero
Wellington Brito Bezerra (DEQUI)

São Luís - MA
2024

Informações do bolsista

Nome: Douglas Henrique Sousa de Moraes

Telefone: (98) 984669733

E-mail: douglas.morais@discente.ufma.br

Informações da Instituição/Departamento

Nome: Departamento de Química- UFMA

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga

Telefone: 3272-8228

E-mail: dequi@ufma.br

Informações do professor orientador

Nome: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

Telefone: (98) 9.9114-6355

E-mail: cwb.bezerra@ufma.br

RESUMO

Com a crescente demanda e consequente produção industrial, tem-se gerado um número maior de passivos ambientais. Dentre estes passivos, destacam-se, em quantidade e riscos, os efluentes têxteis, ricos em corantes e compostos químicos tóxicos e persistentes. Estes compostos ocasionam impactos negativos ao meio ambiente e à saúde pública, e representam um desafio científico e tecnológico para o seu tratamento e remediação de áreas impactadas. Este trabalho investigou a preparação e o potencial uso de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL-MgAl) modificados Zn^{2+} (HDL-Zn) e um dos seus óxidos mistos como fotocatalisadores para a degradação da Rodamina B (Rh-B), um corante têxtil modelo. Os materiais sintetizados (HDL-MgAl, HDL-Zn 10%, HDL-Zn 50%, HDL-Zn 90%) foram caracterizados por FTIR e DRX, e suas atividades fotocatalíticas foram avaliadas em comparação com o HDL-MgAl não modificado. Os resultados indicaram que a modificação com Zn^{2+} promoveu um aumento significativo na eficiência da fotodegradação da Rh-B. O HDL-MgAl, conforme esperado, não demonstrou uma boa atividade fotocatalítica (13% de fotodegradação). Entretanto, verificou-se que houve um aumento progressivo do desempenho fotocatalítico em função da modificação com Zn, de modo que HDL-Zn 10% (17% de fotodegradação) < HDL-Zn 50% (34%) e HDL-Zn 90% (94%). Além disso, o óxido misto obtido a partir do HDL-Zn 10% também demonstrou alta atividade fotocatalítica, 82% em 120 min, com indicações de progresso no tratamento para tempos maiores. Esses resultados evidenciam os HDLs modificados com Zn^{2+} como materiais promissores para o tratamento de efluentes têxteis, oferecendo uma alternativa sustentável e eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos. Futuras pesquisas podem explorar a aplicação desses materiais em sistemas de tratamento de efluentes em escala real e a degradação de outros contaminantes presentes em efluentes industriais.

Palavras-Chave: Fotocatálise; Hidróxidos Duplos Lamelares; Rodamina B; óxidos mistos estruturados.

SUMÁRIO

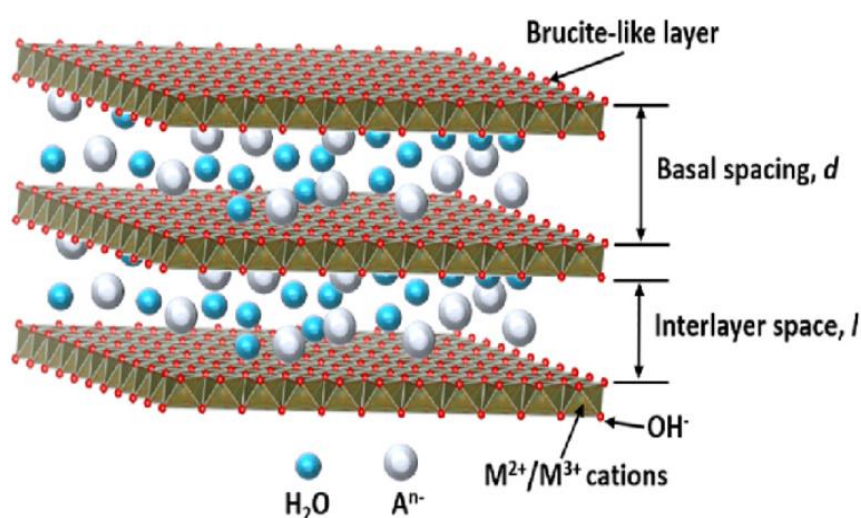
1. INTRODUÇÃO	5
2. JUSTIFICATIVA	7
3. OBJETIVOS	7
2.1. Geral	7
2.2. Específicos.....	8
4. METODOLOGIA.....	8
4.1. Materiais e Reagentes.....	8
4.2. Síntese dos fotocatalisadores	8
4.3. Caracterização.....	10
4.4. Ensaios de Adsorção e testes fotocatalíticos	11
5. RESULTADOS	12
5.1. Caracterização por (FTIR)	13
5.2. Difração de Raios X (DRX).....	13
5.3. Teste de Adsorção e fotocatalítico	15
6. CONCLUSÃO.....	22
REFERÊNCIAS	23

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fotocatalisadores à base de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) tem se destacado como uma abordagem promissora para o tratamento de efluentes industriais complexos, especialmente devido à sua eficiência na remoção de compostos orgânicos persistentes. Além de contribuir para a degradação eficaz desses poluentes, os HDLs oferecem uma alternativa sustentável e economicamente viável, tornando-se uma solução atrativa para a purificação de águas contaminadas.

Os HDLs possuem uma estrutura bidimensional organizada, com porosidade flexível, semelhante à dos argilominerais, e seguem a fórmula geral: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} representam cátions divalentes (como Zn^{2+} e Mg^{2+}) e trivalentes (no caso Al^{3+}), respectivamente, enquanto A^{n-} se refere aos ânions balanceadores de carga (como CO_3^{2-} e PO_4^{3-}). O parâmetro 'x' denota a razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, variando entre 0,2 e 0,33, e 'm' corresponde à quantidade molar de água intercalada [1-3]. A figura 1 ilustra a estrutura típica dos HDLs. Devido a essas características, os HDLs possuem propriedades úteis em várias aplicações, desde a catálise até a remediação ambiental.

Figura 1: Representação da estrutura do tipo HDL



Fonte: (Boumerime, 2022)

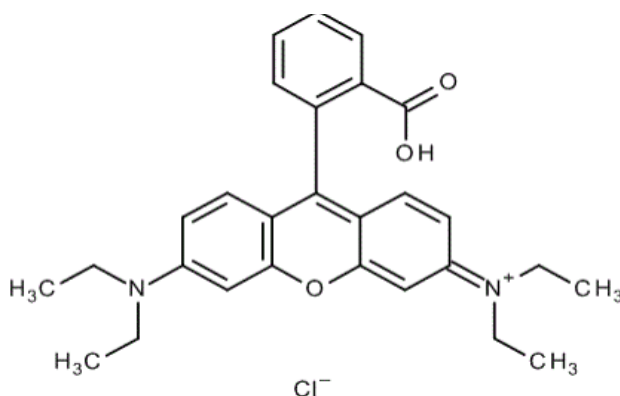
Com a crescente demanda por soluções ambientalmente sustentáveis no tratamento de efluentes industriais, especialmente os provenientes da indústria têxtil, a aplicação de HDLs se torna ainda mais relevante. Embora esse setor desempenhe

um papel vital na economia global e seja responsável por um grande número de empregos, ele também gera uma quantidade significativa de efluentes contendo corantes. O descarte inadequado desses corantes no ambiente resulta em sérios impactos, devido à sua persistência, toxicidade e capacidade de bloquear a penetração da luz solar [4]. Nesse contexto, o tratamento de efluentes contendo corantes como a Rodamina B (RhB, figura 2), amplamente utilizada na indústria têxtil, representa um desafio, dado sua estabilidade química e a complexidade dos efluentes gerados.

A fotodegradação de corantes têxteis tem se mostrado uma estratégia promissora para mitigar a poluição causada por esses compostos. Esse processo envolve a utilização de luz, geralmente ultravioleta (UV), para quebrar os corantes em produtos menos tóxicos e solúveis em água. No entanto, a eficiência da fotodegradação é frequentemente limitada pelas propriedades dos fotocatalisadores utilizados [5,6].

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus óxidos derivados têm ganhado grande destaque no campo da fotocatalise devido às suas propriedades excepcionais. Sua estrutura lamelar favorece uma alta capacidade de adsorção e oferece uma ampla área superficial, características essenciais para a degradação eficiente de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes industriais. Além disso, esses materiais possuem excelente estabilidade térmica e química, sendo adequados para diversas aplicações ambientais. A possibilidade de modificar estruturalmente os HDLs permite ajustar suas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas, otimizando seu desempenho na conversão de energia solar para processos de purificação ambiental [7].

Figura 2: Estrutura molecular do Corante Rodamina B



Fonte: (Merck KGaA, 2014)

2. JUSTIFICATIVA

A inadequada degradação de efluentes têxteis pode causar graves impactos ambientais e à saúde pública. A indústria têxtil, uma das mais influentes no mundo, responde por aproximadamente 75% do mercado global de corantes e utiliza cerca de 10.000 tipos diferentes em processos de tingimento e impressão. Embora esse setor gere empregos e contribua significativamente para a economia e arrecadação de divisas em vários países, incluindo o Brasil, ele também se destaca como um dos maiores produtores de águas residuais devido ao alto volume de água utilizado nos processos de coloração e acabamento. Em média, uma fábrica têxtil gera cerca de 1,6 milhão de litros de efluentes por dia, dos quais 54% são despejados no ambiente, resultando em aproximadamente 280.000 toneladas de corantes lançadas anualmente nos recursos hídricos globais [2-7].

Diante desse cenário, torna-se essencial a busca por métodos eficientes e sustentáveis para o tratamento desses efluentes. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) possuem uma estrutura lamelar única que permite a intercalação de diversos ânions e ajustes em suas propriedades químicas e físicas, o que os torna materiais promissores para aplicações ambientais. A calcinação dos HDLs resulta em óxidos mistos com propriedades catalíticas aprimoradas, e a modificação com Zn^{2+} pode potencializar ainda mais essas características. Este estudo é relevante tanto para o avanço do conhecimento científico quanto para o desenvolvimento de soluções tecnológicas que promovam a sustentabilidade ambiental, oferecendo uma abordagem inovadora e eficiente para a degradação de poluentes em efluentes têxteis [5-6].

3. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar e caracterizar materiais do tipo hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, modificados com Zn e emprega-los, bem como os seus respectivos óxidos, na fotodegradação de corantes têxteis (Rodamina B).

2.2. Específicos

- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares com diferentes composições contendo íons Zn (10, 50, 90 % m/m), pelo método de co-precipitação;
- Caracterizar os materiais obtidos por diversas técnicas: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
- Sintetizar, a partir dos hidróxidos duplos lamelares obtidos no item anterior (item 1), os óxidos derivados e caracterizá-los por Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar testes de fotólise e de fotodegradação dos efluentes sintéticos (soluções de Rodamina B em diversas condições de pH e de salinidade) empregando os óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares como fotocatalisadores;
- Realizar estudos cinéticos de fotodegradação e de reuso dos possíveis fotocatalisadores

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e Reagentes

Todos os materiais empregados foram de grau analítico e utilizados sem tratamentos prévios: nitrato de alumínio nonahidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Isofar), nitrato de magnésio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Isofar), nitrato de zinco hexahidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Isofar), carbonato de sódio (Isofar), hidróxido de sódio (Merk). A água utilizada no preparo das soluções e nas etapas de lavagens dos sólidos obtidos foi do tipo destilada.

4.2. Síntese dos fotocatalisadores

As hidrotalcitas (HT) ou HDL 's foram preparadas pelo método de co-precipitação e na razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ de 3:1. Em resumo, 300 mL da solução dos nitratos de Mg^{2+} ($0,567 \text{ mol L}^{-1}$; 0,17 mols) e Al^{3+} ($0,193 \text{ mol L}^{-1}$; 0,058 mols), foram lentamente adicionadas a 50 mL de uma solução aquecida ($60 - 65^\circ\text{C}$) de carbonato de sódio ($0,58 \text{ mol L}^{-1}$; 0,029 mols), sob vigorosa agitação e com pH ajustado (NaOH,

4,0 mol L⁻¹) e monitorado para valores na faixa 8 a 10. O sólido precipitado (HDL-MgAl) ficou em solução por 13h, na temperatura de síntese, após o qual foi centrifugado (3600 rpm, 15 min), lavado abundantemente (até pH constante e igual ao da água de lavagem) e seco a 105°C por 12h.

Os HDL's modificados com Zn²⁺ foram sintetizados de forma idêntica, utilizando proporções de 10%, 50% e 90% do modificador (Zn²⁺) em relação ao número de mols do Mg²⁺. Os materiais assim preparados foram nomeados HDL-Zn X%.

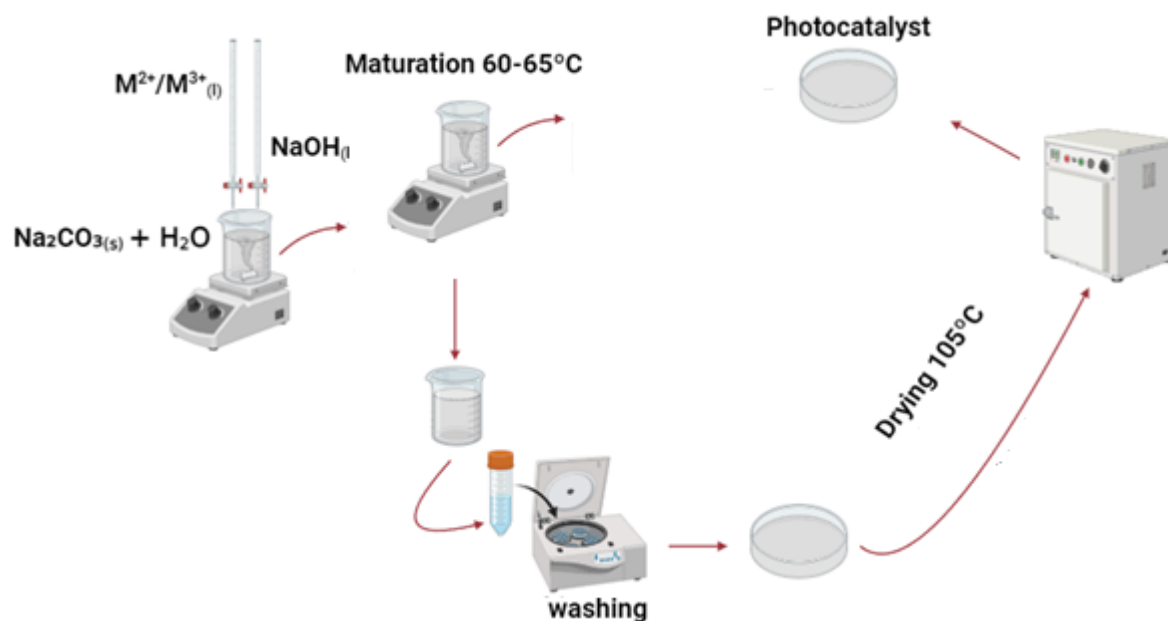
As figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, o esquema resumido das etapas empregadas nas sínteses, bem como o registro com fotos reais de uma das sínteses realizadas (HDL-MgAl).

O HDL-Zn 10% foi submetido a um tratamento térmico a 450 °C por 4h, em um forno Mufla W-Three 5P, da EDG equipamentos. O óxido estruturado assim obtido, foi denominado de OX-Zn 10%.

4.3. Caracterização

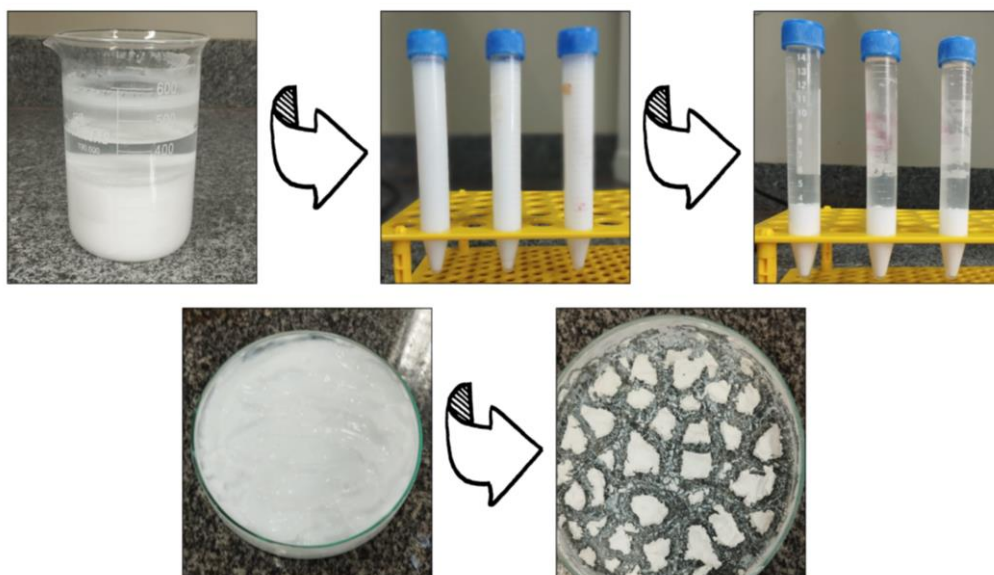
Os sólidos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os ensaios de DRX foram realizados em um difratômetro Rigaku®, Miniflex 300, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em um intervalo angular de 5 a 70°, com variação de 2θ por minuto, em temperatura ambiente. Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier e resolução de 4 cm⁻¹, empregando-se uma pastilha de KBr.

Figura 3. Esquema resumido das etapas de sínteses dos HDL's: Adição da solução mista dos nitratos de Mg²⁺ e Al³⁺ a solução de carbonato (pH 10); maturação do precipitado; centrifugação/lavagem; secagem e uso como fotocatalisadores.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4. Registro fotográfico das etapas de síntese do HDL de Mg:Al (HDL-MgAl). Sistema após precipitação e maturação do precipitado (foto inicial); na sequência: centrifugação/lavagem; antes e após a secagem.



Fonte: Próprio autor.

4.3. Caracterização

Os sólidos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os ensaios de

DRX foram realizados em um difratômetro Rigaku®, Miniflex 300, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em um intervalo angular de 5 a 70° , com variação de 2θ por minuto, em temperatura ambiente. Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier e resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se uma pastilha de KBr.

4.4. Ensaios de Adsorção e testes fotocatalíticos

Os ensaios de fotólise e de fotodegradação (presença de fotocatalisadores) foram conduzidos em um fotoreator de bancada (Figura 5) e sob condições de irradiação com luz Uv (Lâmpada Black light blue 18W TL-D 18W/08 - Philips) e com luz visível (Tubular LED T8 9W 60CM 6000K).

Figura 3: Fotos (frontal e lateral) do fotoreator empregado nos experimentos



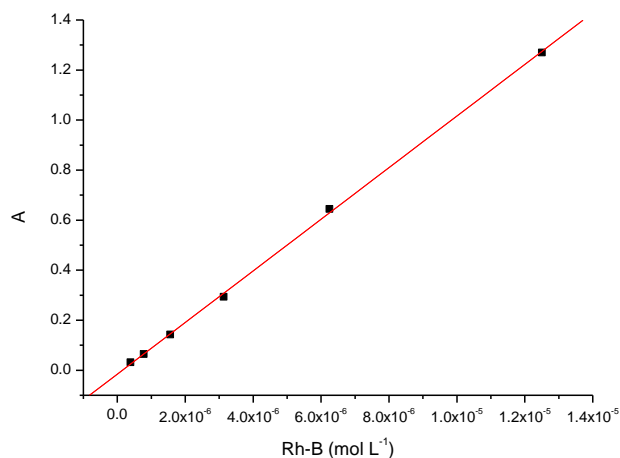
Fonte: Próprio autor.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em condições de ausência de luz, por um tempo de até 120 min, e empregando-se 50 mg dos sólidos em suspensão com 50 mL da solução do corante $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Rodamina-B (pH 5,5 e condutividade de $8,2 \mu\text{S cm}^{-1}$). Alíquotas de 2,0 mL foram retiradas nos tempos de 30, 35, 40, 50, 80, 100 e 120 min, para determinação da concentração da Rodamina B.

As concentrações do corante foram determinadas por espectrofotometria na região do visível, λ de 555 nm, empregando-se para isso um equipamento da Kasuaki (Mod IL592BL). As curvas analíticas foram obtidas por padronização externa, a partir

de 5 soluções padrão do corante, no pH do experimento e previamente a cada ensaio. A figura 6 ilustra uma das curvas analíticas obtidas.

Figura 6. Exemplar de uma das curvas analíticas obtidas para o monitoramento da concentração do corante nos ensaios de fotodegradação e adsorção (λ 555 nm; $A = -0,01524 + 1,03 \times 10^5 [\text{Rh-B}]$, $R^2 = 0,9996$).



Fonte: Próprio autor.

De modo semelhante foram conduzidos os ensaios de fotodegradação, em foram conduzidos com os fotocatalisadores em suspensão (50 mg do fotocatalisador para 50 mL da solução do corante têxtil, com concentração inicial de $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Rh-B.

O desempenho de cada processo (% D), representando a remoção/degração percentual da Rh-B, foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

(Eq. 1)

Em que C_0 é concentração inicial do corante (mol L⁻¹) e C_t é a concentração do corante (mol L⁻¹) após o tempo t.

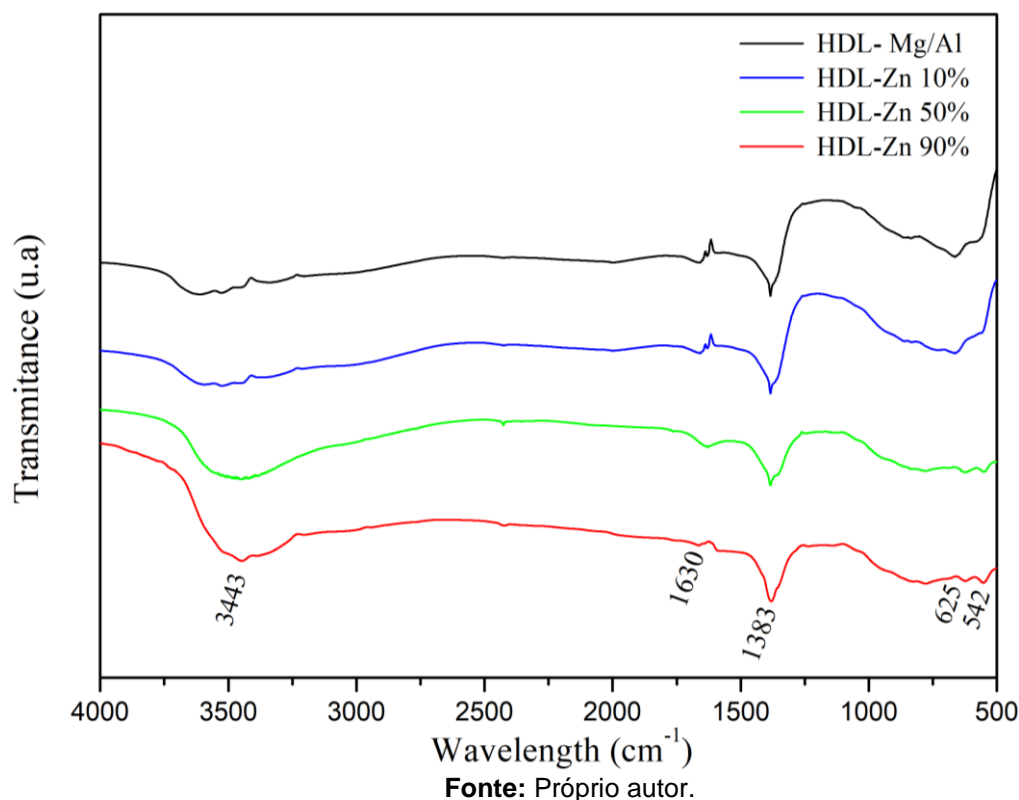
5. RESULTADOS

5.1. Caracterização por FTIR

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos HDLs obtidos estão apresentados na Fig. 7. Para essa classe de compostos, as transições vibracionais estão bem estabelecidas na literatura [8-10]. A região de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo vibracional $\nu(\text{OH})$ nas lamelas, podendo também estar relacionada à presença de água na região interlamelar, cuja deformação, $\delta(\text{H-O-H})$, pode ser observada em $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$.

Os modos vibracionais relacionados ao carbonato podem ser observados em $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$, referente a $\nu(\text{C-O})$, 625 cm^{-1} está associada a deformação plana, simétrica $\nu(\text{M-O})$ e à flexão do carbonato $\delta(\text{CO})$. A transição em 542 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração $\nu(\text{O-M-O})$ e (M-OH) podendo está relacionado também a vibração carbonato-água [10].

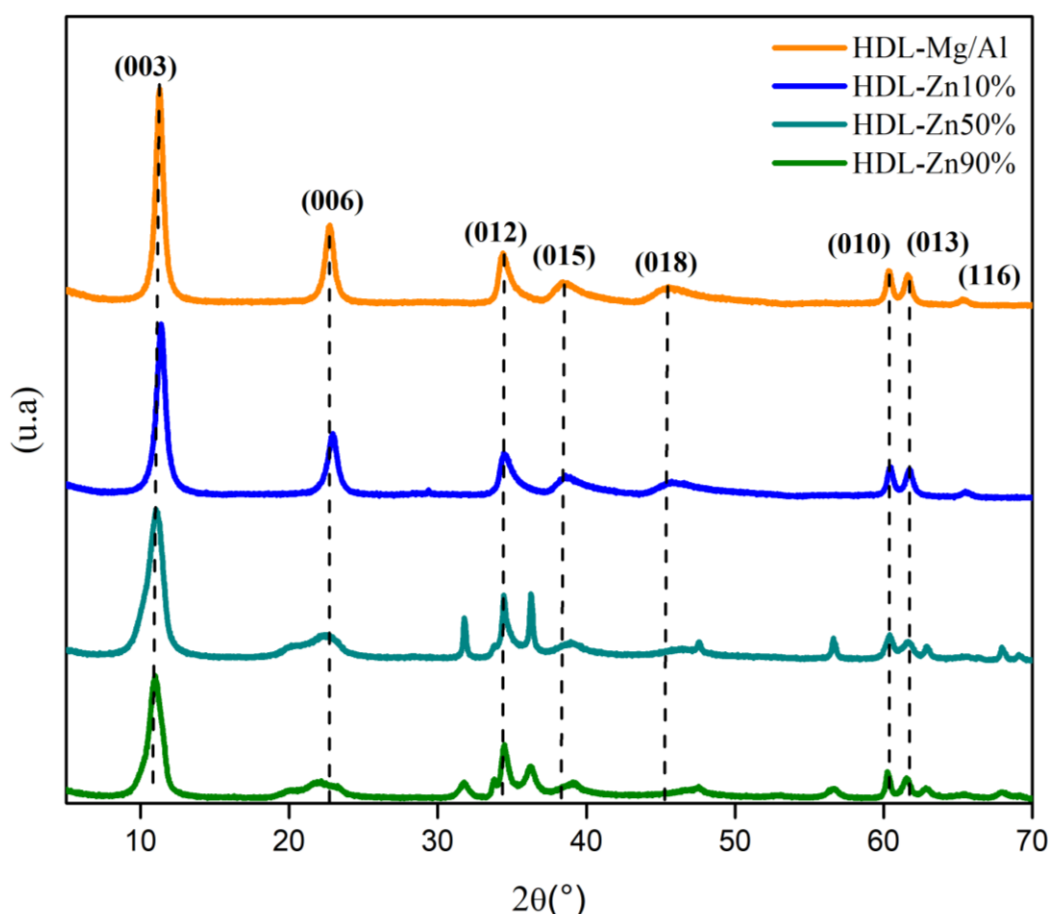
Figura 7: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos HDLs sintetizados



5.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados. A comparação dos padrões de difração do HDL-MgAl com dados reportados na literatura para hidrotalcitas [11,13,14] revela excelente concordância, indicando a obtenção de materiais com estrutura cristalina bem definida. As reflexões observadas em $2\theta = 11,2^\circ, 22,7^\circ, 34,3^\circ, 38,4^\circ, 45,4^\circ, 60,3^\circ, 61,6^\circ$ e $65,3^\circ$, atribuídas às fases (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) e (116), respectivamente, confirmam a formação da estrutura lamelar característica das hidrotalcitas.

Figura 8: padrões de difração de raios x dos HDL's sintetizados (Mg/al; Mg/Al/Zn) e suas respectivas porcentagens.



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 1, estão listados os valores de reflexão (2θ) das amostras de HDL modificadas com diferentes porcentagens de Zn (10%, 50%, 90%), comparadas com a amostra de HDL não modificada (HDL-MgAl).

Observa-se que a amostra HDL-Zn 10% apresenta reflexões muito próximas às da amostra HDL-MgAl, com apenas pequenas variações nos valores de 2θ , indicando que a substituição de Mg por Zn em 10% não resultou em alterações

significativas na estrutura cristalina do material. Este comportamento também é consistente com os dados de infravermelho, que não mostraram mudanças espectrais relevantes entre essas duas amostras, sugerindo que a estrutura do hidróxido duplo lamelar foi preservada.

Por outro lado, as amostras HDL-Zn 50% e HDL-Zn 90% exibem reflexões em posições de 2θ significativamente diferentes da amostra não modificada. Em particular, nota-se o surgimento de outros picos, os quais podem representar a formação de novas fases cristalinas ou ainda a formação de hidróxidos isolados. Entretanto, é possível observa a formação também de hidróxidos duplos lamelares. A julgar pela formação de novas fases, os resultados sugerem que, com o aumento da substituição de Mg por Zn, a estrutura do HDL é progressivamente alterada, levando à formação de fases diferentes e, potencialmente, a uma mudança nas propriedades físico-químicas do material.

Tabela 1: Reflexão valores em (2θ) das amostras preparadas

Amostra	003	006	I*	012	II*	015	018	010	013	III*	016
HDL-MgAl	11,2°	22,7°	-	34,3°	-	38,4°	45,4°	60,3°	61,6°	-	65,3°
HDL-Zn 10%	11,3°	22,9°	-	34,4°	-	38,6°	45,7°	60,4°	61,7°	-	65,4°
HDL-Zn 50%	10,9°	22,5°	31,8°	34,4°	36,2°	38,8°	47,5°	60,3	61,7	56,5	65,6
HDL-Zn 90%	10,9°	21,8°	31,7°	34,4°	36,2°	39,1°	47,5°	60,3	61,6	56,5	65,6°

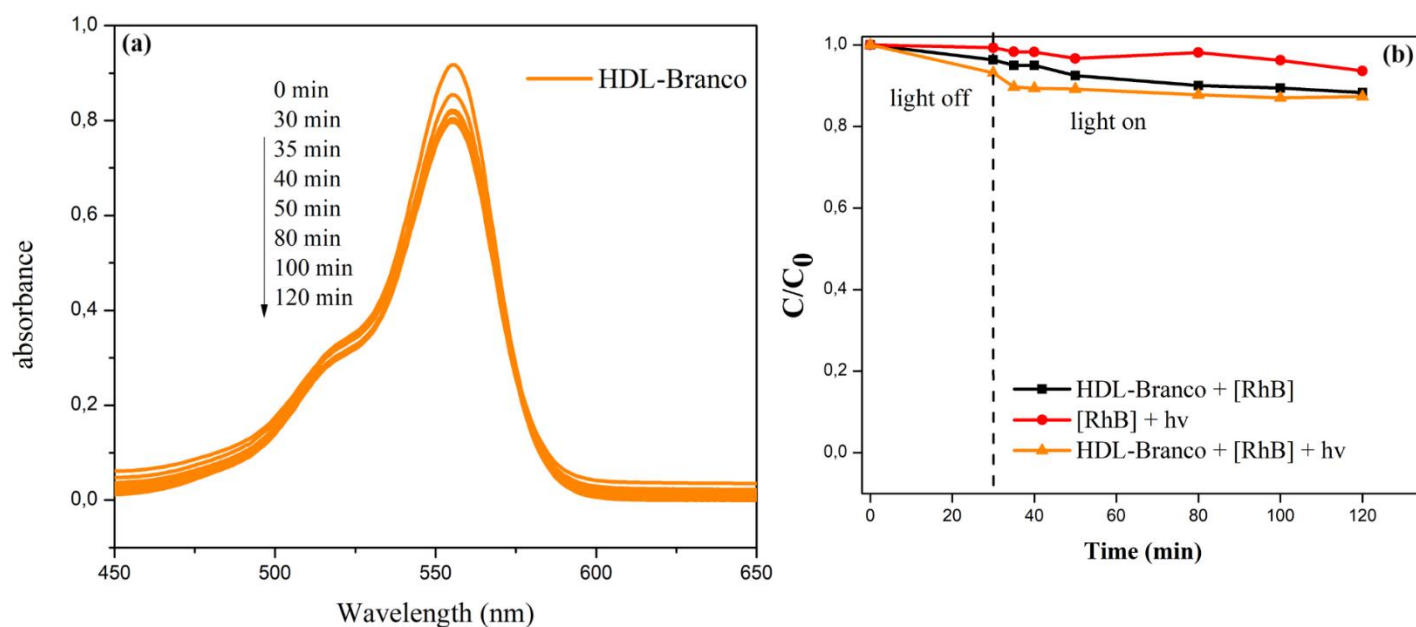
5.3. Ensaio de fotodegradação

Na fig. 9 estão apresentados, para o HDL não modificado (HDL-MgAl), os resultados da fotólise da Rh-B (apenas ação da radiação Uv), do efeito do catalisador na ausência da luz (adsorção e/ou catálise direta), e da fotodegradação (catalisador na presença da radiação Uv).

Os resultados indicam que a radiação UV empregada não promoveu degradação significativa do corante (6%). Na ausência de luz, observou-se uma leve adsorção do corante sobre o sólido, com redução de aproximadamente 13% na concentração, após 120 minutos. Sob irradiação UV e na presença do HDL, a taxa de remoção do corante aumentou ligeiramente, atingindo 13% em 35 minutos, mas sem apresentar um aumento expressivo na eficiência (Figura 9a). Considerando que o HDL não modificado (MgAl) é um semicondutor com elevado band gap (3,5-5,45 eV), conforme reportado por Gevers et al. [12], a baixa capacidade de fotodegradação

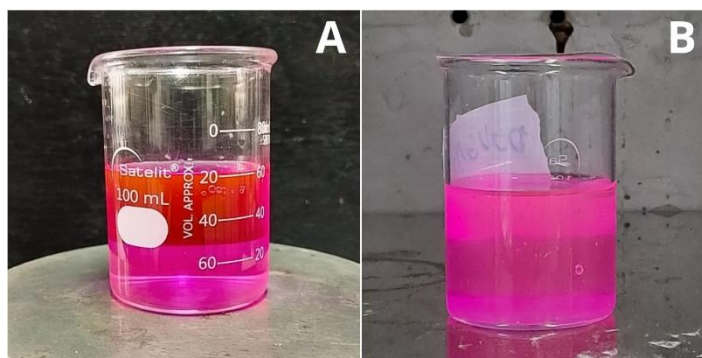
observada era esperada. A Figura 10 ilustra visualmente a pequena redução na coloração da solução de Rh-B após 120 minutos de tratamento fotocatalítico.

Figura 9: (a) Espectro UV/Vis da Rh-B em diferentes tempos de degradação, na presença do HDL-MgAl; (b) Ação do HDL estruturado (HDL-MgAl) na degradação do corante Rodamina B ([RhB], $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) na presença e ausência de radiação: ultravioleta (Lâmpada BLACK LIGHT BLUE 18W TL-D 18W/08 - Philips).



Fonte: Próprio autor.

Figura 10: Registro fotográfico da solução de Rh-B A) antes e B) após a fotodegradação por 120 min (sem filtração).



Fonte: Próprio autor.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) modificados com íons Zn^{2+} , especialmente aqueles com maior teor nominal de Zn^{2+} (Diferentes fases, conforme evidenciado por DRX), demonstraram eficiência significativamente superior na fotodegradação do corante Rodamina B (Rh-B) em comparação ao HDL não

modificado (MgAl-HDL). As figuras 11 - 13 ilustram essa superioridade para os materiais HDL-Zn 50% e HDL-Zn 90%, respectivamente.

Figura 11: (a) Espectro UV/Vis da Rh-B em diferentes tempos de degradação, na presença do HDL-Zn 10%; (b) Ação do HDL-Zn (10%) na degradação do corante Rodamina B ($[RhB]$, $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), na presença e ausência de radiação: ultravioleta (Lâmpada BLACK LIGHT BLUE 18W TL-D 18W/08 – Philips.)

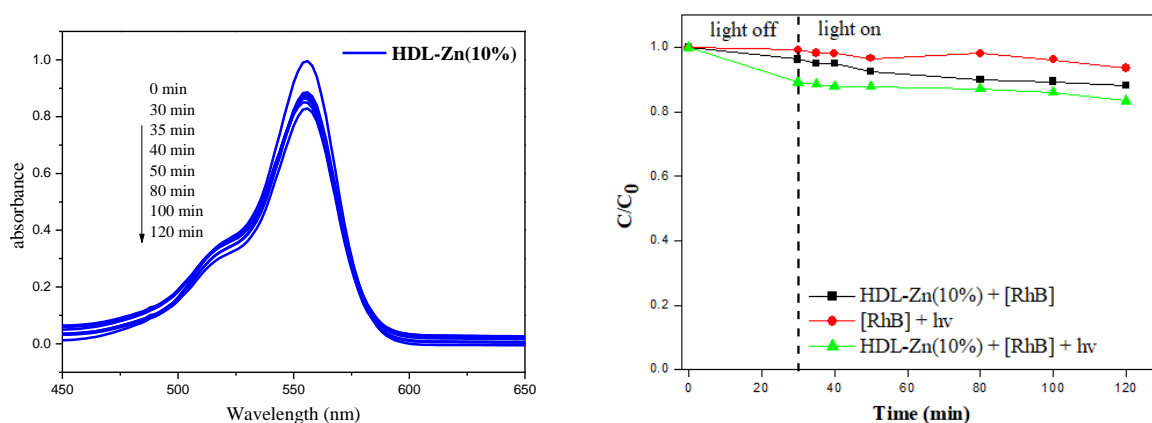
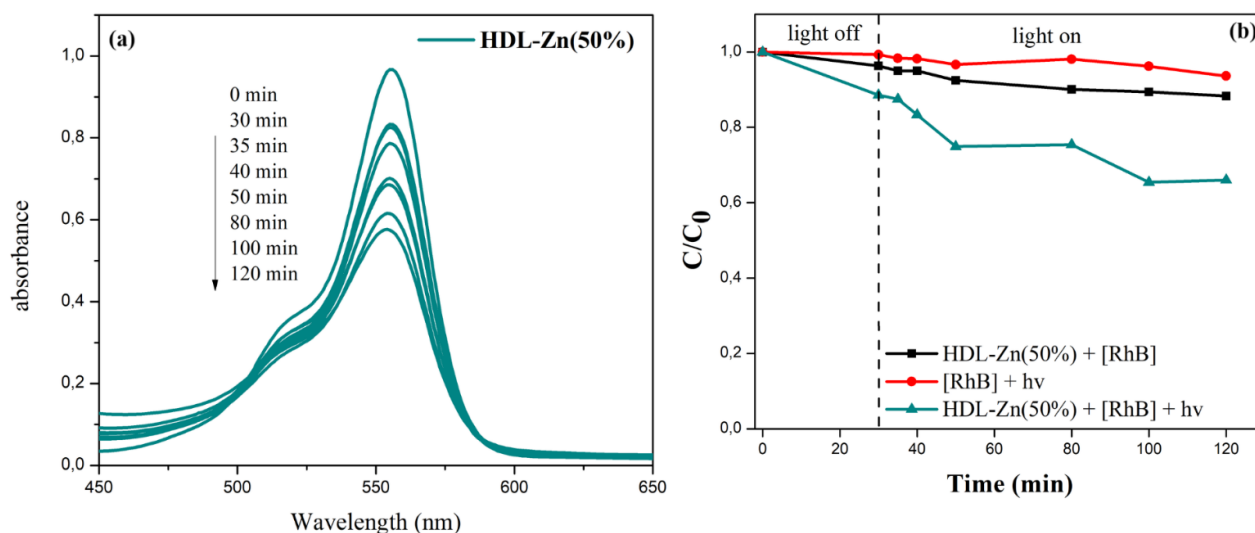
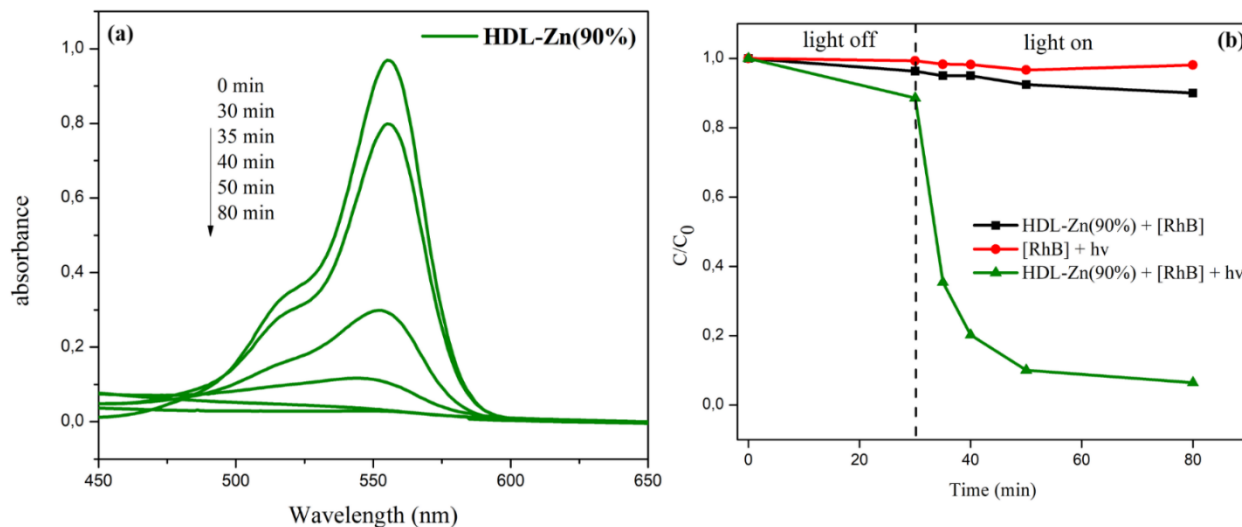


Figura 12: (a) Espectro UV/Vis da Rh-B em diferentes tempos de degradação, na presença do HDL-Zn 50%; (b) Ação do HDL-Zn (50%) na degradação do corante Rodamina B ($[RhB]$, $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), na presença e ausência de radiação: ultravioleta (Lâmpada BLACK LIGHT BLUE 18W TL-D 18W/08 - Philips).



Fonte: Próprio autor.

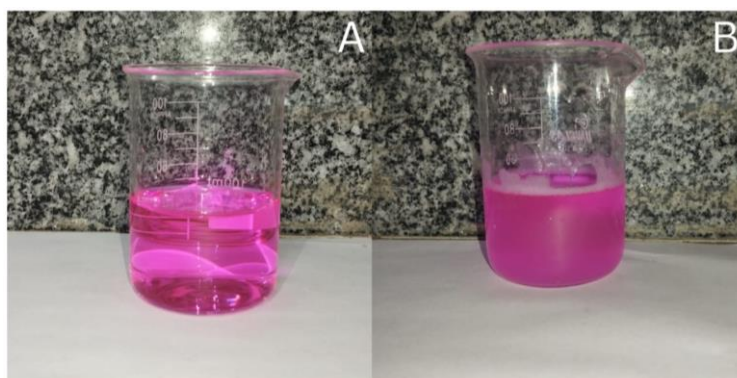
Figura13: a) Espectro UV/Vis da Rh-B em diferentes tempos de degradação, na presença do HDL-Zn 90%; (b) Ação do (HDL-Zn (90%)) na degradação do corante Rodamina B ([RhB], $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) na presença e ausência de radiação: ultravioleta (Lâmpada BLACK LIGHT BLUE 18W TL-D 18W/08 - Philips).



Fonte: Próprio autor.

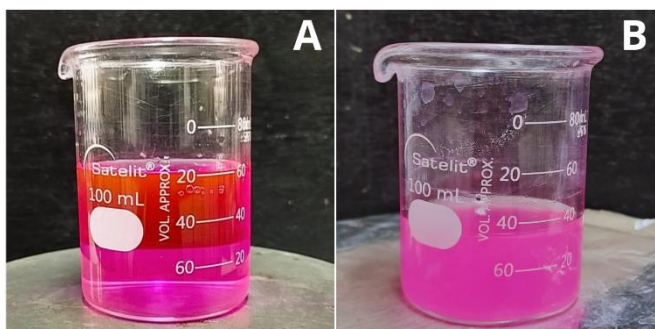
Embora a capacidade de adsorção dos materiais modificados tenha se mantido baixa, similar à do HDL-MgAl (cerca de 10% de remoção), a atividade fotocatalítica sob irradiação luminosa foi significativamente aumentada, alcançando valores de degradação entre 35% e 94%, respectivamente. As figuras 14 - 16 apresentam o registro fotográfico que corroboram esses resultados, enquanto a tabela 2 resume os dados quantitativos do desempenho fotocatalítico.

Figura 14: Registro fotográfico da solução de Rh-B A) antes e B) após a fotodegração por 120 min (sem filtração), com o fotocatalisador catalisador HDL-Zn 10%.



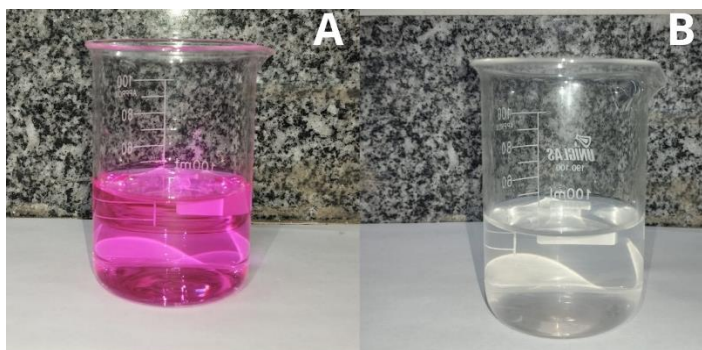
Fonte: Próprio autor.

Figura 15: Registro fotográfico da solução de Rh-B A) antes e B) após a fotodegradação por 120 min (sem filtração), com o fotocatalisador catalisador HDL-Zn 50%.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16: Registro fotográfico da solução de Rh-B A) antes e B) após a fotodegradação por 120 min (sem filtração), com o fotocatalisador catalisador HDL-Zn 90%.



Fonte: Próprio autor.

Até o presente momento, um óxido misto de magnésio, zinco e alumínio (Ox-Zn 10%) foi obtido a partir da calcinação do hidróxido duplo lamelar correspondente (HDL-Zn 10%). Os demais ainda serão preparados e testados. O Ox-Zn 10% foi caracterizado por FTIR e testado quanto a capacidade de fotodegradar a Rh-B. Como será apresentado, houve uma melhora acentuada na capacidade fotocatalítica em relação ao HDL-MgAl e ao material precursor HDL-Zn 10%. Esse fato pode ser atribuído à presença de óxido de zinco na estrutura do material, o qual promove uma redução no band gap, facilitando a absorção de luz visível [15].

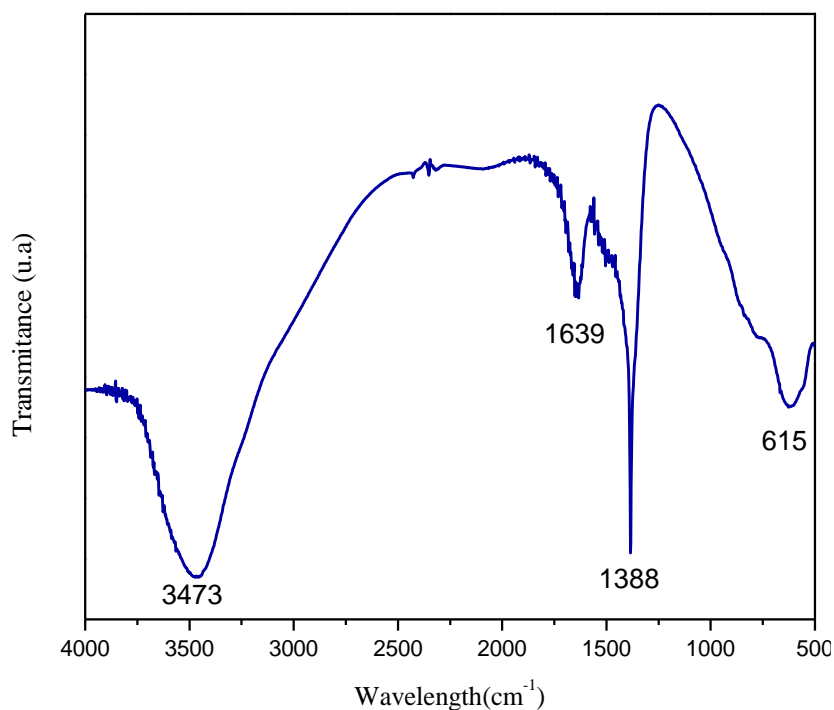
Na fig. 17 está apresentado o espectro vibracional da região do infravermelho do do Ox-Zn 10%. O espectro revelou a presença de bandas características de hidroxilas (3473 cm^{-1}), deformação angular da água (1639 cm^{-1}) e ligações metal-

oxigênio (615 cm^{-1}). A banda em 1388 cm^{-1} indica a presença de carbonatos, possivelmente devido à decomposição incompleta do precursor durante a calcinação.

A figura 18 apresenta a resposta catalítica, C/Co vs. Tempo, do Ox-Zn 10%, na ausência e presença da luz, quanto a degradação da Rh-B. Como observado, é nítido o efeito fotocatalítico do material, chegando a apresentar um rendimento de 88 % na redução do corante, em 120 min, resultado compatível com dados da literatura. Pela tendência do gráfico, observa-se que, em tempos maiores de tratamento, o resultado poderá ser ainda mais efetivo.

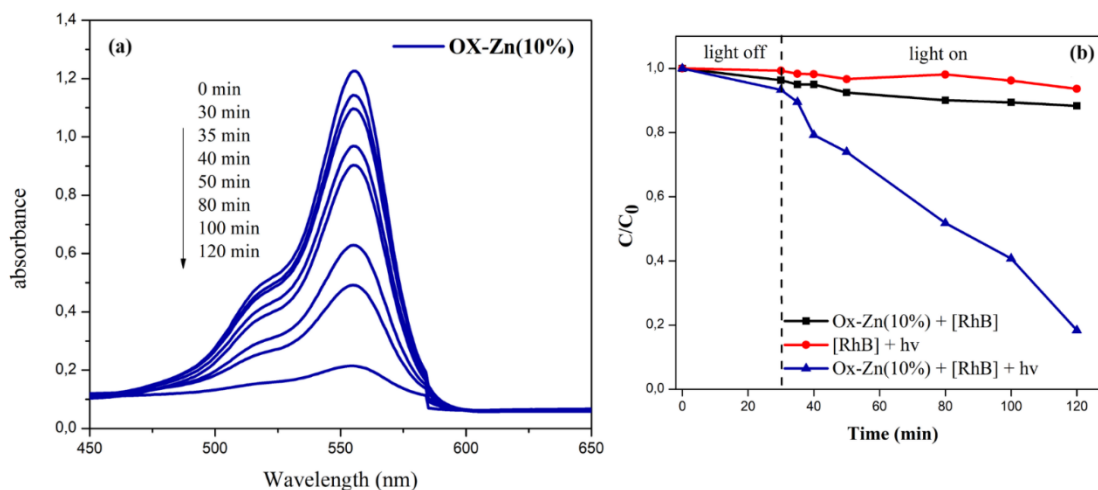
Na figura 19 está apresentado o registro fotográfico do tratamento realizado para esse material, mostrando a eficácia do tratamento fotocatalítico (amostra não filtrada).

Figura 17: Espectro vibracional na região do infravermelho para o Ox-Zn 10%



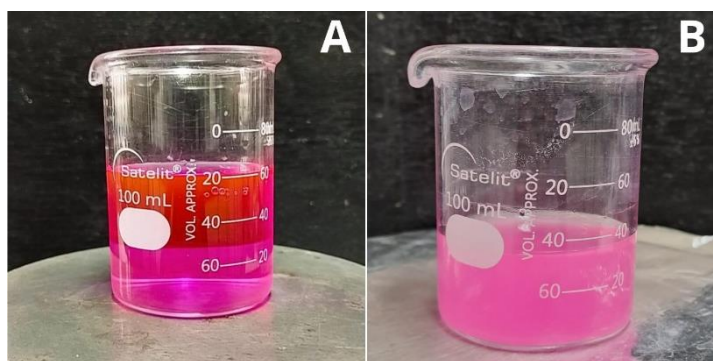
Fonte: Próprio autor.

Figura 18: (a) Espectro UV/Vis da Rh-B em diferentes tempos de degradação, na presença do Ox-Zn 10% e sob irradiação Uv; (b) Ação do óxido misto estruturado na degradação do corante Rodamina B ([RhB], $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) na presença e ausência de radiação: ultravioleta (Lâmpada BLACK LIGHT BLUE 18W TL-D 18W/08 - Philips).



Fonte: Próprio autor.

Figura 19: Registro fotográfico da solução de Rh-B A) antes e B) após a fotodegradação por 120 min (sem filtração), com o fotocatalisador catalisador Ox Zn 10%.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Desempenho fotocatalítico da degradação da Rodamina B com diferentes catalisadores. Condições: 50 mg do material para 50 mL da solução Rh-B $1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, tempo de 120 min, radiação ultravioleta (Lâmpada BLACK LIGHT BLUE 18W TL-D 18W/08 - Philips).

Material	Desempenho em 120 min (%)
HDL-MgAl	13
HDL-Zn 10%	17
HDL-Zn 50%	34
HDL-Zn 90%	94
Ox-Zn 10%	82

6. CONCLUSÃO

Em resumo, foram preparados e caracterizados por FTIR e DRX, hidróxidos duplos lamelares (HDL's) na proporção $M^{2+}:M^{3+}$ de 3:1, a saber: HDL-MgAl e os modificados com diferentes concentrações de zinco, HDL-Zn 10%, HDL-Zn 50% e HDL-Zn 90%. Em todas as sínteses a formação das estruturas da hidrotalcita foi confirmada pela análise de difração de raios X a partir dos picos de referência do material e pela natureza tipicamente cristalina, embora para os materiais com maior proporção do modificador tenham gerados fases extras. HDL-Zn 10% foi calcinado para a obtenção do óxido misto estruturado respectivo e caracterizado por FTIR.

Todos os materiais foram avaliados quanto o desempenho fotocatalítico para a degradação do corante rodamina B (Rh-B). Como já esperado, o HDL-MgAl não demonstrou uma boa atividade fotocatalítica, evidenciando que a dopagem do material com o zinco potencializa as atividades fotocatalíticas. Houve um aumento progressivo do desempenho fotocatalítico em função da modificação com Zn, conforme a ordem a seguir: HDL-MgAl (13% de fotodegradação) < HDL-Zn 10% (17% de fotodegradação) < HDL-Zn 50% (34%) e HDL-Zn 90% (94%).

O óxido misto Ox-Zn 10% apresentou transições vibracionais compatíveis com as esperadas e um desempenho fotocatalítico bastante superior ao HDL-MgAl e ao seu precursor, HDL-Zn 10%, chegando a 82% de fotodegradação em 120 minutos, mas com indicação de continuidade de processo, caso um tempo maior de tratamento fosse considerado.

Assim, os materiais preparados, notadamente os com maior percentagem de modificação com Zn, se mostraram promissores como fotocatalisadores para o tratamento deste corante têxtil, bem como o óxido misto obtido a partir da calcinação do HDL-Zn 10%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMA pelo apoio financeiro, a Central Analítica da Química, pelas análises de FTIR, e a CEMAT pelas análises de DRX dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. BOUMERIAME, Hanane et al. Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. **Journal of Energy Chemistry**, v. 64, p. 406-431, 2022.
2. JORGE, Alexandre MS et al. Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 55, p. 104125, 2023.
3. PRASAD, Cheera et al. An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 289, p. 111114, 2019.
4. KOBAYASHI, Yoji et al. Soft chemical conversion of layered double hydroxides to superparamagnetic spinel platelets. **Chemistry of materials**, v. 20, n. 6, p. 2374-2381, 2008.
5. KIM, Sanghoon et al. Enhanced photocatalytic ability of Cu, Co doped ZnAl based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 524, p. 43-52, 2017.
6. SAEED, Muhammad et al. Fotocatálise: Uma ferramenta eficaz para fotodegradação de corantes — Uma revisão. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 1, p. 293-311, 2022.
7. BOBDE, Prakash et al. Utilization of layered double hydroxides (LDHs) and their derivatives as photocatalysts for degradation of organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-19, 2021.
8. CHAGAS, Luciano H. et al. Comparação estrutural entre amostras de materiais do tipo hidrotalcita obtidos em diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, pág. 1112-1117,
9. CAVANI, F.; TRIFIRÒ, Ferruccio; VACCARI, A. J. C. T. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.
10. BUENO, Willie Alves. **Manual da Espectroscopia Vibracional**. McGraw-Hill, 1990.

11. STANIMIROVA, Tsveta; KIROV, Georgi. Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides. **Applied clay science**, v. 22, n. 6, p. 295-301,
12. GEVERS, B. R., RODUNER, E., & LABUSCHAGNÉ, F. J. W. J. (2022). Towards understanding photon absorption and emission in MgAl layered double hydroxide†. *Materials Advances*, 3(5), 962-977. doi:10.1039/D1MA00893E.
13. WANG, Shan-Li; WANG, Pai-Cheng. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 2-3, p. 131-138, 2007.
14. CANTRELL, David G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 183-190, 2005.
15. CASTRO, L.V., ORTÍZ-ISLAS, E., MANRÍQUEZ, M.E. *et al.* Photocatalytic Degradation of Mixed Dyes in Aqueous Phase by MgAlTi and ZnAlTi Mixed Oxides. *Top Catal* **64**, 97–111 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01345-5>