



**ADRIANA MANEIRA FRANÇA**

**MATERIAIS CONSTITUÍDOS POR Ni/Al-HDL  
MODIFICADOS COM PALÁDIO: TESTES CATALÍTICOS  
PARA OXIDAÇÃO DE RODAMINA B**

**LAVRAS-MG**

**2017**

**ADRIANA MANEIRA FRANÇA**

**MATERIAIS CONSTITUÍDOS POR Ni/Al-HDL MODIFICADOS COM  
PALÁDIO: TESTES CATALÍTICOS PARA OXIDAÇÃO DE RODAMINA B**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Jonas Leal Neto – Universidade Federal de Lavras

Orientador

Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto – Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio

Paranaíba

Coorientador

**Lavras, MG**

**2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

França, Adriana Maneira.

Materiais constituídos por Ni/Al-HDL modificados com paládio:  
testes catalíticos para oxidação de rodaminada b / Adriana Maneira

França. - 2017.

63 p. : il.

Orientador(a): Prof. Dr. Jonas Leal Neto.

Coorientador(a): Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. NiAl-HDL. 2. modificação com Pd. 3. Fotocatálise. I. Neto, Jonas Leal. II. Pinto, Frederico Garcia. III. Título.

**ADRIANA MANEIRA FRANÇA**

**MATERIAIS CONSTITUÍDOS POR Ni/Al-HDL MODIFICADOS COM  
PALÁDIO: TESTES CATALÍTICOS PARA OXIDAÇÃO DE RODAMINA B**

**MATERIALS CONSTITUTED BY PALADIUM-MODIFIED Ni/Al-LDH:  
CATALYTIC TESTS FOR RODAMINE B**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em: 02 de junho de 2017

Dr. Mário Cesar Gurreiro UFLA

Dr. Adilson Cândido da Silva UFOP

Professor Dr. Jonas Leal Neto

Orientador

Professor Dr. Frederico Garcia Pinto

Coorientador

LAVRAS-MG

2017

## DEDICATÓRIA

Eu dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me orientaram a seguir o melhor caminho, investiram em meus estudos e acreditaram na minha capacidade. Sem eles com certeza esta caminhada teria sido muito mais difícil.

## AGRADECIMENTO

Primeiramente gostaria de agradecer minha mãe e meus irmãos por toda a paciência e compreensão destes últimos meses e por sempre estarem ao meu lado me apoiando e dando suporte.

Agradeço imensamente ao meu orientador Jonas Leal Neto que mais uma vez me deu uma grande oportunidade de crescer e desenvolver um projeto sob sua orientação e principalmente pela compreensão e por todo apoio que me deu nesses últimos tempos.

Ao Rosembergue que acompanhou este trabalho de perto desde o início e me deu várias sugestões relevantes durante o experimento.

Aos professores Iara e Fabiano que participaram da banca de qualificação e deram muitas sugestões interessantes que enriqueceram bastante este trabalho, ao professor Mário Guerreiro que durante o mestrado me ajudou bastante passando um pouco do seu vasto conhecimento e ao Professor Adilson que se dispôs a participar da banca de defesa.

Aos amigos do mestrado: Will, Mozart, Furmiga, Aline, K-xumba, Ricardo, Marco, Elton e Larissa. Muitos já eram colegas da graduação e que durante o mestrado se tornaram grandes amigos, outros já eram *Brothers* e se tornaram mais próximos ainda, e alguns eu vim conhecer apenas no mestrado. Mas todos eles me acolhiam e davam suporte quando as coisas não iam da maneira que eu havia planejado e foram grandes companheiros de farra.

Ao CNPq pelos anos de bolsa, aos departamentos de química da UFMG e da UFV-Rio Paranaíba e ao professor Frederico Garcia Pinto pelas análises feitas.

Devo agradecer também aos amigos que fiz nos anos que morei em Lavras e aos amigos de Araxá em especial aos integrantes da República Manguaça, aos atuais e antigos moradores e às meninas da patota pelos muitos anos de amizade verdadeira.

E para finalizar, agradeço ao meu pai que infelizmente não está presente para ver esta conquista, mas que sempre estará em meu coração em forma de saudade e amor.

## RESUMO

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de aplicar o HDL como suporte catalítico e, também, como catalisador em reações de fotocatalise além de modifica-lo com paládio para melhorar a atividade catalítica do material. Após a modificação com Pd os materiais foram calcinados a diferentes temperaturas para comparar o efeito da calcinação sobre o HDL. Para caracterizar os materiais obtidos utilizou-se as técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica (TG), Redução à temperatura programada (TPR), espectroscopia de refletância difusa (DRS) e determinação da área superficial por B.E.T.. Após serem caracterizados tais materiais foram submetidos a testes fotocatalíticos, empregando a rodamina b como molécula modelo. Resultados indicam que o método de co-precipitação levou à formação da estrutura lamelar e que o tratamento térmico acima de 500°C provocou colapso da estrutura gerando óxidos mistos. Verificou-se que a adição de Pd influenciou na atividade fotocatalítica, na capacidade de redução e no valor de energia de *Band gap* do material precursor. O material submetido à redução apresentou maior atividade fotocatalítica que os demais, que, por sua vez, não apresentaram alta porcentagem de remoção de cor durante a reação fotocatalítica.

**Palavras chaves:** NiAl-HDL. Modificação com Pd. Fotocatálise

## ABSTRACT

In this work LDH-based materials have been modified by incorporation of Pd and they have also been studied as catalytic support and/or catalysts themselves. The materials have been calcinated at different temperatures and atmospheres. They have been characterized by X ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG), temperature-programmed reduction (TPR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and BET surface area. Rhodamine B have been applied as a model pollutant for the photocatalytic tests. Intercalated water, hydroxyl and carbonate anions losses have been observed for all LDH-based materials at temperature about 500°C. Pd-containing materials have presented lower band gap values and catalytic activity have increased to the composites which have been submitted to UV-light reduction or calcination process. Results indicate that the co-precipitation method led to the formation of the lamellar structure and that heat treatment above 500oC caused the structure to collapse generating mixed oxides. It was verified that the addition of Pd influenced the photocatalytic activity, the reduction capacity and the band gap energy value of the precursor material. The material submitted to the reduction showed higher photocatalytic activity than the others, which, in turn, did not present a high percentage of color removal during the photocatalytic reaction.

**Key words:** NiAl-LDH. Paladium-modified. Photocatalysis

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Hidróxidos duplos lamelares</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Ni/Al-HDL</b>	<b>20</b>
<b>2.3</b>	<b>Modificação com paládio</b>	<b>21</b>
<b>2.4</b>	<b>Estabilidade térmica</b>	<b>23</b>
<b>2.5</b>	<b>Fotocatálise</b>	<b>24</b>
<b>2.6</b>	<b>Rodamina B</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>28</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparo dos catalisadores</b>	<b>29</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Preparo do NiAl-HDL</b>	<b>29</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Reidratação do NiAl-CHDL</b>	<b>30</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Modificação com Pd</b>	<b>30</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Calcinação do material modificado</b>	<b>30</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Redução do material modificado</b>	<b>32</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterizações</b>	<b>30</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Difratometria de raios X (DRX)</b>	<b>31</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</b>	<b>31</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</b>	<b>32</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Redução à temperatura programada (TPR)</b>	<b>32</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Espectroscopia de refletância difusa (DRS)</b>	<b>34</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Determinação de área superficial por BET</b>	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Testes catalíticos</b>	<b>34</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Fotocatálise</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterizações</b>	<b>36</b>

<b>5.1.1</b>	<b>Difratometria de raio x</b>	<b>36</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b>	<b>43</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</b>	<b>46</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Redução à temperatura programada (TPR)</b>	<b>48</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Espectroscopia de refletância difusa (DRS)</b>	<b>50</b>
<b>5.1.6</b>	<b>Determinação da área superficial por BET</b>	<b>51</b>
<b>5.2</b>	<b>Testes catalíticos</b>	<b>53</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Testes fotocatalíticos</b>	<b>53</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Testes de adsorção</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>58</b>

## 1. INTRODUÇÃO:

As argilas aniônicas são minerais que se formam naturalmente, porém sua síntese em laboratório é simples e de baixo custo. Estes minerais receberam o nome de hidróxidos duplos lamelares (HDL) e vêm sendo estudados há mais de 100 anos. Embora a hidrotalcita seja o tipo de HDL mais citado, encontra-se na natureza argilas aniônicas de diferentes composições, tal como a tacovita ( $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]_x + [\text{A}_{n-x/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ), que também podem ser facilmente sintetizados e vêm sendo utilizadas em muitos estudos, incluindo reações catalíticas (CREPALDI; VALIM, 1998).

Nas décadas passadas as propriedades dos HDL foram encaixadas na produção de materiais designados para cumprir requisitos específicos para aplicações práticas em uma ampla variedade de campos, tal como aditivos em polímeros, materiais adsorventes, precursores para materiais funcionais, entre outros (EVANS; DUAN, 2006; FAN *et al.*, 2014).

Em particular, os HDL vêm sendo empregados na catálise heterogênea, tanto como precursor quanto como suporte catalítico para vários tipos de reações, incluindo transformações orgânicas e fotodegradação de rejeitos orgânicos. Porém o rápido aumento do uso de HDL em uma variedade de campos relacionados à catálise heterogênea garante uma extensa avaliação e discussão crítica do desenvolvimento recente (FAN *et al.*, 2014).

Além do seu uso como o próprio catalisador da reação, e como precursor catalítico, tanto o HDL quanto os óxidos mistos, formados pela sua calcinação, têm recebido grande atenção como suporte para catalisadores. Em particular, para suportar catalisadores metálicos, além das características das espécies dos metais ativos incluindo a carga do metal, o tamanho da partícula e a morfologia da sua superfície, a importância da natureza do suporte, tal como interação e sinergia metal-suporte vêm sendo destacados em catalisadores suportados em óxidos mistos (FAN *et al.*, 2014).

Estudos mostraram que o HDL do tipo hidrotalcita contendo metais nobres (tais como, platina e paládio) suportados em sua superfície, apresentam desempenho catalítico promissor para reações de hidrogenação, eletroquímica, fotocatalise, etc. (BHARDWAJ *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2014). Uma vez que compostos do tipo da hidrotalcita são precursores adequados para o preparo de partículas metálicas bem dispersas e termicamente estáveis como componentes ativos para catalisadores (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Falando um pouco sobre a fotocatalise, esta é uma reação que ocorre na zona de interface entre a solução e o semicondutor eletricamente excitado, provocando reações de

degradação, com geração dos radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), sem que ocorra a mudança na estrutura química do catalisador (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Para formar estes radicais hidroxila é necessário ter um semicondutor formado pela superposição de duas bandas de energia (banda de condução e banda de valência), este receberá um fóton de energia, da luz UV visível, maior ou igual à energia necessária para transferir um elétron da banda de valência para a banda de condução, atravessando uma região denominada *band-gap*.

Uma das vantagens em se utilizar metais nobres em reações de fotocatalise é a sua capacidade de diminuir o valor do band gap do semicondutor no qual ele se encontra suportado e, além disso, este tipo de metal sequestra o elétron excitado na banda de condução, fazendo com a recombinação eletrônica não seja muito rápida (DONG *et al.*, 2016). Quando o suporte catalítico é um HDL ou um óxido misto, obtido pela calcinação deste, têm-se metais ativos dispersos uniformemente na superfície do material, conferindo melhora na atividade catalítica do metal suportado (FAN *et al.*, 2014).

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO:**

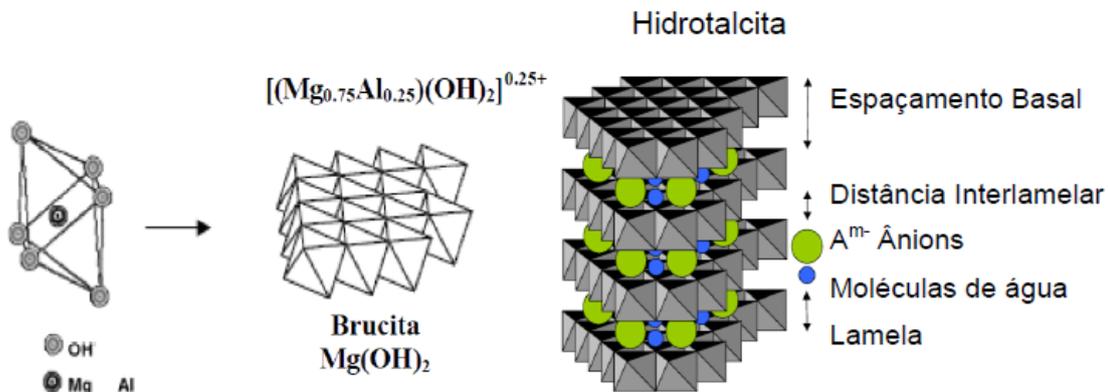
### **2.1.Hidróxidos Duplos Lamelares:**

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são também conhecidos como argilas aniônicas e possuem estrutura lamelar, tal como a hidrotalcita (um tipo de argila encontrada na natureza, formada por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e carbonato, em sua estrutura interlamelar). Desde o século XIX os minerais da família das argilas aniônicas são estudados, porém eles são relativamente raros. Sendo assim, Freitknecht (1933) começou a sintetizar HDL pelo método de precipitação de sais metálicos, dissolvidos em água, com adição de base. Norway, em 1942, apresentou a seguinte fórmula para a hidrotalcita  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , porém apenas em 1960 os estudos das argilas aniônicas começaram a ser aprofundados. (CREPALDI; VALIM, 1998)

A estrutura da hidrotalcita se assemelha à da brucita, que é formada por camadas neutras compostas por octaedros cujos vértices são constituídos por ânions hidroxilas e no centro estão presentes cátions de magnésio. Estes octaedros estão unidos por suas arestas formando lâminas infinitas, que estarão sobrepostas e unidas por ligação de hidrogênio. (GOH; LIM; DONG, 2008)

O que difere a hidrotalcita da brucita é que os cátions de magnésio presentes na estrutura das lâminas serão substituídos por cátions de alumínio gerando, então, lâminas positivamente carregadas, sendo assim, haverá necessidade de compensar as cargas entre as lâminas, para que não ocorra a repulsão entre elas. Tal compensação ocorre pela entrada de ânions entre as lamelas, estabelecendo a formação estrutural de lamelas empilhadas que se mantém por causa da interação eletrostática entre as lamelas e os ânions presentes na estrutura interlamelar. Na Figura 1 é ilustrado a diferença entre brucita e a hidrotalcita, descrita anteriormente (GOH; LIM; DONG, 2008).

Figura1 – Comparação da estrutura da brucita e da hidrotalcita.



Fonte: Crepaldi (1998) e Goh (2008)

Os ânions presentes entre as lamelas se encontram de forma quase que totalmente desordenada, comparada à organização das camadas positivas, uma vez que esses se movem livremente via formação e quebra de ligações com as lamelas. (GOH; LIM; DONG, 2008). As hidroxilas presentes nas lamelas as quais estão voltadas para a região interlamelar podem fazer ligação de hidrogênio com as moléculas de água e os ânions presentes nessa região (FAN *et al.*, 2014).

Embora a hidrotalcita ainda seja muito usada como referência estrutural para as argilas aniônicas, um grande número de HDL, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, vem sendo sintetizados e estudados. No Quadro 1 estão representadas algumas combinações catiônicas capazes de formar HDL (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os hidróxidos duplos lamelares são representados pela fórmula geral:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/m} \cdot nH_2O$ ; onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são os cátions envolvidos e A é um ânion de carga  $n^-$ . (BOTAN *et al.*, 2011) Uma série de metais pode fazer parte da lamela, porém uma correta combinação entre os cátions divalente e trivalente é necessária. Tipicamente os metais podem ser:  $M^{+2} = Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ , e  $M^{3+} = Al, Cr, Fe, Sc, Ga, Y, In, Ce$ , além de algumas exceções como  $M^+ = Li$  e  $M^{4+} = Zr, Pd, Sn$ . No Quadro 1, mostrado abaixo, é possível ver algumas combinações de cátions capazes de formar um HDL. Além disso, uma ampla gama de ânions ( $A^{n-}$ ) pode ser intercalada, tais como  $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, Si_2O_5^{2-}, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, AsO_4^{3-}, SeO_4^{2-}, BrO_4^-, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, Fe(CN)_6^{2-}, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, C_{12}H_{25}COO^-, C_6H_5SO_3^-,$  ânions poliméricos, *etc.* (CÓRDOVA *et al.*, 2009) Estes ânions ( $A^{n-}$ ) e as moléculas de água interlamelares podem ser

trocados por outros ânions, o que, em teoria, faz do HDL bons trocadores aniônicos. (SILVA, *et al.*, [S.d.]) Geralmente esses compostos têm preferência por ânions multivalentes. Por exemplo, o carbonato é preferencialmente adsorvido por apresentar maior capacidade de estabilização lamelar e não é substituído facilmente por outros ânions. Para ânions inorgânicos comuns, a seletividade do HDL decresce na seguinte ordem:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . (TOLEDO *et al.*, 2013; SANTOS; CORRÊA, [S.d.]).

Quadro 1 – Combinação de cátions trivalentes com divalentes que produziram HDL.

Divalentes	Cátions Trivalentes								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	X	X	X				X		
Ni	X	X	X	X		X			
Zn	X		X						
Cu	X		X						
Co	X			X					X
Mn	X				X			X	
Fe	X								
Ca	X	X							
Li**	X								

\*\*monovalente      \* tetravalente

Fonte: Crepaldi (1998)

Na ocorrência dos HDL na natureza e na maioria dos sintéticos, a fração molar de  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  se encontra entre 2 e 4. Aqueles sólidos que contêm altas concentrações de cátions trivalentes têm suas estruturas desestabilizadas devido às forças de repulsão que esses cátions proporcionam entre eles. Por outro lado, a alta fração molar de  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  (acima de 4) requer baixa quantidade de espécies iônicas bem dispersas entre as lamelas, para balancear a carga positiva e isso pode levar ao colapso na estrutura. (RIVES, 2002)

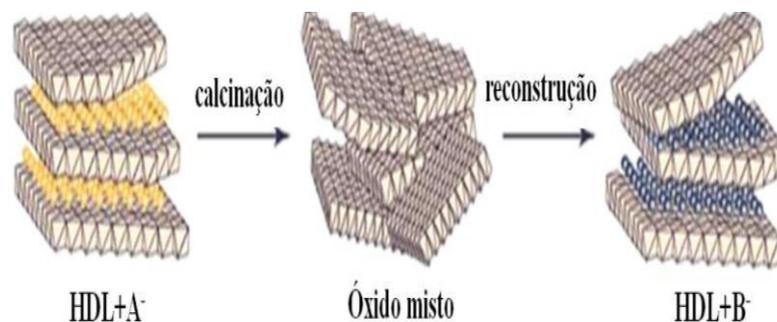
Além de bons trocadores iônicos, como já foi falado, os HDL possuem outras propriedades peculiares que têm despertado grande interesse nas últimas décadas, tais como, as características ácido-base, boa dispersão e efeito memória. Pois estas propriedades permitem que os HDL sejam aplicados em vários campos diferentes.

Propriedades ácido-base: os HDL, no geral, apresentam propriedades básicas devido aos grupos hidroxila presentes em sua superfície, tal basicidade depende da composição das lamelas (natureza e fração molar dos cátions metálicos) que podem ser moduladas em uma dada variação pela substituição de alguns cátions por outros com maior acidez. Já a basicidade dos carbonatos intercalados está relacionada à eletronegatividade dos cátions presentes nas lamelas. Os óxidos mistos obtidos da decomposição térmica exibem maior basicidade que o material precursor, provavelmente isso seja por causa da existência de sítios básicos de óxidos fortes. A intercalação destes materiais com diferentes íons pode dar origem ao desenvolvimento de sítios ácidos, levando a um sistema com propriedades ácido-base (RIVES, 2002).

Boa dispersão: este tipo de material possibilita preparar uma mistura homogênea com boa dispersão de todos os elementos presentes nas lamelas e entre elas, permitindo a síntese de sólidos com propriedades adaptadas (RIVES, 2002). Isso faz dos HDL materiais promissores para suporte catalítico, pois uma das funções básicas de um suporte catalítico é dispersar eficientemente a fase ativa (ZHANG *et al.*, 2013).

Efeito memória: consiste na habilidade de retornar para a sua estrutura lamelar quando estão na forma de óxidos mistos, e são colocados em contato com uma solução contendo ânions capazes de preencher a região interlamelar. Estes óxidos mistos são obtidos pela calcinação do HDL a uma temperatura não muito alta (abaixo de 500°C) (RIVES, 2002). Na Figura 2 está ilustrado como acontece o efeito memória no HDL.

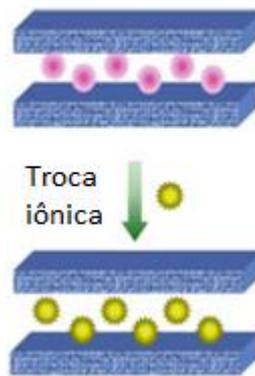
Figura 2 – Representação do efeito memória



Fonte: (TICHIT, D. COQ, B. 2003)

Capacidade de troca iônica: esta é outra propriedade que faz do HDL um material muito interessante. A estrutura lamelar dos HDL é baseada no empilhamento de camadas positivas, aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática, torna altamente favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é largamente utilizada na preparação de novos HDL, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado (CREPALDI; VALIM, 1998).

Figura 3 – Representação de troca iônica



Fonte: adaptado de TICHIT, D. 2003

Além de todas essas propriedades descritas acima, a sua elevada área superficial, porosidade e composição harmoniosa, faz com que os HDL sejam apresentados como nanocompósitos para serem aplicados como estabilizadores e aditivos em materiais poliméricos, materiais transportadores de remédios, adsorventes em tratamento de águas residuais, precursores moleculares em materiais funcionais quimicamente adaptados e matriz em compostos híbridos podem ser usados também como catalisadores ou suporte catalítico, em reações de catálise heterogênea, fotocatalise, fotoquímica, etc. (DAS *et al.*, 2006; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, 2012)

No campo da catálise heterogênea, os HDL vêm sendo largamente empregados como catalisadores efetivos, precursores catalíticos, e suportes catalíticos, para várias reações incluindo transformações orgânicas, fotodegradação de poluentes orgânicos e a total decomposição de compostos orgânicos voláteis. Uma variedade de tipos de catalisadores à base de HDL pode ser obtida por diferentes vias sintéticas tal como catalisadores de sólidos básicos, eletro-catalisador ou foto-catalisador, catalisador intercalado, etc. (FAN *et al.*, 2014b).

Catalisadores heterogêneos a base de HDL podem ser sintetizados por diversas rotas, tal como:

- A calcinação, gerando óxidos mistos, que podem ser reduzidos, produzindo catalisadores de metais suportados, ou então estes óxidos mistos podem ser reidratados levando à formação de catalisadores de sólido básico;
- A intercalação, podendo formar materiais cujos catalisadores estão intercalados nas lamelas HDL;
- A montagem, que gera HDL suportado em outros materiais tal como nanotubos de carbono;
- A delaminação, que gera lamelas independentes umas das outras, podendo suportar por imobilização ânions cataliticamente ativos, gerando novos nanocatalisadores;
- A distribuição uniforme, que pode gerar eletro-foto-catalisadores.

Na Figura 4 estão representadas as rotas sintéticas descritas previamente, que vem sendo utilizadas para produzir catalisadores heterogêneos a base de HDL:

Figura 4 – Resumo das diferentes rotas sintéticas para preparo de catalisadores heterogêneos à base de HDL



Fonte: adaptado de (FAN, 2014)

Além de seu uso como o próprio catalisador da reação, e/ou como precursor do catalisador, os HDL e seus óxidos mistos, têm recebido muita atenção como suportes catalíticos (FAN *et al.*, 2014). E a utilização de HDL como suporte catalítico para metais nanocristalinos, tem como principal vantagem a prevenção de sinterização e agregação de nanopartículas metálicas por meio de um efeito de confinamento externo das lamelas do HDL, além de poder promover sítios base que estabelecem um efeito sinérgico com o metal suportado, melhorando o comportamento catalítico (LI *et al.*, 2015).

Comparado aos métodos tradicionais de síntese de catalisadores de metais suportados, o uso do HDL como precursor apresenta três grandes vantagens:

(i) distribuição uniforme dos cátions metálicos ativos sem segregação dos cátions nas lamelas, conferindo alta homogeneidade nos HDL precursores, que melhora a atividade catalítica do o metal de transição, suportado em HDL, como catalisador. No entanto, isso facilita a formação

de espécies metálicas altamente dispersas e estáveis após a calcinação e conseqüentemente a redução. (FAN *et al.*, 2014)

(ii) forte interação entre os óxidos metálicos, formados concomitantemente durante a calcinação do HDL precursor, e o metal nano particulado, pode prevenir a sinterização ou agregação do metal nano particulado durante a reação. (FAN *et al.*, 2014)

(iii) o tamanho da partícula e a morfologia específica do metal nano particulado podem ser controlados pela natureza superficial do HDL e óxidos mistos, e/ou pelo efeito de confinamento do catalisador precursor entre as lamelas do HDL. (FAN *et al.*, 2014)

## 2.2. Ni/Al-HDL:

Na literatura encontra-se vários trabalhos utilizando catalisadores heterogêneos de HDL formados por níquel (metal divalente) e alumínio (metal trivalente), de forma suportada ou não-suportada, sendo aplicados em diversas reações, como a polimerização do ânion 4-vinilbenzenosulfonato que ocorre entre as lamelas do composto (WANG; ZHENG; LI, 2010); a oxidação seletiva de álcool benzil, utilizando catalisador de Ni/Al-HDL e Au, suportados em grafeno (KHODAM; REZVANI; AMANI-GHADIM, 2015); como precursor do catalisador da reação; recarga de bateria de NiZn em eletrólitos alcalinos aquosos (MIAO *et al.*, 2015), etc.

O Ni/Al-HDL pode se formar naturalmente em solos onde existe alta concentração de Ni, Al disponível e o pH do meio está elevado. Nestas condições, a formação de Ni/Al –HDL será termodinamicamente favorecida em detrimento da disponibilidade de formação de hidróxidos de Ni e Al. (REGELINK; TEMMINGHOFF, 2011)

Naturalmente, a ocorrência das argilas aniônicas se dá de duas formas: romboédrica e hexagonal. As argilas com a composição de Ni-Al apresentam forma hexagonal quando possuem o  $\text{CO}_3^{2-}$  como ânion interlamelar, e recebem o nome de *Tacovita* (KHAN; O'HARE, 2002). Compostos semelhantes à *Tacovita* possuem a seguinte fórmula geral  $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]_x[\text{A}_{n-x/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , podendo ter entre as lamelas catiônicas e, ânions do tipo  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc. e moléculas de água em sua região interlamelar. Os esforços de pesquisa têm sido focados na avaliação do potencial de utilização destes sistemas em camadas como catalisadores, principalmente após o tratamento térmico (CREPALDI; VALIM, 1998).

Tipicamente, a decomposição térmica destes materiais leva à formação final de um óxido misto disperso de  $\text{Ni}^{2+}(\text{Al}^{3+})\text{O}$  (GABROVSKA *et al.*, 2013).

Tal óxido representa um catalisador promissor devido à notáveis propriedades como a alta estabilidade da partícula contra a sinterização sob condições extremas, a sua alta área superficial, e a boa dispersão de ambos os íons ( $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) após a calcinação, mesmo com a alta taxa de  $\text{Ni}^{2+}$ . Após a calcinação os íons de  $\text{Al}^{3+}$  ficam dispersos em cima e entre a superfície de NiO, formando outra fase, tal como a alumina, sendo assim a superfície de NiO fica completamente modificada (CHAKRABORTY *et al.*, 2014; CLAUSE, 1992).

Trabalhos que utilizam metais nobres a fim de melhorar a atividade catalítica de seus materiais, porém, os principais problemas em se utilizar metais nobres são a disponibilidade limitada e o alto custo, sendo assim, os metais nobres são pouco utilizados, a não ser em casos onde a quantidade de metais nobres seja bem menor que a quantidade dos outros metais presentes na estrutura, tal como o Ni. Estudos afirmam que o Ni tem uma atividade comparável aos catalisadores de metal nobre, e que a quantidade de carga mais elevada de Ni é viável em termos de custo do catalisador, a fim de aumentar a atividade por volume do catalisador. No entanto, ele é inferior a metais nobres sobre a resistência à deposição de carbono e de oxidação do catalisador, e a capacidade de ativação do catalisador (LI; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

### **2.3. Modificação com Pd:**

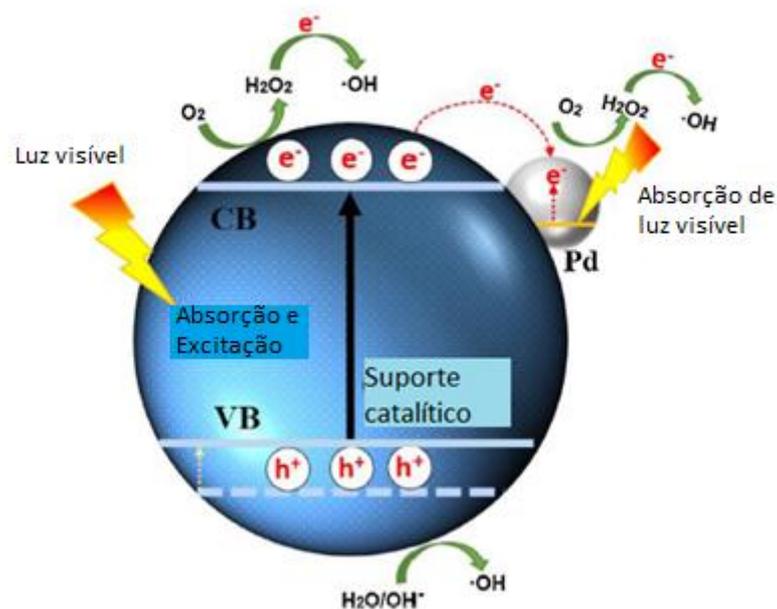
Muitos trabalhos utilizam metais nobres a fim de melhorar a atividade catalítica de seus materiais, porém, os principais problemas em se utilizar metais nobres são a disponibilidade limitada e o alto custo, sendo assim, os metais nobres são pouco utilizados, a não ser em casos onde a quantidade de metais nobres seja bem menor que a quantidade dos outros metais presentes na estrutura, tal como o Ni. Estudos mostram que o Ni tem uma atividade comparável aos catalisadores de metal nobre, e que o teor mais elevado de Ni é viável em termos de custo do catalisador, a fim de aumentar a atividade específica do catalisador. No entanto, ele é inferior a metais nobres sobre a resistência à deposição de carbono, de oxidação do metal, e a capacidade de ativação do catalisador (LI; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

Nanopartículas de Pd suportadas vêm se mostrando efetivas em diversas aplicações, tal como: processamento de energia, oxidação aeróbica, hidrogenação, acoplamento carbono-

carbono e reações de redução do oxigênio, tão bem como em catálises em meio ambiental (HE *et al.*, 2015).

A grande vantagem da utilização de metais nobres dopados em semicondutores, para reações de fotocatalise, é que este tipo de metal é capaz de diminuir o *band gap* do catalisador, possibilitando o semiconductor de absorver na região do visível para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução, estes elétrons podem ser sequestrados pelo metal nobre suportado, diminuindo recombinação eletrônica dos elétrons excitados. Ao mesmo tempo, o metal nobre é capaz de interagir diretamente com o meio reacional, doando aquele elétron que foi sequestrado (DONG *et al.*, 2016).

Figura 5 – Esquema representativo, da atuação do paládio na fotocatalise



Fonte: adaptado de Dong (2016)

No geral, catalisadores suportados com Pd apresentam-se mais vantajosos sobre catalisadores homogêneos, em reação de fase líquida, pois são de fácil remoção do meio reacional e possuem boa reciclabilidade (FAN *et al.*, 2014).

A maior parte dos trabalhos que realizam transformações catalisadas por Pd utilizam-no em bases orgânicas ou inorgânicas (BHARDWAJ *et al.*, 2015). Além disso, estudos mostraram que o HDL do tipo hidrotalcita contendo metais nobres (tais como, platina e

paládio) suportados em sua superfície, apresentam desempenho catalítico promissor. (CHEN *et al.*, 2014; BHARDWAJ *et al.*, 2015) Uma vez que compostos do tipo da hidrotalcita são precursores adequados para o preparo de partículas metálicas bem dispersas e termicamente estáveis como componentes ativos para catalisadores. (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991)

Para produzir um catalisador com metais suportados deve-se levar em consideração as características das espécies de metais ativos, incluindo a carga do metal, o tamanho das suas partículas, a morfologia da superfície do metal, a importância da natureza do suporte (suas características, tal como, estrutura e propriedade ácido-base) a interação metal-suporte e metal- sinergia de apoio (FAN *et al.*, 2014). E o uso do Mg/Al-HDL como suporte catalítico, além de estabilizar as nanopartículas de Pd e apresentar maior reciclabilidade do catalisador, ele promove a densidade eletrônica adequada das espécies de Pd<sup>0</sup> ancoradas (CHOUDARY *et al.*, 2002).

#### **2.4. Estabilidade Térmica:**

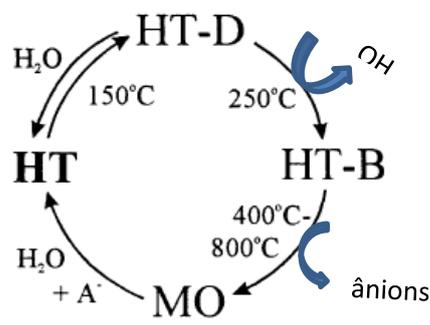
Desde a década passada tem surgido um grande interesse na decomposição térmica de compostos similares à hidrotalcita pela larga aplicabilidade dos produtos resultante da decomposição como catalisador, suporte catalítico e, também, como precursores, trocadores de íons, adsorventes e precursores para preparar novas formas aniônicas e estruturar lamelares. (STANIMIROVA, T.S. *et al.*, 2004)

A decomposição térmica de uma hidrotalcita é uma sequência complexa de desidratação, desidroxilação e descarboxilação, levando à formação de uma série de metáfases. (STANIMIROVA, T.S. *et al.*, 2004)

Na Figura 6 está demonstrado o ciclo de transformações pela qual a hidrotalcita passa quando exposta à temperaturas elevadas, onde HT é a hidrotalcita de composição química  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot (1-3x/2)H_2O$ , que quando exposta a temperaturas acima de 150°C perde as moléculas de água presentes na região interlamelar, chegando à metáfase HT-D, em que o grupo carbonato preserva sua orientação e exerce o papel de sustentação das lamelas na hidrotalcita desidratada. (STANIMIROVA, TS *et al.*, 1999)

A metafase HT-B denota uma fase em que a hidrotalcita perde hidroxilas presentes nas lamelas, restando apenas carbonatos na região interlamelar. E quando a temperatura passa de 400°C ocorre a perda da carboxila e a formação de óxidos mistos de Mg e Al, que quando aquecidos à temperaturas acima de 850°C se decompõem em periclásio e espinélio (minerais de MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (STANIMIROVA, TS *et al.*, 1999).

**Figura 6:** Representação da relação entre a hidrotalcita e suas metáfases.



Fonte: adaptado de Stanimirova, 2004

## 2.5. Fotocatálise:

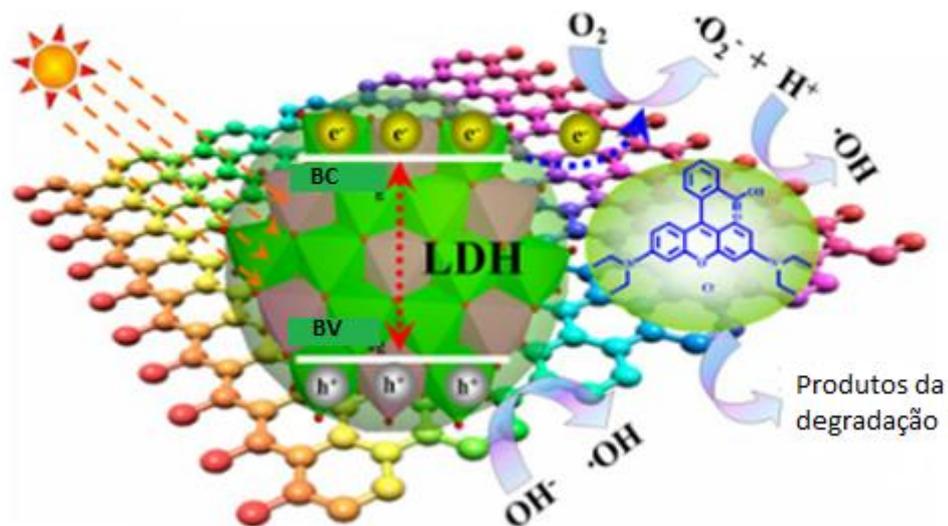
Este é um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA) que é caracterizado por um processo limpo de oxidação na fase aquosa e baseado na formação do radical hidroxila, agentes altamente oxidantes que atacam agressivamente na forma de reação rápida e indiscriminada promovendo a mineralização de um grande número de compostos xenobióticos (substância estranhas ao nosso organismo) e micropoluentes, tais como, corantes, pesticidas e organo-persistentes (PRADO, 2006).

Dentre as técnicas de tratamento por POA disponíveis, a fotocatálise é considerada bastante promissora, já que faz uso de materiais baratos e com elevada eficiência, e tem como princípio a ativação de um catalisador metálico, semiconductor, por irradiação UV (PAULA; OLIVEIRA; SARON, 2014). E, além disso, pode-se utilizar a luz solar, sendo esta uma boa alternativa do ponto de vista econômico para fornecer energia ao processo, quando comparada com o emprego de outras fontes artificiais, como a radiação UV artificial.

Na zona de interface entre a solução e o semiconductor eletricamente excitado ocorrem as reações de degradação, com geração dos radicais hidroxila ( $\bullet$ OH), sem que ocorra a

mudança na estrutura química do catalisador (OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013). Para formar estes radicais hidroxila é necessário ter um semiconductor, o qual é formado pela superposição de duas bandas de energia (banda de condução e banda de valência), este receberá um fóton de energia, da luz UV visível, maior ou igual à energia necessária para transferir um elétron da banda de valência para a banda de condução, atravessando uma região denominada *band-gap*. Sendo assim, a banda de valência ficará com uma vacância capaz de oxidar moléculas de água, enquanto a banda de condução consegue doar o elétron excitado para moléculas de oxigênio (ambas adsorvidas na superfície do catalisador) antes que ocorra a recombinação do elétron excitado. Este processo é capaz de gerar radicais altamente reativos, tais como os radicais hidroxila, hidropiroxila e peróxidos (MARONEZE *et al.*, 2014). O esquema abaixo ilustra o processo descrito acima:

Figura 7 – Esquema representativo da reação fotocatalítica de degradação da rodamina B, ocorrida na superfície de um HDL.



Fonte: adaptado de FAN, 2014.

O processo de geração de radicais via fotocatalise, previamente descritos e ilustrados, podem ser representados pelas seguintes equações (NOGUEIRA; JARDIM,1998):



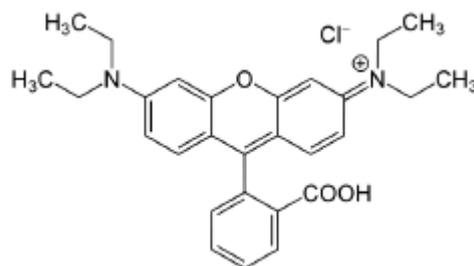


## 2.6. Rodamina b

A natureza onipresente perigosa dos corantes contidos em águas residuais leva os pesquisadores a buscar métodos eficientes de converter corantes altamente tóxicos em produtos inofensivos. Um método que há décadas vem sendo pesquisado para resolver este problema é a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos sob irradiação UV ou visível, e muitos destes estudos utilizam a rodamina b como molécula modelo das reações fotocatalíticas. (QU, et. al. 1998)

Rodamina b é um nome genérico para uma família de corantes orgânicos chamados fluoronas cuja fórmula molecular é  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  e peso molecular de 479,02 g/mol e a estrutura molecular está representada abaixo (YOSHIHIRO, 1994).

Figura 8 – Representação molecular da rodamina b



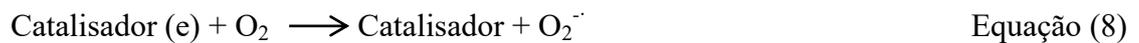
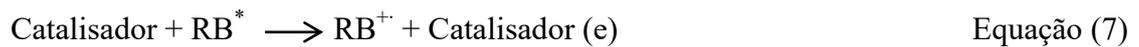
Fonte: (SILVA, 2015)

Esta molécula é famosa por sua boa estabilidade como material de corante laser e por possuir alta sensibilidade a solventes ambientais devido ao número de formas moleculares, tais como catiônica e lactônica. (YOSHIMIRO, 1994; QU, et. al. 1997)

As Rodaminas são classificadas como fluoronas, que podem ser aplicadas como corante laser em meio amplificador e são oferecidas como corantes traçantes para determinação de vazão e direção de fluxos d'água. Os corantes laser fluorescem e podem ser

medidos facilmente com o instrumento chamado fluorímetro. Os corantes desse tipo, também, são usados extensivamente em aplicações biotecnológicas (YOSHIHIRO, 1994).

A rodamina b é capaz de reagir diretamente com o semicondutor doando elétrons para ele, e assumindo uma forma catiônica ( $RB^+$ ) que é um intermediário do processo de fotodescoloração do corante, quando submetidos à radiação ultravioleta e visível. As equações abaixo representam este tipo de reação:



Ou



Ou



A Equação 9 só ocorre quando se borbulha oxigênio na reação, e se o catalisador utilizado na reação tiver grande potencial catalítico, a equação 7 e 8 ocorrerá bem mais rápido que a equação 9. Já as Equações 10 e 11 necessitam de moléculas de oxigênio dissolvidas na solução aquosa de rodamina b, para que a recombinação do elétron não seja muito rápida (QU et. al. 1997).

### **3. OBJETIVOS:**

#### **3.1. Objetivo geral:**

Sintetizar e caracterizar materiais à base de hidróxido duplo lamelar composto por Ni e Al modificado com paládio, avaliar sua eficiência em reação fotocatalítica e estudar o efeito da variação da temperatura de calcinação nos materiais.

#### **3.2. Objetivos específicos:**

- (i) Sintetizar hidróxidos duplos lamelares a base de Ni e Al, pelo método de coprecipitação destes metais com carbonato de sódio.
- (ii) Modificar a estrutura do HDL com adição de paládio, dispersando o HDL calcinado em solução aquosa contendo cloreto de paládio.
- (iii) Obter, a partir da calcinação do material modificado, óxidos mistos de Ni e Al e de Pd.
- (iv) Comparar as alterações físicas no material modificado e nos calcinados, utilizando diferentes técnicas, tais como DRX, FTIR, TG, DRS, TPR, MEV.
- (v) Testar a atividade catalítica do material em reação de oxidação do corante orgânico Rodamina b, pelo método de fotocatalise.

## 4. METODOLOGIA:

### 4.1. Preparo dos catalisadores:

Durante a execução deste trabalho foram preparados 7 materiais, utilizando como base HDL de NiAl na razão 3:1, respectivamente, modificado pela adição de paládio e por diversos tratamentos ao qual este material foi exposto e que estão descritos na tabela abaixo.

**Tabela 1:** descrição dos materiais obtidos durante o trabalho

<b>Material</b>	<b>Composição</b>	<b>Tratamento exposto</b>
NiAl – HDL	3:1 Ni/Al – HDL	Nenhum
CHDL	3:1 Ni/Al – CHDL	Calcinação 500°C
RHDL	3:1 Ni/Al – HDL	Reidratação com água
Pd – HDL	1% Pd + 3:1 Ni/Al – HDL	Adição de Pd no NiAl-CHDL
Pd – UV	1% Pd + 3:1 Ni/Al – HDL	Redução com radiação UV
600 – Pd – CHDL	1% Pd + 3:1 Ni/Al – CHDL	Calcinação 600°C
700 – Pd – CHDL	1% Pd + 3:1 Ni/Al – CHDL	Calcinação 700°C
800 – Pd – CHDL	1% Pd + 3:1 Ni/Al – CHDL	Calcinação 800°C

#### 4.1.1. Preparo do Ni/Al- HDL e NiAl-CHDL:

Os materiais foram sintetizados pelo método de co-precipitação de Ni e Al, por adição lenta de NaOH (2mol/L), numa solução aquosa (50mL) de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), com fração molar de 3:1 para o Ni e o Al, expostos à temperatura constante de 80°C e pH= 8, sob agitação. O precipitado obtido passou por processo de secagem à 80°C por 24 horas, o sólido seco foi chamado de NiAl-HDL.

O NiAl-HDL foi submetido a calcinação à 500°C por 2 horas, com rampa de 10°C/min, sob atmosfera de ar sintético, formando o NiAl- CHDL.

#### 4.1.2. Reidratação do Ni/Al-CHDL:

Para podermos comparar o material antes e depois da adição de paládio é preciso que a amostra de NiAl-HDL puro tenha passado pelos mesmos processos que a amostra contendo

paládio. Por isso o material CHDL foi disperso água destilada e mantido sob agitação a 80°C até que toda a água evaporasse. Este material recebeu o nome de RHDL.

#### **4.1.3. Modificação do Ni/Al- HDL com Pd:**

A adição de paládio na estrutura ocorreu pela dispersão do CHDL numa solução aquosa de tetracloropaldato(II) de potássio ( $K_2(PdCl_4)$ ) aquecida à 80°C. Após a dispersão a solução voltou a ser agitada à temperatura constante de 80°C até secar toda a água restando apenas o produto Pd – HDL.

#### **4.1.4. Calcinação do material modificado:**

Parte do material modificado com Pd passou por calcinação sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo na temperatura máxima de 600°C, 700°C e 800°C, tais materiais receberam o nome de 600 – Pd – CHDL, 700 – Pd – CHDL e 800 – Pd – CHDL respectivamente.

#### **4.1.5. Redução do material modificado:**

A fim de reduzir o paládio presente na amostra, submeteu-se 0,6g do material Pd – HDL, disperso em 6mL de água destilada, a exposição de radiação UV durante 24h. Depois o material foi colocado em uma estufa a 60°C durante 24h. Este novo material recebeu o nome de Pd – UV (JIANG *et al.*, 2016).

### **4.2. Caracterização:**

#### **4.2.1. Difratomia de raios X (DRX):**

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais catalíticos, pois ela além de ser capaz de ajudar na identificação dos compostos presentes na mostra, esta, também ajuda na identificação da forma cristalina e do tamanho do cristalito. Aqui no nosso trabalho ela também foi muito importante para conhecermos a distância interlamelar dos HDL obtidos.

Utilizando esta técnica conseguimos calcular a distância entre as lamelas do HDL, antes e depois da modificação com paládio, utilizando a equação de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{Equação 12}$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda de raio X utilizado na análise, o valor de “d” representa não só a espessura da região interlamelar como também o tamanho dos ânions e das moléculas de água intercaladas na estrutura do HDL,  $\theta$  é o ângulo de incidência sobre o plano e “n” é a ordem das difrações.

Os materiais foram caracterizados utilizando um difratômetro de raio X Shimadzu XRD-6000, onde foi usado cristal de grafite como monocromador para selecionar uma radiação de Cu-K $\alpha_1$  com  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  e ângulo de  $2\theta$  no espaço de 0 a  $100^\circ$  e intervalo de  $0,02 \text{ s}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa-campus Rio Paranaíba.

#### **4.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR):**

A fim de analisar e diferenciar aspectos estruturais dos materiais produzidos, os quais foram submetidos à calcinação e reidratação, portanto perdendo e recuperando hidroxilas e moléculas de água em sua composição, utilizou-se a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, para identificar a presença de carbonatos, hidroxilas e moléculas de água, elementos essenciais para manter a forma empilhada do HDL.

Os materiais foram analisados na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho Shimadzu FTIR modelo-8201A com transformada de Fourier (FTIR), em uma faixa espectral de  $400\text{-}4.000 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 64 varreduras, usando pastilhas de KBr. As análises foram feitas pelo CAPQ, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

#### **4.2.3. Análise termogravimétrica (TG/DTG):**

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Utilizada em inúmeras aplicações, como calcinação, decomposição térmica, estudo cinético, determinação de umidade, identificação de polímero, dentre outros (SKOOG et al, 2002). Neste trabalho a termogravimetria foi utilizada para identificar a qual temperatura o HDL perde água, hidroxilas e carbonatos presentes na estrutura lamelar.

As análises foram realizadas em um analisador Shimadzu-DTG 60 AH. As amostras foram aquecidas de 30°C a 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob atmosfera de Ar sintético. Estas foram feitas pelo CAPQ, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

#### 4.2.4. Redução à temperatura programada (TPR):

Esta técnica é baseada na análise da condutividade térmica de um mistura gasosa contendo hidrogênio em contato com a amostra submetida simultaneamente a aquecimento, permitindo determinar em que temperatura os materiais sofrem redução. Esta análise é sensível a fatores estruturais, como suporte, homogeneidade e estruturas cristalinas e tem sido muito utilizada na caracterização de catalisadores heterogêneos. (SILVA, 2015)

As análises de TPR foram realizadas em um equipamento CHEM BET 3000 TPR Quantachrome equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Nos experimentos de TPR a amostra é submetida a um tratamento térmico controlado em atmosfera de H<sub>2</sub>, levando a uma redução gradual da amostra. Através do detector de condutividade térmica, utilizado para monitorar o consumo de H<sub>2</sub>, sendo possível identificar as temperaturas nas quais ocorrem os diferentes processos de redução. Os perfis TPR foram obtidos no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais com 20 mg de amostra sob fluxo de 25 mLmin<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> (5%)N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5 Refletância difusa (DRS):

Esta técnica é muito importante no estudo de materiais semicondutores aplicados em reações de fotocatalise, uma vez que ela permite calcular o valor de energia do *Band gap* do material.

- Obtenção do valor de energia de *Band gap*:

A refletância difusa é muito utilizada para obter a estrutura das bandas (ou níveis molecular) nos materiais semicondutores. O *band gap* de um material semicondutor pode ser calculado utilizando a teoria de Kubelka e Munk, que tornava possível o uso do DRS para descrever o comportamento da luz baseando-se nas seguintes equações diferenciais:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad \text{Equação 13}$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad \text{Equação 14}$$

onde:

$i$  e  $j$  representam a intensidade em que a luz passa pela amostra nas superfícies não iluminadas e iluminadas, respectivamente;

$dx$  representa o segmento diferencial ao longo do caminho da luz;

$S$  e  $K$  representam a chamada dispersão de K-M e o coeficiente de absorção, respectivamente (DŽIMBEG MALČIĆ; BARBARIĆ MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011)

No caso limite de uma amostra de espessura infinita, a espessura e o suporte da amostra não têm qualquer influência sobre o valor de refletância. Nesse caso a equação de Kubelka e Munk se transforma em:

$$K S = (1 - R_{\infty})^2 2R_{\infty} \equiv F(R_{\infty}) \quad \text{Equação 15}$$

$F(R_{\infty})$  é chamada de função de Kubelka e Munk, onde  $R_{\infty} = R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}$ , e quando a banda possui uma estrutura parabólica o band gap será calculado pela equação:

$$\alpha hv = C_1 (hv - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação 16}$$

onde:  $\alpha$  representa o coeficiente linear de absorção do material

$hv$  representa a energia do fóton

$C_1$  é uma constante de proporcionalidade

$E_g$  é a energia do band gap

Quando o material disperso se encontra de maneira perfeitamente difusa usa-se a função de remissão de Kubelka e Munk:

$$[F(R_{\infty}) hv]^2 = C^2 (hv - E_g) \quad \text{Equação 17}$$

Onde:  $[F(R^\infty) hv]^2$  corresponde ao “eixo y” do gráfico e  $hv$  corresponde ao “eixo x” (ESCOBEDO MORALES; SÁNCHEZ MORA; PAL, 2007)

Uma maneira mais simples de calcular o valor de Band gap pode ser feita plotando um gráfico da raiz quadrada da função de Kubelka e Munk  $\sqrt{F(R^\infty)}$  versus a energia de excitação do fóton emitido e depois traçar uma reta linear tangente ao gráfico obtido até interceptar o eixo das ordenadas, e o valor em que esta linha interceptar representa o valor estimado da energia de *Band Gap*.

Os espectros de refletância difusa foram obtidos usando um equipamento Varian Cary 5, equipado com acessório para refletância difusa. A equação utilizada para calcular o valor da energia foi:  $ah = A(h-E_g)^n [F(R)h]^{1/n}$  para o cálculo foi utilizado  $n=1/2$ , transições permitidas diretas. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

#### **4.2.6 Determinação de área superficial por BET:**

As medidas de área específica, volume de poros e distribuição de poros foram obtidos em um equipamento Quantachrome Autosorb 1, situado no laboratório Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do departamento de Química – UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio a temperatura de 77K com 21 ciclos de adsorção e dessorção. Os valores de área específica foram calculados pelo modelo de adsorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As amostras (aproximadamente 100 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 250 °C durante 6 h antes da análise.

### **4.3. Teste catalítico:**

#### **4.3.1. Teste de adsorção:**

Para avaliar a capacidade de adsorção do material estes foram deixados em contato, sob agitação constante, com solução de rodamina b 8mg/L durante 180 min. Aproximadamente 3 mL de corante foram retirados do meio reacional nos intervalos de tempo de 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min, centrifugados por 10 minutos, para que o catalisador suspenso na solução de rodamina b se precipite e não interfira na leitura do corante. Após a centrifugação diluiu-se em 5x a solução do corante em água deionizada e então fez-se a leitura do valor de

absorbância desta solução em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Os testes foram realizados no laboratório de catálise do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

#### **4.3.2. Fotocatálise:**

Os testes fotocatalíticos foram realizado utilizando 30mg do material para oxidar 30mL do corante rodamina B 8 mg/L, sob agitação constante, numa reação de 180 min exposto à radiação UV-vis de uma lâmpada germicida de vapor de mercúrio. Aproximadamente 3 mL de corante foram retirados do meio reacional nos intervalos de tempo de 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min, centrifugados por 10 minutos, para que o catalisador suspenso na solução de rodamina b se precipite e não interfira na leitura do corante. Após a centrifugação diluiu-se em 5x a solução do corante em água deionizada e então fez-se a leitura do valor de absorbância desta solução em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Os testes foram realizados no laboratório de catálise do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

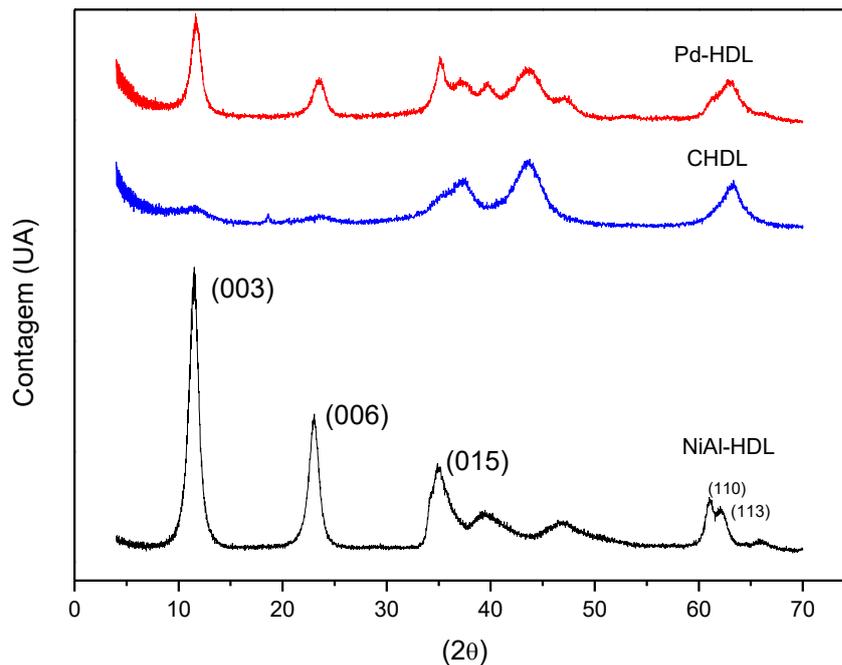
## 5. RESULTADOS:

### 5.1. Caracterização:

#### 5.1.1 Difratomia de raios X:

A avaliação estrutural dos materiais foi realizada pela técnica de difração de raios X. Propriedades como grau de cristalinidade, distância interlamelar, entre outros foram avaliados. Por esta análise foi possível comparar a modificação na estrutura cristalina do material, calcular a distância entre as lamelas e identificar óxidos presentes na superfície dos compostos.

Figura 9 – Difrátograma de raios X dos materiais NiAl-HDL, CHDL e Pd-HDL



Fonte: Do autor (2017)

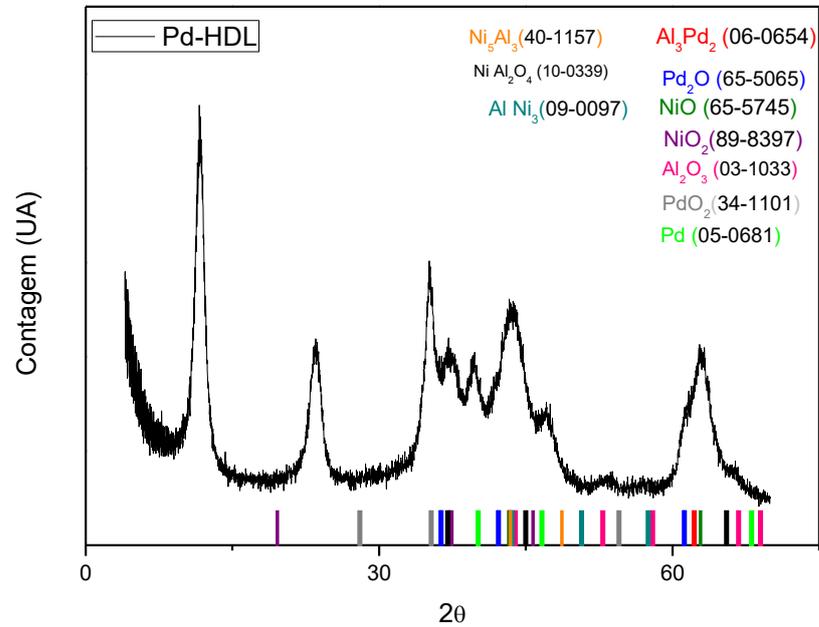
Os picos 003, 006 e 015 indicados no difratograma do Ni/Al-HDL são referentes à sua estrutura lamelar sendo assim, pode-se dizer que o desaparecimento destes picos indica a perda da estrutura lamelar do material e o ressurgimento destas difrações mostra que o

material voltou à sua forma lamelar devido ao efeito memória. Analisando os difratogramas obtidos, foi possível perceber que o HDL perdeu sua forma lamelar após passar pela calcinação de 500°C e se reestruturou quando colocado em contato com a solução aquosa de cloreto de paládio, porém este não voltou completamente a forma anterior, pois manteve alguns picos característicos do material calcinado (CHDL), como os picos de  $2\theta$  igual a 63,05 e 43,56. Segundo Chakraborty et. al. (2014), a calcinação do HDL a 500°C fez com que as reflexões da estrutura lamelar desapareçam e picos referentes à óxidos mistos começaram a aparecer, porque a estrutura lamelar é severamente destruída devido à desidroxilação e então os óxidos mistos começam a se formar. (CHAKRABORTY, 2014).

O espaçamento basal calculado para os materiais apresentou os seguintes valores 7,68 Å e 7,61Å para o NiAl-HDL e Pd-HDL respectivamente. Como não houve variação significativa no valor do espaçamento basal ainda não é possível dizer se o cloreto de paládio encontra-se intercalado no material modificado. Segundo Bish e Brindley (1997), o espaçamento basal do mineral Tacovita varia de 7,5 Å a 7,56 Å e o espaçamento basal da Tacovita sintetizada por este grupo está próximo de 7,72 Å, sendo assim podemos dizer que os valores calculados para nossos materiais estão abaixo do obtido para a Tacovita sintetizada por Bish, porém encontra-se mais próximo do valor de espaçamento basal do mineral Tacovita (BISH E BRINDLEY, 1997).

A fim de conhecer melhor a estrutura do material modificado com Pd utilizamos o programa *Crystallographica Search-Match* para comparar nosso difratograma com fichas cristalográficas catalogadas no programa. Na Figura 10 está representado o difratograma do Pd-HDL e na base do gráfico foram marcadas, com traços coloridos, a posição que picos semelhantes aos nossos ocupam no eixo x das suas respectivas fichas cristalográficas. No canto superior da Figura 10 estão listados o número e a composição química das fichas cristalográficas que foram comparadas ao nosso difratograma.

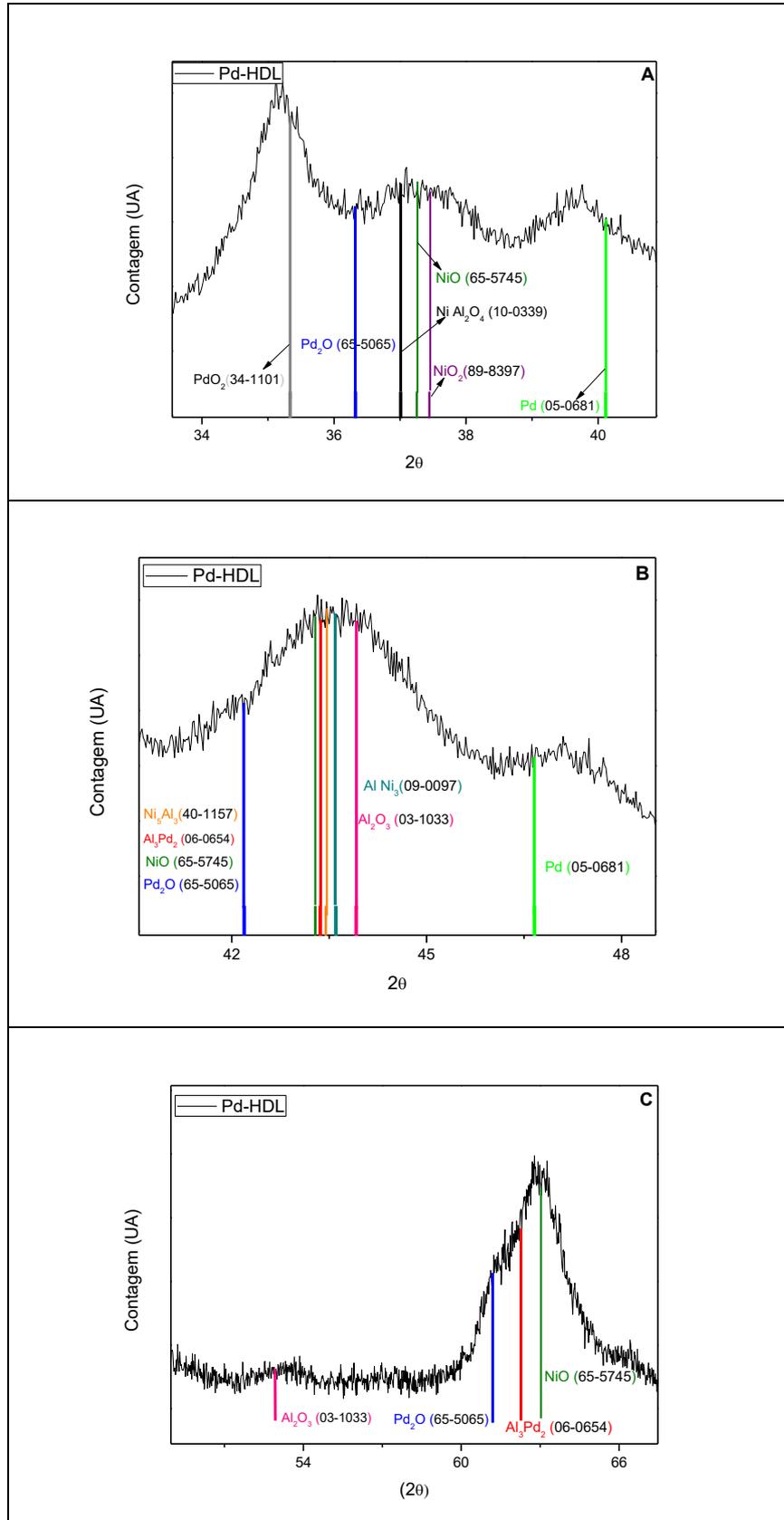
Figura 10 – Difratoograma do material modificado e com paládio e a indicação dos picos mais intensos de fichas cristalográficas compatíveis.



Fonte: Do autor (2017)

Para visualizar melhor onde os picos das fichas cristalográficas encontram as curvas do difratograma, dividimos o gráfico em 3 regiões, Figura 11A ( $2\theta$  variando de 32,74 até 40,40), Figura 11B ( $2\theta$  de 40,40 até 49,42) e Figura 11C ( $2\theta$  de 49,42 até 70,06), e as ampliamos.

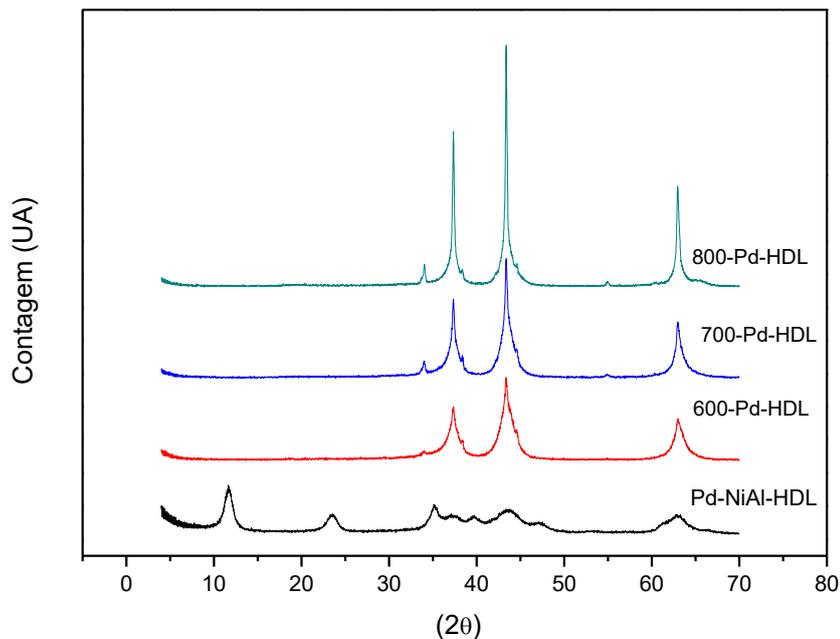
Figura 11 – Regiões A, B e C, ampliadas, do difratograma de Pd-HDL para melhor visualização.



Na região A do difratograma é evidente a presença de óxido de níquel, de óxido misto de Ni e Al, e óxido de Pd, na composição deste material. Ao ampliar a região B verificamos a presença dos óxidos de alumínio, níquel e paládio, e também a formação de ligações metálicas do Al com o Ni e com o Pd, encontramos também, a formação de óxido de paládio, e o Pd sozinho. E na região C verificamos a presença de óxido de níquel, óxido paládio e óxido de alumínio, e a formação de ligações metálicas entre o paládio e o alumínio. Com isso pode-se dizer que apesar do material ter voltado à forma de HDL, os óxidos mistos formados pela calcinação, à qual ele foi submetido anteriormente, continuam presentes na estrutura do material. Verificamos também a presença do Paládio que foi adicionado ao HDL.

A Figura 12 representa uma comparação dos difratogramas de raios X dos HDL antes e depois do tratamento térmico. Pode-se observar a formação de picos referentes à óxidos mistos a medida que a temperatura de calcinação aumenta e, conseqüentemente, o desaparecimento dos picos referentes à estrutura lamelar.

Figura 12 – Difratogramas de raios X de NiAl-HDL, Pd-NiAl-CHDL, NiAl-CHDL, Pd-600-CHDL, Pd-700-CHDL e Pd-800-CHDL

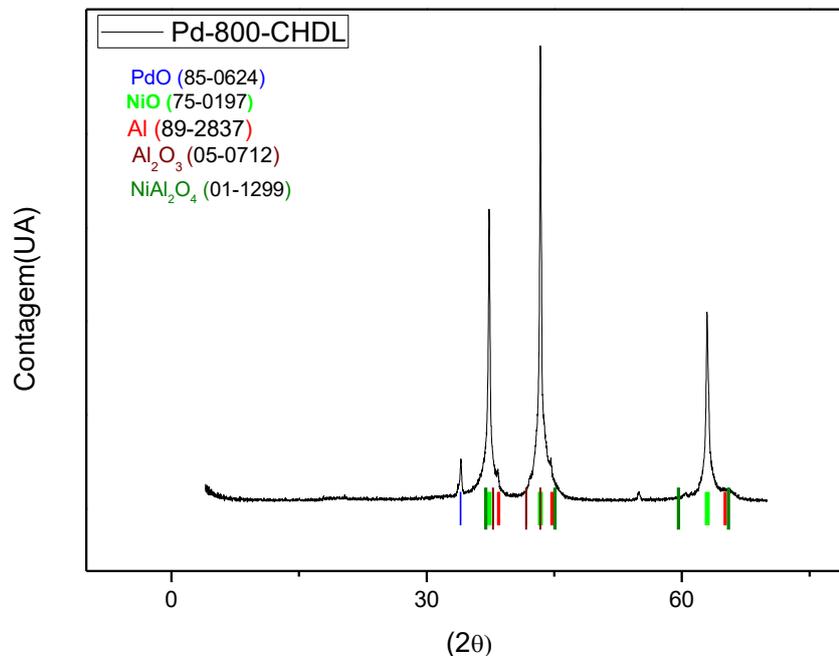


Fonte: Do autor (2017)

Segundo Gaborvska et. al. (2013), amostras de tacovita que possuem razão molar iguais a 6:2 e 3:2, quando são expostas a tratamento térmico acima de 250°C durante 2 horas sob atmosfera de ar sintético começam a se decompor parcialmente, podendo ser observado o aparecimento de reflexões mal organizadas (200), referentes à fase NiO. Tais reflexões começam a se tornar mais organizadas à medida que a temperatura de calcinação das amostras aumenta. Gaborvska et. al. (2013) mostra, também, que à 360°C os picos referentes à estrutura lamelar da tacovita começam a desaparecer formando um material amorfo e acima de 500 e 600°C os picos referentes aos óxidos mistos começam a ficar mais intensos, indicando aumento na cristalinidade do material (GABORVSKA, 2013).

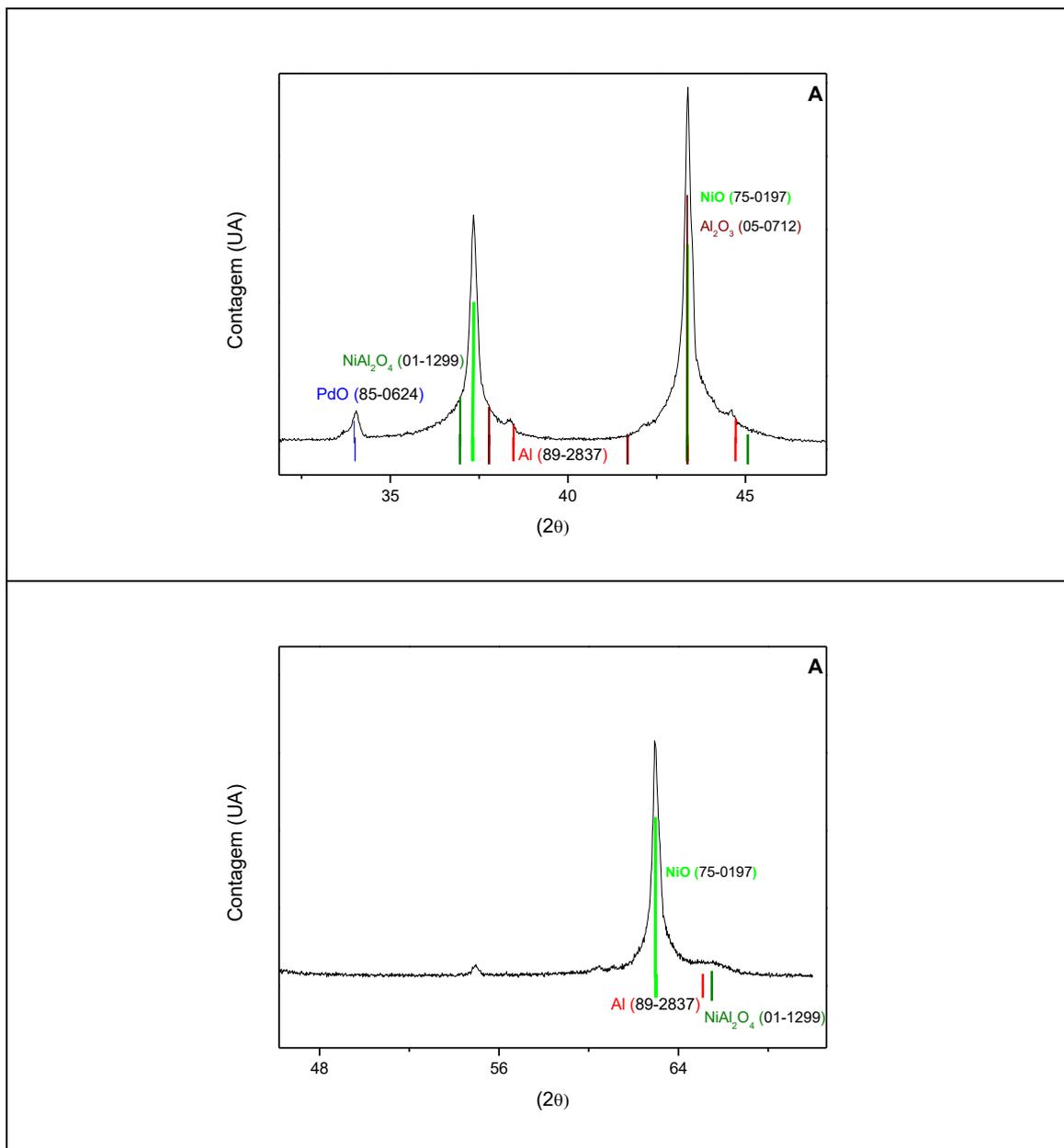
Assim como foi feito para o difratograma do Pd-HDL, fez-se para um dos materiais calcinados, escolheu-se aquele que foi submetido à temperatura mais elevada de calcinação pois ele apresenta picos mais definidos, e fez-se o estudo da composição deste material utilizando as fichas cristalográficas catalogadas no programa *Crystallographica Search-Match*.

Figura 13 – Difratograma do Pd- 800- CHDL e a indicação dos picos mais intensos de fichas cristalográficas compatíveis.



Assim como foi observado para o Pd-HDL, foi necessário a ampliação do difratograma para que fosse possível a comparação dos picos registrados pelas fichas cristalográficas catalogadas com os picos obtidos em nossa análise. Por isso, o difratograma do 800-Pd-CHDL foi ampliado em 2 regiões: Figura 14A ( $2\theta$  variando de 31,96 até 47,20) e Figura 14B ( $2\theta$  variando de 46,34 até 69,92).

Figura 14 – Regiões A e B ampliadas, do difratograma de 800- Pd-CHDL para melhor visualização.



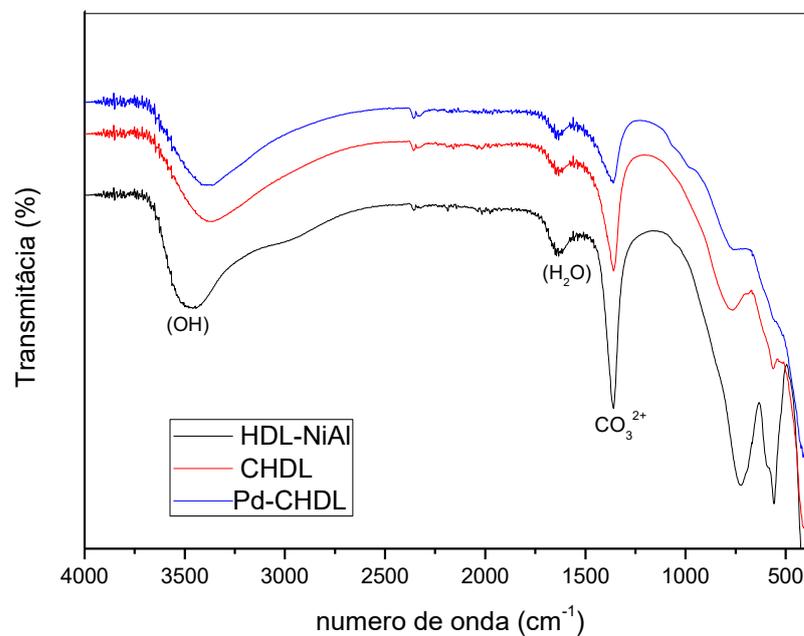
Fonte: Do autor (2017)

O estudo detalhado de comparação do difratograma que obtivemos para o 800-Pd-CHDL com as fichas cristalográficas do *Crystallographica Search-Match* confirmou o que já esperávamos sobre a formação de óxidos de Pd, Ni e Al, e também, a presença de espinélios ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) em sua composição.

### 5.1.1. Espectroscopia de infravermelho:

Esta análise foi usada para identificar a natureza do material, envolvendo a vibração das ligações químicas existentes nos octaedros que formam as lamelas, nos grupos hidroxila e nos íons interlamelares (ABDOLMOHAMMAD, 2012). As Figuras 15 e 16 mostram os espectros obtidos para os materiais sintetizados.

Figura 15 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais NiAl-HDL, Pd-HDL e CHDL.

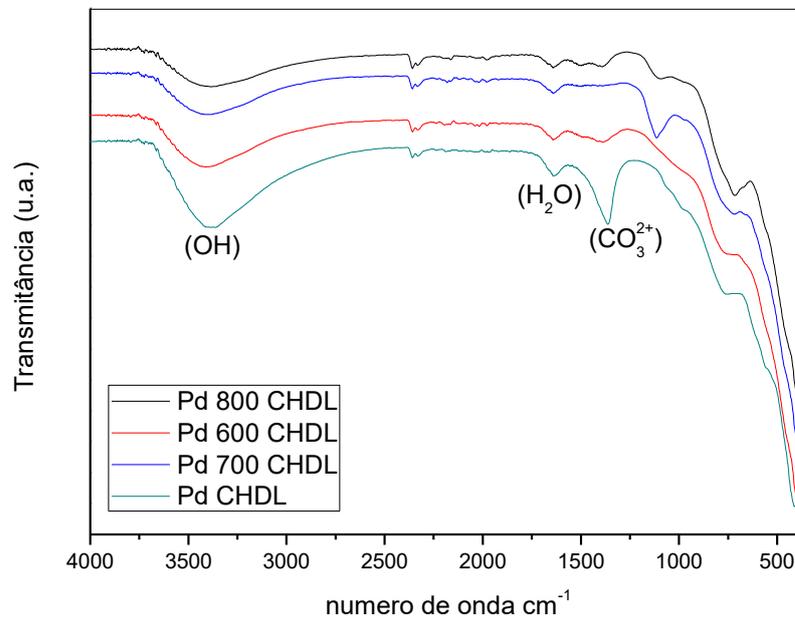


Fonte: Do autor (2017)

As bandas apresentadas pelos espectros de infravermelho confirmam a presença de moléculas de água, hidroxilas e carbonatos, nas regiões interlamelares e superficiais, para o caso das hidroxilas. É possível perceber, também, que após a calcinação a transmitância da banda referente ao carbonato diminuiu, e a modificação com Pd fez com que esta diminuísse mais ainda, isso quer dizer que menos íons carbonatos estão presentes estrutura do HDL. Outro fenômeno que se percebe é o alargamento da banda referente à vibração da hidroxila após o material passar por calcinação, isto é devido à perda de hidroxilas e moléculas de água na estrutura.

Muitos trabalhos que apresentam espectroscopia de infravermelho de HDL tratam a banda larga que varia de  $3200\text{cm}^{-1}$  à  $3700\text{cm}^{-1}$  como a principal banda para caracterizar este tipo de material, pois ela está relacionada à vibração de alongamento da ligação O – H, sendo esta presente na hidroxila que se liga aos metais e nas moléculas de água presentes na região interlamelar. Outra banda que caracteriza bem um HDL é a banda que possui número de onda igual à  $1632\text{cm}^{-1}$  que, segundo Botan e colaboradores (2011), representa o modo de vibração de deformação angular das moléculas de água (BOTAN *et al.*, 2011). Outra banda que deve-se levar em consideração em um espectro de HDL é a banda relacionada ao ânion intercalado, neste caso foi utilizado o carbonato, que segundo Benício e colaboradores (2015), apresenta sua banda entre  $1350\text{cm}^{-1}$  e  $1380\text{cm}^{-1}$ , portanto a banda formada em  $1360\text{cm}^{-1}$  está associada à vibração das ligações do íon carbonato. São observadas, também, bandas no comprimento de onda de  $720\text{cm}^{-1}$  e  $563\text{cm}^{-1}$  que segundo Abdolmohammad-Zadeh e Kohansal (2012), são referentes às vibrações das ligações M-O, M-O-H e O-M-O, que aparecem no intervalo de  $823-425\text{cm}^{-1}$ , região chamada por Chakraborty (2014) de região de baixa frequência (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH; KOHANSAL, 2012; CHAKRABORTY *et al.*, 2014).

Figura 16 – Espectroscopia de infravermelho dos materiais modificados com paládio e submetidos a calcinação.



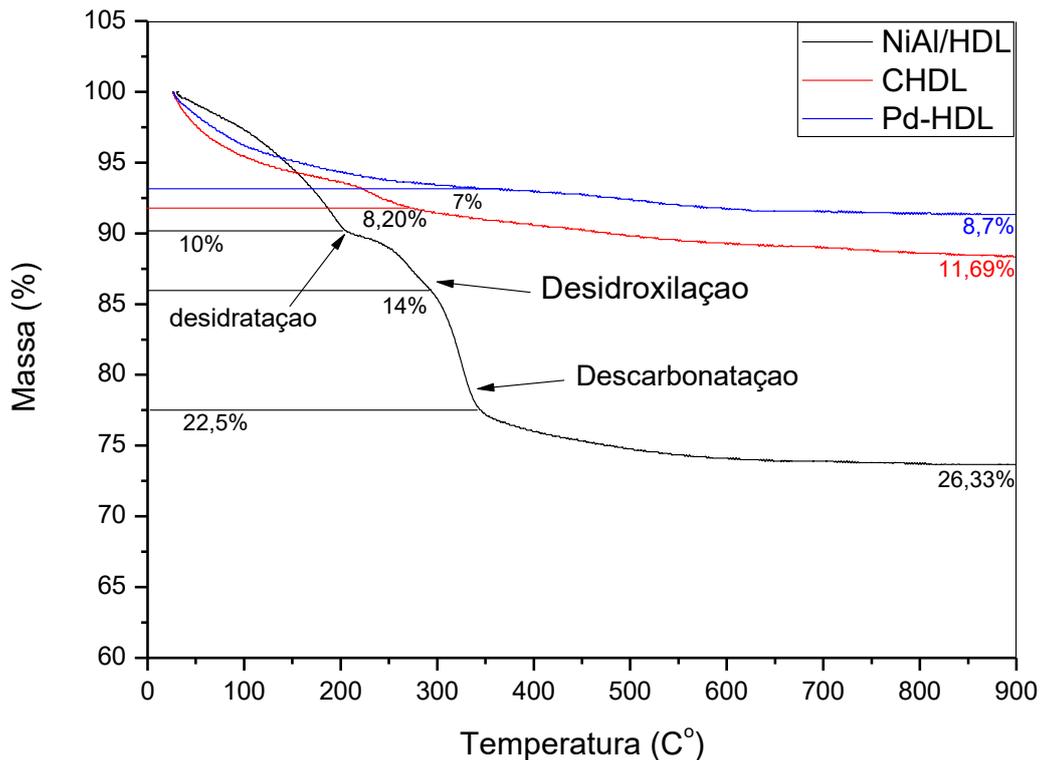
Fonte: Do autor (2017)

Como já era esperado, o aumento da temperatura de calcinação levou a perda de grupos hidroxilas, água de hidratação podendo ser observada pela diminuição da banda que varia de  $3200\text{cm}^{-1}$  à  $3700\text{cm}^{-1}$ . A banda referente aos íons carbonato que se encontravam intercalados desapareceram acima de  $600^{\circ}\text{C}$  e uma nova banda começa a se formar em  $710\text{cm}^{-1}$ , indicando a existência de ligações entre metal e oxigênio. No trabalho de Pérez-Ramírez, Mul e Moulijn (2001), é possível perceber o desaparecimento das bandas referentes à ligação O–H e ao carbonato à medida que a temperatura de calcinação dos materiais aumenta (PÉREZ-RAMÍREZ; MUL; MOULIJN, 2001). No comprimento de onda de  $710\text{cm}^{-1}$  começa a se formar uma banda referente à vibração metal-oxigênio, e com o aumento da temperatura de calcinação do material esta banda se torna mais intensa. Stanimirova e colaboradores (1999) mostrou em seu trabalho que o aumento da temperatura de calcinação além de provocar a perda dos grupos hidroxila, das moléculas de água e dos ânions interlamelares, também faz com que óxidos metálicos são formados (STANIMIROVA, TS. *et al.*, 1999).

### 5.1.2. Análise termogravimétrica:

Este é um método dinâmico que associa a variação de massa da amostra durante o aquecimento a temperatura controlada. Os resultados desta análise são apresentados em forma de curvas termogravimétricas, que podem ser chamadas também de curvas TG.

Figura 17 – Curvas termogravimétricas dos materiais NiAl-HDL, Pd-HDL e CHDL

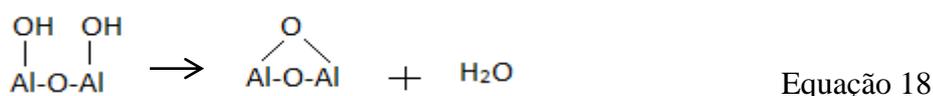


Fonte: Do autor (2017)

É possível perceber que o material precursor (NiAl-HDL) apresentou todas as perdas de massa esperadas, tal como desidratação, desidroxilação e descarbonatação. Já o material calcinado apresentou perda de apenas 2% da sua massa entre 158°C e 244°C, esta representa a saída de moléculas de água e íons carbonatos que são facilmente adsorvidos na superfície deste material. Uma vez que este já havia perdido moléculas de água, grupos hidroxila e íons carbonato durante o processo de calcinação pelo qual ele foi submetido, a porcentagem de perda de massa do CHDL foi bem menor e ocorreu em intervalos de temperaturas diferentes daquelas observadas para o NiAl-HDL. E o Pd-HDL manteve-se estável, sem grandes perdas

de massa durante toda a análise termogravimétrica, apresentando apenas um leve ganho de massa próximo de 448°C, que pode estar relacionado à formação de óxido de paládio.

A análise termogravimétrica dos materiais mostra nitidamente que a grande perda de massa do HDL ocorre antes dos 400°C, ocorrendo primeiramente a perda de 10% da massa entre 50°C e 200°C, que segundo Clause (1992) e Yan et. al. (2008), a perda de massa, à baixa temperatura entre 50°C e 200°C está relacionada à remoção de moléculas de água que se encontram adsorvidas na superfície e na região interlamelar (CLAUSE, 1992; YAN, 2008). Outra grande perda, de 13%, na massa do material, ocorre entre 200°C e 360°C que segundo Yan et. al. (2008), nesta faixa de temperatura ocorre a desidroxilação e a descarbonatação das lamelas, resultando no colapso das estruturas, levando à formação de óxidos de Ni e Al ou óxidos mistos, como foi visto nas análises de difratometria de raio X (PEDROTTI, 2010; YAN, 2008). Segundo Stanimirova et. al. (1992), em 273°C haverá a saída de 2 grupos hidroxilas ligados ao átomo de alumínio, lavando à reação (CLAUSE, 1992; STANIMIROVA, 1992):



Os demais materiais não mostraram grande perda de massa na análise termogravimétrica porque já haviam eliminado a maior parte das moléculas de água, das hidroxilas e os íons carbonato quando submetidos a calcinação e não recuperaram a mesma taxa destes quando reidratados. Segundo Bhardwaj et. al. (2015), diferentes taxas de substâncias orgânicas e inorgânicas podem gerar diferença na estabilidade térmica de materiais (BHARDWAJ, 2015).

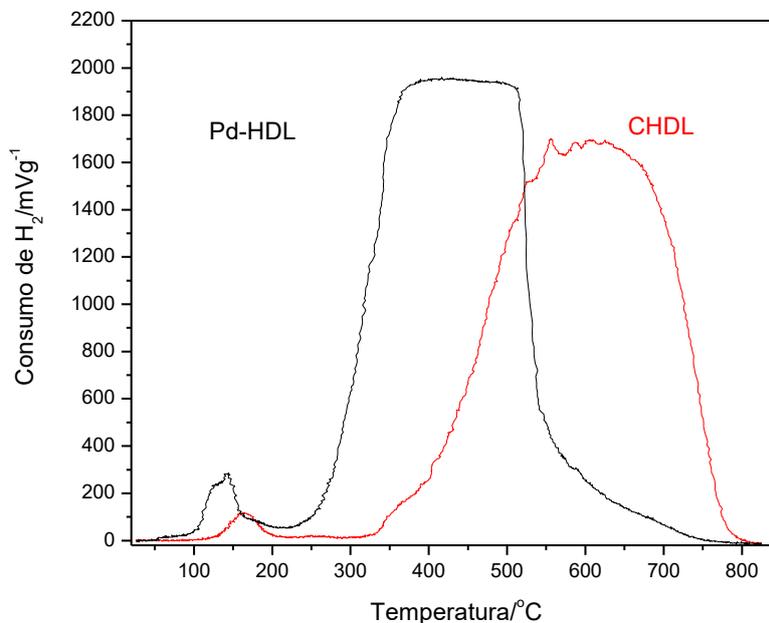
Mesmo o HDL tendo entrado em contato com a solução aquosa de tetracloropaladato de potássio para formar o material Pd-HDL, este material não apresentou grande perda de massa durante a análise termogravimétrica, significando que este material não voltou completamente à forma de NiAl-HDL, como era esperado. Segundo Cherepanova et. al. (2015) e colaboradores o HDL formado por Ni e Al possui maior dificuldade de regeneração, podendo levar a perda do efeito memória neste tipo de material, isto é, quando calcinados estes permanecem em forma de óxido após serem colocados em contato com água em

condições ambiente necessitando de condições hidrotermais ou até adição de pressão para que ocorra o efeito memória (CHERPANOVA *et al.*, 2015).

### 5.1.3. Redução à temperatura programada:

Esta análise mede a taxa de consumo de  $H_2$  de um determinado material, à medida que a temperatura aumenta, possibilitando estudar a capacidade de redução de um material. A figura 18, apresenta os resultados obtidos para a análise de temperatura programada do Pd-HDL e CHDL.

Figura 18 – Análise de redução à temperatura programada dos materiais Pd-HDL e CHDL



Fonte: Do autor (2017)

O gráfico acima mostra que a adição de Pd melhora a redutibilidade do material, uma vez que o pico de consumo de  $H_2$  está deslocado para temperaturas mais baixas e atinge taxas de consumo de  $H_2$  mais altas na presença do paládio. O CHDL formou um pico largo abrangendo uma ampla faixa de temperatura, e dentro desta faixa de temperatura encontram-se picos de redução referentes ao óxido de níquel e de alumínio, e óxido misto de níquel e alumínio. No Pd-HDL, aconteceu a mesma coisa, porém em temperaturas menores devido a

presença do paládio, que pode ter servido apenas como catalisador para a reação de redução do Ni, uma vez que a taxa de Pd na amostra era baixa, aproximadamente 1%.

Segundo Li, Nakagawa e Tomishige (2011) metais nobres possuem redutibilidade muito maior que o Ni, e em seu trabalho é possível observar que a adição de Pd na estrutura de materiais formados por Ni aumenta o consumo de H<sub>2</sub> e diminui a temperatura de redução. (LI; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011). Garbovska e colaboradores (2013), afirma que a temperatura máxima de redução do NiAl-HDL de fração molar igual à 1,5 e 0,5, se encontra em 615°C e está atribuída à redução da alumina dopada entre íons Ni<sup>2+</sup> (GARBOVSKA, 2013). Já Dussault (2005), que diz que um pico de 450 a 600°C está atribuído a diferentes interações entre o Ni e outros elementos e que o óxido de níquel (NiO) puro reduz em 420°C, enquanto o NiO em contato com o suporte alumina é reduzido entre 500 e 600°C e o aluminato de níquel acima de 700°C (DUSSAULT, 2005). Segundo Clause (1992), e colaboradores, fases ricas em alumínio estão propensas a aparecer em precursores calcinados e contribuem para a diminuição redutibilidade das partículas de NiO (CLAUSE, 1992).

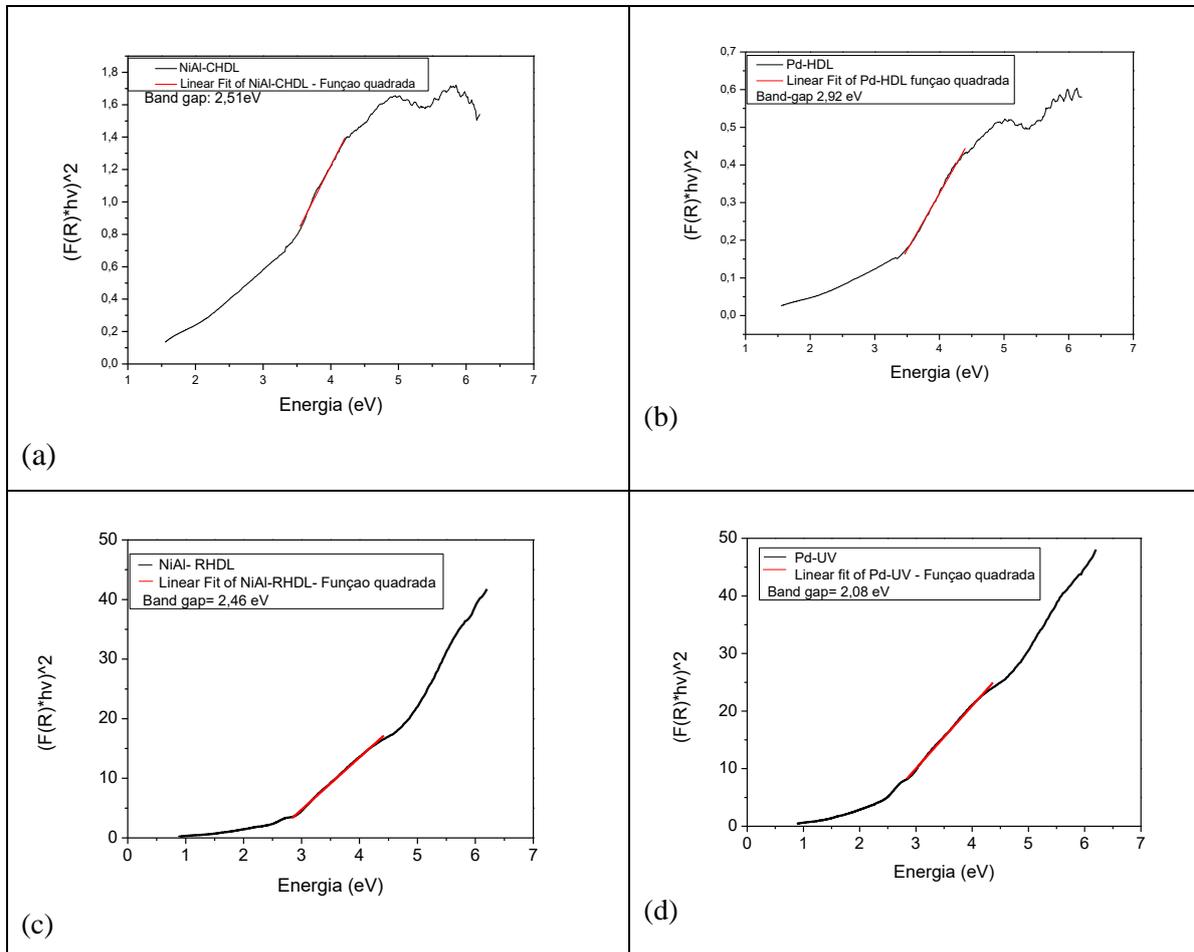
#### **5.1.4. UV-Vis - Refletância difusa:**

A espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis é uma ferramenta importante para os químicos que trabalham com catálise. Ela se trata de uma técnica bem estabelecida, baseada em conceitos da teoria do espalhamento e no entendimento da química dos metais de transição. Neste caso, a espectroscopia de refletância difusa ajudou na determinação do valor da energia de *band gap* de alguns dos materiais sintetizados.

#### **Determinação do valor de *band gap*:**

O conhecimento do valor de energia do *band gap* é essencial no estudo de semicondutores. O cálculo desta energia é importante para saber se os materiais podem ser efetivamente utilizados como fotocatalisadores na degradação da rodamina B.

Figura 19 – Espectros de refletância difusa UV-Vis do CHDL (a), Pd-HDL (b), RHDL (c) e Pd-UV (d) (Continua)



Fonte: Do autor (2017)

Analisando os resultados obtidos por refletância difusa obtivemos os seguintes valores de energia de *band gap*: 2,51eV para o CHDL, 2,92eV para o Pd- HDL, 2,45eV para o RHDL e 2,08eV Pd-UV. Os quatro materiais possuíam coloração escura, cinza, portanto a cor não interferiu na variação do valor de *band gap*. Comparando os materiais foi possível perceber um grande aumento no valor de energia do *band gap* do material com a adição de paládio, porém o processo de redução fez com que este valor caísse consideravelmente. Isso fará com que o Pd- HDL necessite de mais energia e, conseqüentemente, absorva a luz em comprimento de onda menor, ao promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, fazendo deste um material de menor potencial fotocatalítico que os demais, enquanto o material reduzido (Pd-UV) apresentou maior potencial fotocatalítico. Silva, et. al. (2015) mostrou em seu trabalho que, diferentemente da maioria dos estudos que utilizam

materiais modificados com Pd, o valor de energia de *band gap* aumentaram consideravelmente com a adição de paládio em seus materiais (SILVA, R. A., 2015).

### 5.1.5 Determinação da área superficial por B.E.T.

A área específica é um elemento de extrema relevância quanto ao leque de possibilidades de aplicação de um catalisador. Não foi possível analisar a área superficial de todos os materiais obtidos, portanto escolheu-se um material sem adição de Pd e um modificado para comparar.

Tabela 2 – Valor da área superficial obtido por BET

Material	Área Superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
RHDL	115
Pd – UV	181

Fonte: Do autor (2017)

Comparando o resultado obtido para os dois materiais é possível perceber que o material reduzido (Pd-UV) possui área superficial consideravelmente maior que o material reidratado. Sendo assim espera-se maior atividade catalítica do Pd-UV em relação ao RHDL, pois ele possui maior capacidade de adsorção. Deve-se considerar que ambos os materiais passaram por calcinação e reidratação, por isso eles apresentam valor de área superficial diferente dos valores reportados na literatura para o Ni-Al/HDL. No trabalho de Hora, Karina e Santos (2014), foi reportado valor de área superficial igual  $115\text{m}^2\text{g}^{-1}$  para um HDL que passou por calcinação a  $450^\circ\text{C}$  e por reidratação (HORA, KARIANA E SANTOS, 2014).

Ambos os materiais possuem valores de área superficial maiores que aquele reportado na literatura para materiais do tipo HDL, que Segundo Del Arco (1994), fica entre 20 e  $85\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (DEL ARCO; 1994). Quando ânions pequenos, tal como cloretos, carbonatos e nitratos estão intercalados entre as lamelas do HDL o nitrogênio não consegue penetrar entre as lamelas, fazendo com que o material pareça ter menor área superficial do que realmente tem. Tal fato explica porque a área superficial do material calcinado é bem maior que a área de um HDL que não passou por nenhum tratamento térmico. Por outro lado, se houver ânions maiores intercalados, as lamelas ficarão mais afastadas e assim haverá acesso irrestrito do

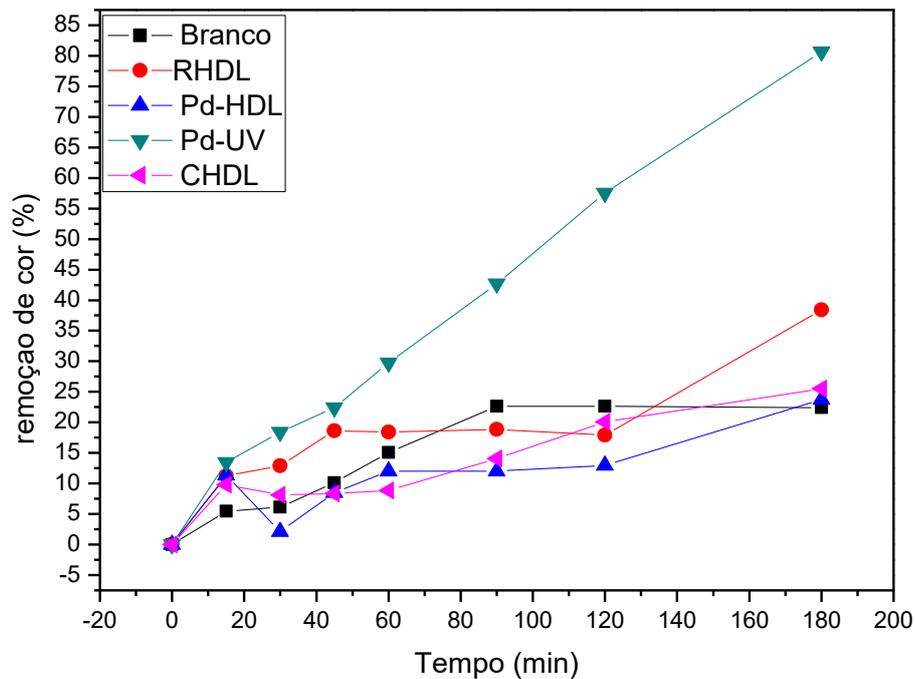
nitrogênio entre as lamelas, fazendo com que o material seja visto como um material mesoporoso (RIVES, 2002).

## 5.2. Testes Catalíticos:

### 5.2.1. Testes fotocatalíticos:

Os catalisadores sintetizados durante este trabalho passaram pelo teste fotocatalítico para obter e comparar o poder de oxidação de cada catalisador

Figura 20 – Comparação da atividade fotocatalítica dos materiais CHDL, RHDL, Pd-HDL e Pd-UV



Fonte: Do autor (2017)

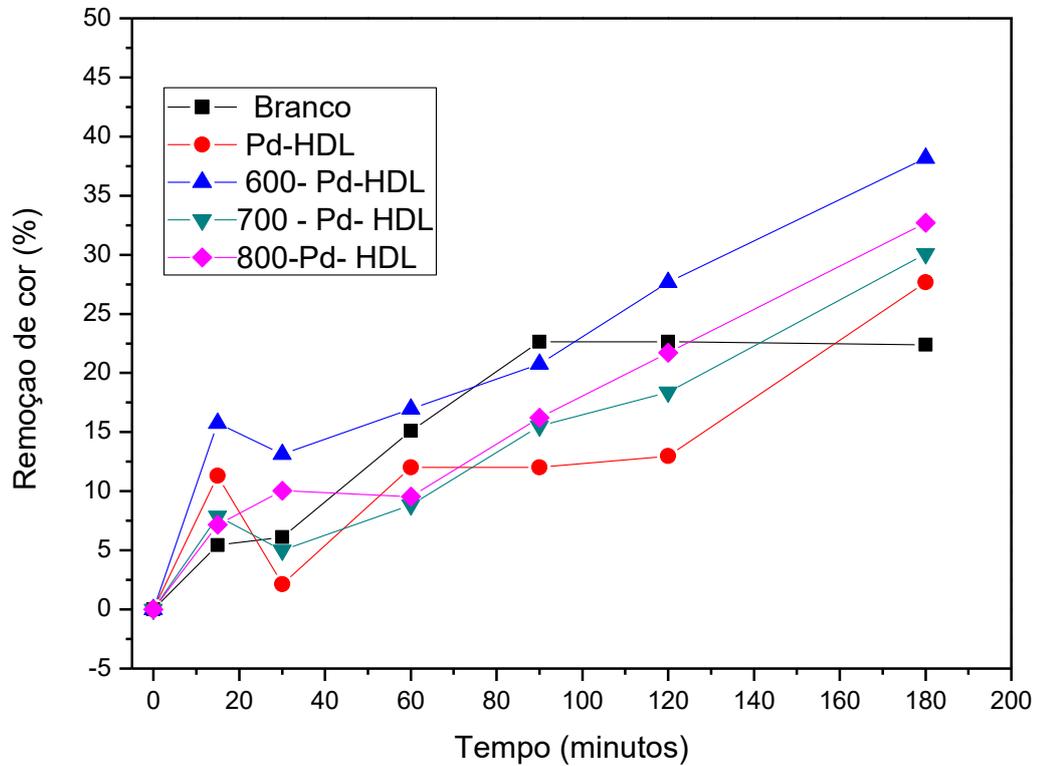
Nos primeiros 15 minutos os 4 materiais degradaram quantidades próximas de corante, em 30 minutos a porcentagem de remoção de cor diminuiu para os materiais CHDL E Pd-HDL, que são os materiais com maior valor de *band gap*, a atividade catalítica do RHDL e do Pd-HDL estabilizou após os 45 primeiros minutos enquanto que o CHDL removeu 11,21% de corante entre 60 e 120 minutos. Após 120 minutos de reação todos os materiais aumentara a taxa de remoção de cor do meio reacional. E comparando a porcentagem total de remoção de

cor dos 4 catalisadores, pode-se concluir que quanto maior o *band gap* do semiconductor menor a atividade fotocatalítica do material, a adição de paládio não foi tão efetiva quanto se esperava, porém, a redução de paládio com radiação ultravioleta se mostrou muito efetiva.

Nesta comparação é possível perceber que após o material sofrer modificação com metal nobre e passar por processo de redução deste metal, a atividade catalítica aumentou consideravelmente. No trabalho de Chen et. al. (2014), também foi possível perceber decréscimo no valor de absorção da rodamina B durante o teste fotocatalítico utilizando um catalisador a base de HDL modificado com metal nobre exposto ao mesmo processo de redução. Ele atribuiu o avanço catalítico nos testes que utiliza o HDL modificado à estrutura organizada do material e a sua alta área superficial específica, consequência da adição de íons bivalentes nas lamelas ou da intercalação do metal. Outro fator ao qual ele atribui à melhora na atividade catalítica é a mudança no valor de *band gap* causada pela adição do metal (CHEN *et al.*, 2014b).

No gráfico da Figura 21 pode-se perceber que os materiais calcinados apresentaram maior potencial catalítico do que o Pd-HDL, porém este foi quase 50% menor que o potencial do material reduzido (Pd-UV), apresentado na Figura 20.

Figura 21 – Comparação da atividade fotocatalítica do material contendo Pd, após passar por processo de redução ou ser submetido à calcinação.



Fonte: Do autor (2017)

É possível perceber que o aumento da temperatura de calcinação não foi muito favorável à atividade catalítica do material, provocando uma leve diminuição, de 8% e 6% na remoção de cor nos materiais de 700°C e 800°C respectivamente.

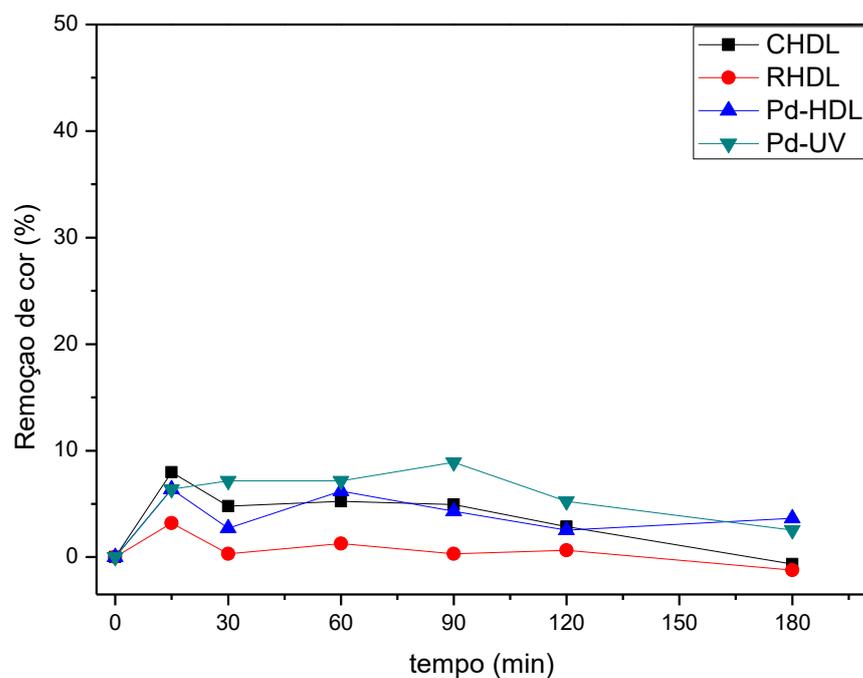
Segundo Rives e colaboradores (2002), materiais calcinados possuem maior área superficial, porém quando a temperatura de calcinação aumenta, fazendo com que o material fique cada vez mais cristalino, a superfície de contato começa a diminuir e, conseqüentemente, haverá decaimento da capacidade catalítica do material (RIVES, 2002).

### 5.2.2. Testes de adsorção:

Para avaliar o quanto a radiação ultravioleta contribuiu para a reação catalítica do material, foram feitos testes catalíticos, sem a utilização de radiação para ativar o catalisador.

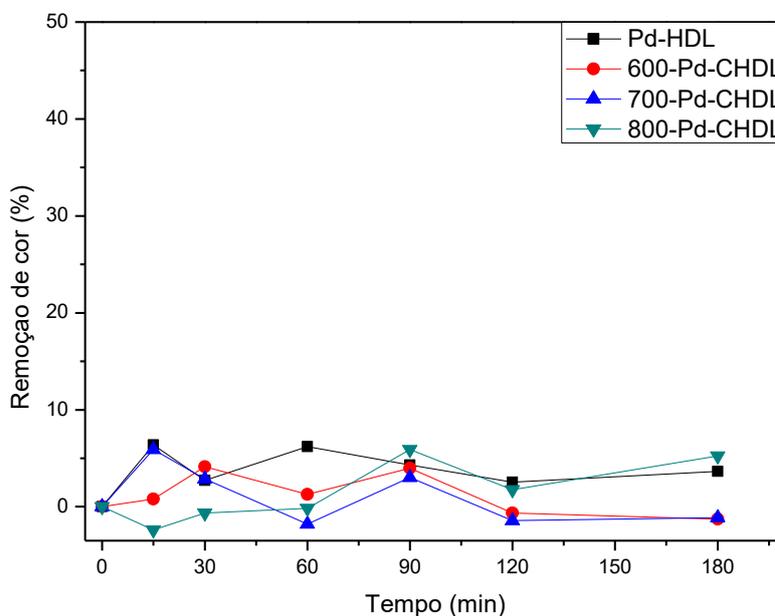
Analisando as curvas obtidas para o teste de adsorção, representadas na Figura 22 e Figura 23, foi possível perceber que os materiais não possuem alta capacidade de adsorção. Sendo assim, pode-se dizer que o uso da radiação ultravioleta contribuiu para a ativação dos catalisadores, e que esta foi necessária para que a reação catalítica ocorresse.

Figura 22: Comparação da atividade catalítica dos materiais CHDL, RHDL, Pd-HDL e Pd-UV



Fonte: Do autor (2017)

Figura 23: Comparação da atividade catalítica do material contendo Pd, após passar por processo de redução ou ser submetido à calcinação.



Fonte: Do autor (2017)

Vários trabalhos, tal como o trabalho de Yan et. al. (2008) intercalam compostos orgânicos na estrutura do HDL através da troca iônica, obtendo altas taxas de adsorção (YAN et al., 2008). Como os materiais testados neste trabalho passaram por tratamento térmico e reidratação, e foi possível perceber, pelas técnicas de caracterização, que estes não voltaram completamente à forma lamelar, após a reidratação, dificilmente as moléculas de rodamina b conseguirão penetrar a região interlamelar destes materiais. Sendo assim estes terão baixa capacidade de reter as moléculas orgânicas do corante.

Foi possível perceber que a porcentagem de remoção de cor dos materiais CHDL, RHDL, Pd-HDL e 700Pd-CHDL, aumentou nos primeiros 15 minutos e diminuiu após 30 minutos de reação, isso se dá devido à estabilização de adsorção e dessorção do material, que segundo Chen et. al. (2014) ocorre nos primeiros 60 minutos de reação (CHEN *et al.*, 2014).

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

As caracterizações mostraram que a calcinação causou a perda de íons carbonato, hidroxilas e moléculas de água na estrutura do HDL resultando no colapso da estrutura empilhada e na formação de óxidos de Ni, de Al e de óxidos mistos de Ni e Al. E a dispersão deste material em solução de  $K_2(PdCl_4)$ , ajudou em partes na reestruturação do material, devido ao efeito memória, porém este não voltou completamente à forma de HDL, pois continuou apresentando algumas características de óxidos. A adição de paládio, provocou, alteração no potencial de redução do material e no valor da energia de *band gap* deste. Os testes catalíticos com o cálculo da energia de *band gap* indicaram diminuição no potencial fotocatalítico do material com a adição de paládio e aumento no potencial deste material quando submetido ao processo de redução. A calcinação do material modificado com Pd provocou visíveis mudanças na morfologia do material e também causou aumento no potencial fotocatalítico do material.

Para trabalhos futuros seria interessante caracterizar os materiais calcinados a 600°C, 700°C e 800°C pelo método de espectroscopia de refletância difusa e determinação de área superficial para podermos discutir melhor o desempenho catalítico destes materiais.

## 7. CONCLUSÃO:

Os resultados obtidos neste trabalho comprovam a teoria de Stanimirova et. al. (2004) sobre o colapso da estrutura lamelar e a formação de óxidos mistos com o aumento da temperatura de calcinação, e também a teoria de que a diminuição do valor da energia de *band gap* aumenta o potencial fotocatalítico do material (STANIMIROVA, T.S. et al., 2004), (CHEN et al., 2014). E foi possível perceber que a adição de paládio na estrutura do material não foi eficaz para a reação de fotocatalise, no entanto o tratamento do Pd-HDL por redução ou calcinação, gerou fotocatalisadores com maior potencial catalítico.

A maior limitação encontrada neste trabalho foi a disponibilidade do paládio que é um metal caro, portanto um catalisador desta natureza exige uma aplicação nobre, como ativação de compostos de baixa reatividade para obtenção de produtos de elevado valor agregado. Sendo assim, pensamos em futuramente utilizar esses compostos em reações em fase gasosa para ativação de alcanos ou reações com glicerol para obtenção de produtos de maior valor agregado.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; KOHANSAL, S. Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni-Al layered double hydroxide as a nanosorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Tabriz, Índia; v. 23, n. 3, p. 473–481 , 2012.
- BENÍCIO, L. P. F., et. al. Layered double hidroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *R. Bras. Ci. Solo*, Viçosa, MG; v. 39, [S. n.], p. 1-13, 2015.
- BHARDWAJ, M. et al. Novel heterogeneous catalyst systems based on Pd(0) nanoparticles onto amine functionalized silica-cellulose substrates [Pd(0)-EDA/SCs]: Synthesis, characterization and catalytic activity toward C–C and C–S coupling reactions in water under limiting basic. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Jammu Tawi, Índia; v. 408, n. 0, p. 48–59 , 2015a.
- BISH, D. e BRINDLEY, G. W., A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxycarbonate of the pyroaurite group, **American Mineralogist**, [S.l.], v. 62, [S. n.] p. 458-464, 1977.
- BOTAN, R. *et al.* Síntese e caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno: Hidróxido Duplo Lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, Campinas, SP; v. 21, n. 1, p. 34–38 , 2011.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Bologna, Itália; v. 11, n. 2, p. 173–301 , 1991.
- CHAKRABORTY, S. *et al.* Influence of organically modified NiAl layered double hydroxide (LDH) loading on the rheological properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA)/LDH blend solution. **Powder Technology**, Guwahati, Índia v. 256, p. 196–203 , abr. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101400151X>>. Acesso em: 8 jan. 2016.
- CHEN, G. *et al.* Enhancement photocatalytic degradation of rhodamine B on nanoPt intercalated Zn-Ti layered double hydroxides. **Applied Surface Science**, Nanchang, China; v. 293, p. 345–351 , 2014a.
- CHEREPANOVA, S. V. *et al.* Structure of oxides prepared by decomposition of layered

double Mg–Al and Ni–Al hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, Moscow, Rússia; v. 225, p. 417–426 , 2015.

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** Hyderabad, Índia; v. 124, n. 47, p. 14127–14136 , 2002.

CLAUSE, O. Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. **Journal of Catalysis**, Rueil-Malmaison, França; v. 133, n. 1, p. 231–246 , jan. 1992.

CÓRDOVA, D. I. C. *et al.* Immobilization of laccase on hybrid layered double hydroxide. **Quimica Nova**, Guadalajara, Mexico v. 32, n. 6, p. 1495–1499 , 2009. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349931174&partnerID=tZOtx3y1>>.

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

DAS, J. *et al.* Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, Orissa, Índia; v. 32, n. 3-4, p. 252–260 , maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706000305>>. Acesso em: 3 maio 2016.

DEL ARCO, M.; RIVES, V.; TRUJILLANO, R. Surface and textural properties of hydrotalcite-like materials and their decomposition products. [S.l: s.n.], p. 507–515, 1994.

DONG, F. *et al.* Simultaneous Pd<sup>2+</sup> doping and Pd metal deposition on (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> microspheres for enhanced and stable visible light photocatalysis. **Applied Catalysis A: General**, Chengdu, China; v. 510, p. 161–170 , 2016.

DUSSAULT, L. *et al.*, Microcalorimetry, TPR, and XPS studies of acid-base properties of Ni Cu Mg Al mixed oxides using LDH as precursors, **Thermochimica Acta**, Villeurbanne Cedex, França; v. 434, n. 1-2, p. 93-99, França, 2005.

DŽIMBEG MALČIĆ, V.; BARBARIĆ MIKOČEVIĆ, Ž.; ITRIĆ, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper ( I ). **Technical Gazette**, [S.l.]; v. 1, n. I, p. 117–124 , 2011.

ESCOBEDO M. A.; SÁNCHEZ M. E.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física S.**, Puebla, México; v. 53, n. 5, p. 18–22 , 2007.

EVANS, D. G; DUAN, X.. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. **Chemical communications**, Cambridge, Inglaterra; n. 5, p. 485–96 , 7 fev. 2006.

FAN, G. *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, Beijing, China; v. 43, n. 20, p. 7040–7066 , 2014.

GABROVSKA, M. V. *et al.* Structure and reducibility of the mixed metal oxides obtained from Ni-Al layered double hydroxides: Catalytic activity in CO<sub>2</sub> methanation reaction. **Bulgarian Academy of Sciences**, Sofia, Bulgária; v. 5, n. 4, p.617–624, 2013.

GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water research**, [S. l.]; v. 42, n. 6-7, p. 1343–68 , mar. 2008.

HE, Y. *et al.* Facile and surfactant-free synthesis of supported Pd nanoparticles on hydrotalcite for oxidation of benzyl alcohol. **RSC Adv.**, [S.l.] v. 5, n. 91, p. 74907–74915 , 2015.

HORA, P. H. A.; KARINA, C.; SANTOS, Souza. **Síntese, caracterização, propriedades e aplicação dos sistemas Mg-Al, Zn-Al e Mg-Fe**. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

JIANG, W. *et al.* Preparation and reactivity of UV light-reduced Pd/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst towards the hydrogenation of o-chloronitrobenzene. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 520, [S.n.] p. 65–72 , 2016.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **J. Mater. Chem.**, Oxford, Inglaterra; v. 12, n. 11, p. 3191–3198 , 2002.

KHODAM, F.; REZVANI, Zolfaghar; AMANI-GHADIM, A. R. Fabrication of a novel ZnO/MMO/CNT nanohybrid derived from multi-cationic layered double hydroxide for photocatalytic degradation of azo dye under visible light. **RSC Adv.**, Tabriz, Iran; v. 5, n. 25, p. 19675–19685 , 2015.

LI, C. *et al.* Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media. **Catalysis Today**, Beijing, China; v. 247, p. 163–169 , 2015.

LI, D.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General**, Sendai, Japão; v. 408, n. 1-2, p. 1–24 , 2011.

MARONEZE, M. M. *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, Lorena, SP; v. 9, n. 3, p. 445–458 , 2014.

MIAO, M. Y. *et al.* Hybrid Ni–Al layered double hydroxide/graphene composite supported gold nanoparticles for aerobic selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Adv.**, Beijing, China; v. 5, n. 45, p. 36066–36074 , 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, SP; v.21, p.69-72, fev.1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos De Ferro E Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova** v. 36, n. 1, p. 123–130 , 2013.

PAULA, A.; OLIVEIRA, M. de; SARON, A. Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno. **Revista de Iniciação Científica, Tecnológica e Artística**, [S.l.]; v. 4, n. 2 , 2014.

PEDROTTI, W. **Hidrotalcinatas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás de síntese a partir de biogás**. 2010 p. 108, Dissertação (Mestrado), UFSCar, São Carlos 2010.

PÉREZ-RAMÍREZ, J; MUL, G; MOULIJN, J.A. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co–Al and Ni–Al hydrotalcites. **Vibrational Spectroscopy** [S.l.]; v. 27, n. 1, p. 75–88 , 2001.

PRADO, A. G. S. *et. al.*, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation **Applied catalysis B: Environmental**, Brasília, DF; v.82, [S. n.], p.219-224, 2008

QU, P., TiO-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO colloidal solution, **Journal of Molecular Catalysis A: Chem**, Beijing, China; v. 129, n. 1998, p. 257-268, 1997.

REGELINK, I. C; TEMMINGHOFF, E. J M. Ni adsorption and Ni-Al LDH precipitation in a sandy aquifer: an experimental and mechanistic modeling study. **Environmental pollution**, [S.n.]; v. 159, n. 3, p. 716–21 , mar. 2011.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, Salamanca, Espanha; v. 75, n. 1, p. 19–25 , 2002.

SANTOS, S. S. dos; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, Belém, PA; v. 57, n. 343, p. 274–280 , 2011.

SILVA, M. L. N. da *et al.* Poly(vinyl alcohol) composites containing layered hydroxide salts, intercalated with anionic azo dyes (tropaeolin 0 and tropaeolin 0). **Polímeros** [S.n.]; v. 23, n. 2, p. 248–256 , 2013.

SILVA, R. A. da. **Efeito da adição de paládio sobre as propriedades fotocatalíticas do óxido de titânio suportado em óxido de alumínio**. 2015. p. 58. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 2015.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J. E.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Bookman, Porto Alegre, 2002

STANIMIROVA, T.S. *et al.* Thermal evolution of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcites. **Clay Minerals**, Sofia, Bulgária; v. 39, n. 2, p. 177–191 , 1 jun. 2004.

STANIMIROVA, Ts *et al.* Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. **Journal of Materials Science**, Sofia, Bulgária; v. 34, n. 17, p. 4153–4161 , 1999.

TICHIT, D.; QOC, B., Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. **CATTECH**, [S.n.]; v. 7, n. 6, p. 206-2017, 2003

TOLEDO, T. V. *et al.* Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito

magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, Viçosa, MG; v. 36, n. 3, p. 419–425 , 2013.

WANG, H.; ZHENG, C.; LI, F. Biopolymer-induced microstructure-controlled fabrication of Ni–Al layered double hydroxide films. **Chemical Engineering Journal**, Beijing, China; v. 158, n. 3, p. 633–640 , abr. 2010.

ZHANG, Q. *et al.* The in situ shape-controlled synthesis and structure–activity relationship of Pd nanocrystal catalysts supported on layered double hydroxide. **Catalysis Science & Technology**, Beijing, China; v. 3, n. 8, p. 2016 , 2013.

YAN, D. P. *et. al.*, In Situ Polymerization of the 4-Vinylbenzenesulfonic Anion in Ni–Al–Layered Double Hydroxide and Its Molecular Dynamic Simulation **Journal of Physical Chemistry A**, Beijing, China; v. 112, n. 33, p. 7671-7681, 2008

YOSHIHIRO T., *et. al.*, TAKASHI K., MASAYUKI N., KENGI, U., TAKAYA Y. Luminescence of rhodamine dyes doped in amorphous silica glasses. **Journal of Luminescence**, [S.l.] v. 60 , [S.n.], p. 451-453, 1994