



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



ANA PAULA POLZIN DE MELO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
CAULINITA/TiO<sub>2</sub> COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO  
FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS.**

Dissertação

PATO BRANCO  
2019

ANA PAULA POLZIN DE MELO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
CAULINITA/TiO<sub>2</sub> COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO  
FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Professora Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Professora Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Mariana De Souza Sikora

PATO BRANCO  
2019

M528s Melo, Ana Paula Polzin.  
Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinata/TiO<sub>2</sub> com potencial aplicação como fotocalisadores heterogêneos / Ana Paula Polzin Melo. -- 2019.  
92 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz  
Coorientadora: Profa. Dra. Mariana de Souza Sikora  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.  
Bibliografia: f. 77 - 92.

1. Caulim. 2. Catálise heterogênea. 3. Cinética química. 4. Corantes. I. Parabocz, Cristiane Regina Budziak, orient. II. Sikora, Mariana de Souza, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por  
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



---

---

## **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 91**

### **TÍTULO DA DISSERTAÇÃO**

*“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE CAULINITA/ TiO<sub>2</sub> COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS”.*

**Ana Paula Polzin de Melo**

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia 29 de março de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais– no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

BANCA EXAMINADORA:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz – Presidente – UTFPR

Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues – UTFPR

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann – UTFPR

Prof. Dr. Rafael Marangoni - UNICENTRO/Guarapuava

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

PATO BRANCO, 27 DE MAIO DE 2019.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sem suas bênçãos eu não teria conquistado mais essa etapa tão importante em minha vida.

Ao meu filhinho tão amado Enzo que entendia quando a mamãe tinha que deixar de participar de suas brincadeiras para poder estudar.

Ao meu marido Juliano pelo incentivo a fazer minha inscrição no mestrado, e também por sempre estar ao meu lado nos momentos bons e ruins. Pelo seu apoio em todas minhas escolhas. Por todo seu carinho, dedicação e compreensão durante os momentos de ausência.

Aos meus pais Roseli e Luiz e minhas irmãs Carla e Telma, meus sobrinhos por todo o apoio e palavras de estímulos durante essa caminhada. À todos meus familiares que de alguma forma sempre me apoiaram durante o mestrado.

A minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz o meu muito obrigado, pois sem sua motivação não teria nem feito a minha inscrição para o mestrado, portanto se hoje estou concluindo esta etapa é devido ao seu estímulo. Quero também agradecer por todos os seus ensinamentos, conversas, paciência e amizade que tivemos neste período de dois anos.

Sou imensamente grata a minha co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Mariana De Souza Sikora pelo auxílio nesta caminhada com todo seu conhecimento, motivação e paciência.

A professora Elídia pela doação do butóxido de titânio e pelo auxílio na obtenção do citrato de titânio usando o método dos precursores poliméricos. Também a professora Raquel pela gentil doação do corante.

A minha amiga Tayla por sempre ouvir meus desabafos, me encorajar nos momentos mais difíceis e sempre estar do meu lado com pensamentos positivos para me impulsionar a conquistar este título.

A Edenes e aos estagiários do Laboratório de Química UTFPR – Campus Pato Branco, pelo suporte na realização do projeto. Ao professor Júlio Cesar Klein das Neves do Campus de Curitiba que realizou as análises de MEV e EDS e também a Anne Raquel Sotiles que realizou análise de MEV e EDS, DRUV-Vis e ICP.

A CAPES pelo suporte financeiro de um ano.

Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram de alguma forma para o desenvolvimento deste projeto e obtenção do título de mestre.

## RESUMO

Melo, Ana Paula Polzin de. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita/TiO<sub>2</sub> com potencial aplicação como fotocatalisadores heterogêneos.** 93 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

O presente trabalho utilizou a caulinita como material base para a obtenção dos materiais nanocompósitos. A caulinita foi utilizada na forma *in natura*, tratada termicamente a 700 °C e tratada quimicamente usando os ácidos fosfórico e sulfúrico. O objetivo dos diversos tratamentos foi modificar sua estrutura e fazer dela um melhor suporte para o TiO<sub>2</sub>. Por intermédio do método dos precursores poliméricos, foi sintetizado o TiO<sub>2</sub> e realizada a combinação das amostras de caulinita e TiO<sub>2</sub> para a formação dos nanocompósitos. Estes nanomateriais foram aplicados no processo de fotocatalise heterogênea para fotodegradar o corante vermelho reativo 195. Os nanocompósitos foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), UV-Vis para determinar o Band Gap, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A degradação do corante foi monitorada pela espectroscopia UV-Vis (542 nm). Pelos espectros de FTIR das amostras, foi possível verificar as bandas características da caulinita *in natura*, e o aparecimento de vibrações características da metacaulinita. A análise de DRX revelou que foi possível promover o aumento da cristalinidade das amostras de caulinita após tratamento com o citrato de titânio, isto pode ser decorrente da adesão do óxido na superfície da caulinita. Pela análise de EDS, foi possível estimar a quantidade de Ti nas amostras sintetizadas, sendo que seu valor ficou entre 6,32 a 11,61 %. As análises por ICP mostram que as amostras apresentam de 26 a 40% de Ti. Os dados do GAP variam de 1,69 a 3,44 para as amostras com e sem Ti em sua composição.

**Palavras-Chave:** Caulinita, metacaulinita, ativação ácida, Método dos Precursores Poliméricos, fotocatalise heterogênea.

## ABSTRACT

Melo, Ana Paula Polzin de. **Synthesis and characterization of kaolinite / TiO<sub>2</sub> nanocomposites with potential application as heterogeneous photocatalyzers.** 2019. 93 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

The present work used kaolinite as the base material for the preparation of nanocomposite materials. The kaolinite was used in the in natura form, heat treated at 700 °C and chemically treated using phosphoric and sulfuric acids. The purpose of the various treatments was to modify its structure and make it a better support for TiO<sub>2</sub>. Polymer precursors were synthesized using TiO<sub>2</sub> and the kaolinite and TiO<sub>2</sub> samples were combined to form the nanocomposites. These nanomaterials were applied in the heterogeneous photocatalysis process to photodegrade the reactive red dye 195. The nanocomposites were characterized by X-ray diffractometry (XRD), UV-Vis to determine Band Gap, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). The degradation of the dye was monitored by UV-Vis spectroscopy (542 nm). By the FTIR spectra of the samples it was possible to verify the characteristic bands of kaolinite in natura, and the appearance of vibrations characteristic of metakaolinite. XRD analysis revealed that it was possible to increase the crystallinity of kaolinite samples after treatment with titanium citrate, this may be due to the adhesion of the oxide to the kaolinite surface. By the EDS analysis it was possible to estimate the amount of Ti in the synthesized samples, and its value was between 6.32 and 11.61%. ICP analysis shows that the samples have 26 to 40% Ti. The GAP data range from 1.69 to 3.44 for the samples with and without Ti in its composition.

**Keywords:** Kaolinite, metakaolinite, Acid Activation, Polymeric Precursor Method, Heterogeneous Photocatalysis.

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
BET	Método de Brunauer, Emmet e Teller
CI	Colour Index
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
K	Caulinita
KC	Metacaulinita
KCP	Metacaulinita ativada com ácido fosfórico
KCS	Metacaulinita ativada com ácido sulfúrico
KCPT	Metacaulinita ativada com ácido fosfórico e citrato de titânio
KCST	Metacaulinita ativada com ácido sulfúrico e citrato de titânio
KM	Kubelka Munk
KIN	Caulinita <i>in natura</i>
KINP	Caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico
KINS	Caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico
KINT	Caulinita <i>in natura</i> com citrato de titânio
KINPT	Caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico e citrato de titânio
KINST	Caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico e citrato de titânio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
pH	Potencial de Hidrogênio
POAs	Processo oxidativo avançados
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
UV-Vis	Espectrometria UV-Visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 Objetivo Geral .....	18
2.2 Objetivos Específicos .....	18
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>19</b>
3.1 Caulinita .....	19
3.1.1 Tratamento Ácido da Caulinita .....	20
3.1.2 Tratamento Térmico .....	21
3.2 Indústria Têxtil .....	22
3.2.1 Efluentes Têxteis .....	23
3.3 Corantes .....	23
3.3.1 Vermelho reativo 195 .....	24
3.3.2 Processos utilizados para tratamento de efluentes de indústrias têxteis .....	26
3.4 Processos Oxidativos Avançados .....	26
3.4.1 Fotólise .....	28
3.4.2 Fotocatálise Heterogênea .....	30
3.5 Dióxido de Titânio - TiO <sub>2</sub> .....	33
3.6 Método dos Precursores Poliméricos - Pechini .....	35
<b>4 MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
4.1 Reagentes .....	38
4.2 Preparo da Amostra de Caulinita .....	38
4.3 Tratamento Térmico .....	38
4.4 Ativação Ácida .....	39
4.5 Síntese do citrato de Ti e dos nanomateriais .....	39
4.6 Gravimetria para determinação da quantidade do TiO <sub>2</sub> .....	41
4.7 Aplicação dos nanomateriais em fotocatalise .....	41
4.8 Técnicas de Análise e Caracterização .....	43
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
5.1 Difractometria de Raio X (DRX) .....	47
5.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	51
5.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) + Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	57

a) KINT      b) KINPT .....	61
<b>5.4 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) .....</b>	<b>64</b>
5.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis (DR-UV-Vis) .....	65
5.6 Espectrometria UV-Visível do corante Vermelho Reativo 195 .....	67
5.7 Fotodegradação do Corante Vermelho Reativo 195 .....	69
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>
<b>7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS .....</b>	<b>77</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas da caulinita por intermédio de interações de hidrogênio. ....	19
Figura 2: Estrutura molecular do corante Reativo Vermelho195. ....	24
Figura 3: POAs meios de obtenção do radical hidroxila. ....	27
Figura 4: Princípios do processo fotocatalítico heterogêneo de um semicondutor. ....	31
Figura 5: Ilustração das estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> . ....	33
Figura 6: Reação química de quelação do ácido cítrico formando o citrato metálico. .....	36
Figura 7: Reação de esterificação, formação do polímero. ....	36
Figura 8: Difratoograma das amostras caulinita <i>in natura</i> (KIN), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico (KINP) e caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico (KINS). ....	47
Figura 9: Difratoograma das amostras caulinita <i>in natura</i> após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINT), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINPT) e caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINST). ....	48
Figura 10: Difratoograma das amostras metacaulinita (KC), metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS). ....	50
Figura 11: Difratoograma das amostras metacaulinita após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCPT) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCST). ....	51
Figura 12: Espectros de infravermelho das amostras caulinita <i>in natura</i> (KIN), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico (KINP) e caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico (KINS), com mudança de escala entre as regiões 3100 – 1300 cm <sup>-1</sup> . ....	52
Figura 13: Espectro de infravermelho das amostras caulinita <i>in natura</i> (KIN), caulinita <i>in natura</i> após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINT), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINPT) e caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINST). ....	54
Figura 14: Espectro de infravermelho das amostras caulinita <i>in natura</i> (KIN), metacaulinita (KC), metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS). ....	55

Figura 15: Espectro de infravermelho das amostras metacaulinita (KC), metacaulinita após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCPT) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCST).....	57
Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) caulinita <i>in natura</i> (KIN), b) caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico (KINP), c) caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico (KINS), d) caulinita <i>in natura</i> após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINT), e) caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINPT) e f) caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KINST), com ampliação de 500 vezes. ....	58
Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) metacaulinita (KC), b) metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP), c) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS), d) metacaulinita após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCT), e) metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCPT) e f) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO <sub>2</sub> (KCST), com ampliação de 500 vezes. ....	59
Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras caulinita <i>in natura</i> após tratamento com o citrato de Ti (KINT), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico e após tratamento com o citrato de Ti (KINPT), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico e após tratamento com o citrato de Ti (KINST), metacaulinita após tratamento com citrato de Ti (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico e após tratamento com citrato de Ti (KCPT), e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após tratamento com o citrato de Ti (KCST), com ampliação de 20 mil vezes. ....	61
Figura 19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras caulinita <i>in natura</i> após tratamento com o citrato de Ti (KINT), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido fosfórico e após tratamento com o citrato de Ti (KINPT), caulinita <i>in natura</i> ativada com ácido sulfúrico e após tratamento com o citrato de Ti (KINST), metacaulinita após tratamento com citrato de Ti (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico e após tratamento com citrato de Ti (KCPT), e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após tratamento com o citrato de Ti (KCST), com ampliação de 50 mil vezes. ....	62
Figura 20: Espectro de UV-Vis da amostra KC. ....	66

Figura 21: Espectro realizado no espectrofotômetro com varredura de 190 a 1100 nm em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. ....	68
Figura 22: Espectro de varredura UV- Vis do corante Vermelho Reativo 195, na concentração 50 mg L-1.....	69
Figura 23: Espectro de varredura UV- Vis de degradação corante VR 195 na fotólise. ....	70
Figura 24: Teste de fotólise, adsorção e de fotocatalise da solução do corante VR 195. a) KIN, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; b) KINP, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; c) KINS, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; d) KINT, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; e) KINPT, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; f) KINST, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; g) KC, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; h) KCP, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; i) KCS, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; j) KCT, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V; k) KCPT, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V e l) KCST, TiO <sub>2</sub> D e TiO <sub>2</sub> V.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características do Vermelho Reativo 195. ....	25
Tabela 2: Sistemas típicos de POAs. ....	28
Tabela 3: Valores de comprimento de onda de cada fonte de radiação UV. ....	29
Tabela 4: Reagentes utilizados nos experimentos para obtenção das amostras. ....	38
Tabela 5: Propriedades físicas e químicas da caulinita em estudo. ....	38
Tabela 6: Identificação das amostras de acordo com o tratamento empregado. ....	41
Tabela 7: Parâmetros instrumentais e condições operacionais do equipamento. ....	45
Tabela 8: Composição em % de Al e Si das amostras. ....	60
Tabela 9: Composição em % de Al, Si e Ti das amostras. ....	64
Tabela 10: Quantidade de Ti em mg/g das amostras. ....	65
Tabela 11: Valores de Band Gap das amostras. ....	67
Tabela 12: Valores médios da constante de velocidade e da % de eficiência para cada amostra e o desvio padrão. ....	74

## 1 INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes coloridos produzidos por indústrias têxteis reflete um risco ambiental para o ecossistema e, dessa forma, um tratamento antes do descarte em rios precisa ser realizado. A descarga direta desses efluentes no ambiente afeta o seu estado ecológico, causando várias mudanças indesejáveis, visto que, mesmo em concentrações baixas, os corantes ocasionam problemas de turbidez, pH, produtos químicos tóxicos, entre outros (BARBOSA et al., 2015; CHOWDHURY; VIRARAGHAVAN, 2009; VERMA, DASH, BHUNIA, 2012).

Essas indústrias buscam novas tecnologias para solucionar as dificuldades de remoção desses corantes dos efluentes (VERMA, DASH, BHUNIA, 2012). Neste contexto, um material que está ganhando importância neste tipo de tratamento é a caulinita, devido à sua natureza não tóxica e baixo custo, com aplicações em tratamentos de efluentes industriais, como adsorção de corantes, poluentes orgânicos, metais pesados, entre outros (MAGRIOTIS et al., 2010; HAI et al., 2015).

A caulinita apresenta propriedades como alta área superficial, capacidade de adsorção, estabilidade térmica em temperaturas inferiores a 450 °C, em temperaturas superiores levam à formação de metacaulinita. Essas particularidades permitem que a caulinita seja sujeita a modificações estruturais e químicas (CAGLAR, 2012; PTÁČEK et al., 2010; PEREZ et al., 2014) que podem ser feitas por inúmeras técnicas que incluem, entre outras, a ativação mecanoquímica, intercalação, tratamento térmico e ativação química – ativação com ácido (KOOLI et al., 2015; PANDA et al., 2010), agregando à argila capacidade de ser aplicada como catalisador ou suporte catalítico (CAGLAR, 2012; PTÁČEK et al., 2010; PEREZ et al., 2014).

Recentemente, muitos estudos têm aplicado a caulinita como substrato para incorporar nanopartículas de dióxido de titânio. Tais estudos relatam que o composto  $K/TiO_2$  possui bons resultados no processo fotocatalítico (KOCI, 2011; WANG et al., 2011). Um dos métodos utilizado para sintetizar o  $TiO_2$  é o Método dos Precursores Poliméricos (MPP) (MARQUES et al., 2009 e NAKATA et al., 2015).

O método dos precursores poliméricos ou método de Pechini consiste na preparação de nanomateriais (QUIROZ et al., 2013), filmes finos e óxidos inorgânicos (CIACO et al., 2004; WINCK et al., 2017) por meio da formação de uma rede

polimérica (resina), onde os íons metálicos estão distribuídos de forma homogênea (JESUS; SILVA; MACEDO, 2009; JESUS et al., 2010).

O presente trabalho tem o propósito de trabalhar com a caulinita *in natura* e com a metacaulinita e realizar ativação ácida nas mesmas, visando melhorar suas propriedades texturais e torná-la um melhor substrato para o  $\text{TiO}_2$ . Com a utilização do método dos precursores poliméricos, busca-se desenvolver uma nova síntese para obtenção de nanomateriais de  $\text{K/TiO}_2$  para tratamento do corante Vermelho Reativo 195, este usualmente utilizados pelas indústrias têxteis. Vale salientar que até o presente momento não foi encontrado na literatura o uso de nanocompósitos  $\text{K/TiO}_2$  para degradação fotocatalítica do referido corante, ressaltando a importância deste trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Determinar a composição mais eficiente dos nanocompósitos de K/TiO<sub>2</sub> para aplicação na fotodegradação heterogênea do corante Vermelho Reativo 195.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Fazer ativação química na KIN usando os ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>;
- Submeter a KIN a um tratamento térmico de 700°C e posteriormente submetê-la à ativação ácida usando os ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>;
- Caracterizar a KIN e as amostras obtidas após os tratamentos térmicos e químicos utilizando as técnicas de DRX, FTIR e MEV+EDS;
- Utilizar a KIN e as amostras obtidas após os tratamentos térmicos e químicos para sintetizar os nanocompósitos de K/TiO<sub>2</sub>, por meio do método dos precursores poliméricos, usando o butóxido de titânio (IV) como precursor do TiO<sub>2</sub>;
- Caracterizar os nanomateriais formados por K/TiO<sub>2</sub>, utilizando as técnicas de DRX, MEV+EDS e FTIR;
- Realizar análise UV-Vis para determinar o band gap de todas as amostras e verificar a relação do band gap com a fotocatalise;
- Testar a capacidade de adsorção da KIN e das demais amostras utilizando o corante Vermelho Reativo 195;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico de todas as amostras na fotodegradação do corante Vermelho Reativo 195, por meio da técnica de UV-Vis e determinar a composição que apresenta maior atividade fotocatalítica;
- Calcular a eficiência da fotodegradação de cada amostra e a constante de velocidade da reação;
- Realizar o estudo da cinética da reação no processo de fotocatalise heterogênea das amostras.

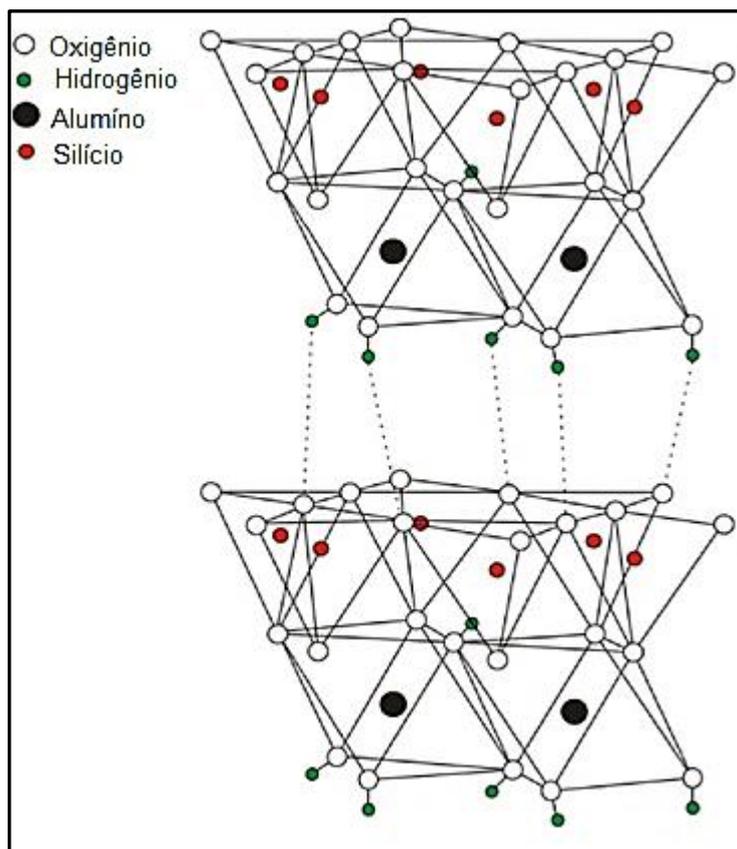
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Caulinita

A caulinita (K) é originada pela decomposição de feldspatos (feldspato de potássio), granito e silicatos de alumínio (PANDA et al., 2010; VARGA, 2007). A K é um dos minerais mais abundantes nos solos (Guerra et al., 2008), que pode conter em sua composição quartzo, mica, hematita, entre outros (PANDA et al., 2010).

A fórmula química da K é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , sendo sua estrutura do tipo 1:1, ou seja, ela é formada por folhas tetraédricas compostas por  $\text{SiO}_4$ , e folhas octaédricas compostas por  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  (CAGLAR, 2012; CAGLAR et al., 2013; CHENG et al., 2010; HAI et al., 2015; VARGA, 2007). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa a estrutura da K e as interações de hidrogênio.

**Figura 1: Estruturas da caulinita por intermédio de interações de hidrogênio.**



**Fonte:** CHENG et al., 2012.

A K é uma matéria-prima industrial importante com diversas aplicações, como por exemplo, revestimento de papel, cerâmica, tinta, cimento, tratamento de águas

residuais, indústrias farmacêuticas, produção de borracha e como aditivo de polímeros (WANG et al., 2011; CHENG et al., 2015). Em relação à área ambiental, esta argila está ganhando importância devido à sua natureza não tóxica e baixo custo, com aplicações em tratamentos de efluentes industriais, como adsorção de corantes, poluentes orgânicos, metais pesados, entre outros (MAGRIOTIS et al., 2010; HAI et al., 2015). Devido a essas propriedades, a caulinita é aplicada como suporte para fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$ ) já que o objetivo é aumentar a área superficial desse fotocatalisador e conseqüentemente melhorar a eficiência fotocatalítica (ZHANG, GAN, ZHANG, 2011).

### 3.1.1 Tratamento Ácido da Caulinita

Inúmeras técnicas foram propostas para modificar e melhorar as propriedades das argilas, que incluem, entre outras, a ativação mecanoquímica, intercalação, tratamento termoquímico e ativação química; dentre os métodos químicos, destaca-se a ativação ácida (HAI et al., 2015; KOOLI et al., 2015; PANDA et al., 2010).

Para a ativação ácida das argilas, utilizam-se ácidos inorgânicos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ou orgânicos (acético, cítrico, oxálico e láctico). Durante esse processo, ocorrem mudanças na estrutura do aluminossilicato devido ao rearranjo da estrutura e à dissolução de íons  $\text{Al}^{3+}$  estruturais, estes por sua vez são mais suscetíveis ao tratamento ácido que os íons  $\text{Si}^{4+}$  da folha tetraédrica (GAO et al., 2016; HAI et al., 2015; KOOLI et al., 2015; PANDA et al., 2010). Portanto, o método de ativação ácida consiste na lixiviação dos íons metálicos da argila (KOOLI et al., 2015).

O tratamento ácido também resulta em desagregação das partículas da argila, eliminação de impurezas minerais e de materiais voláteis e na dissolução de camadas externas, alterando assim a composição e a estrutura química (AYODELE, 2013; LENARDA et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2011; PANDA et al., 2010), o que contribui para a produção de um sólido poroso composto principalmente de  $\text{SiO}_2$  amorfa, com elevada área superficial ( $297,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e alto grau de porosidade (CRISTÓBAL et al., 2009; GAO et al., 2016; HAI et al., 2015; KOOLI et al., 2015; LEAL et al., 2017; LIMA et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2011; NGUETNKAM et al., 2011; PANDA et al., 2010). A formação deste material depende de fatores como a intensidade e das condições do tratamento, bem como da origem geográfica da

argila, da natureza do ácido e suas concentrações, tempo e temperatura da ativação ácida (GAO et al., 2016; KOOLI et al., 2015; LENARDA et al., 2007).

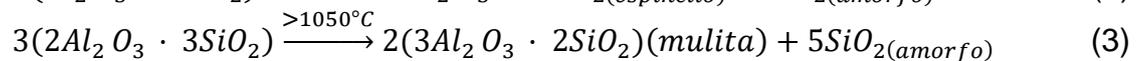
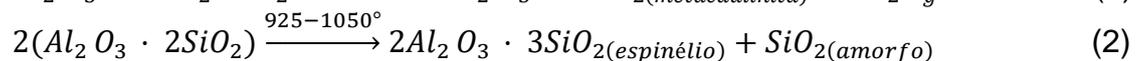
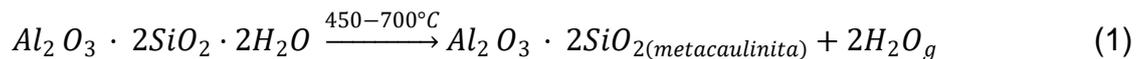
Contudo, alguns estudos relatam que a ativação ácida da KIN é difícil uma vez que a caulinita apresenta resistência à lixiviação ácida decorrente do seu elevado teor de alumínio octaédrico, sendo sugerido um tratamento térmico antes do procedimento ácido, pois a transformação da K em metacaulinita (KC) torna esse mineral mais vulnerável à lixiviação de cátions de Al, Fe e Mg da camada octaédrica (GAO et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2011; LENARDA et al., 2007).

### 3.1.2 Tratamento Térmico

Através da calcinação da K a temperaturas elevadas (450 - 700 °C), ocorre a formação da fase KC ( $Al_2Si_2O_7$ ), que é estruturalmente desordenada e metaestável, originada pela desidroxilação, que é um processo endotérmico. A transição de K para KC é acompanhada da perda de água estrutural e da destruição da estrutura cristalina, sendo uma parte do octaedro mantida, mas a sua grande maioria transformada em unidades tetra e pentacoordenadas. Nesta fase, a K é mais suscetível ao ataque ácido do que a forma *in natura* (GAO et al., 2016; LENARDA et al., 2007; PTÁČEK et al., 2010; STENGL; POPELKOVÁ; GRYGAR, 2014).

Por meio da reação exotérmica até 950 °C da KC, são obtidos o espinélio cúbico e a sílica amorfa (PTÁČEK et al., 2010). Após uma nova calcinação a 1100 °C, a fase de espinélio se transforma em mulita (termodinamicamente estável), e, por fim, a cristalização da cristobalita altamente cristalina ocorre a partir de sílica amorfa (PTÁČEK et al., 2010; STENGL; POPELKOVÁ; GRYGAR, 2014).

As seguintes reações químicas (1 a 4) demonstram o comportamento térmico da K após a calcinação em diferentes temperaturas (PTÁČEK et al., 2011):



Todo o processo é afetado por inúmeros fatores como, por exemplo, o grau de desordem da estrutura da K, taxa de aquecimento, quantidade e tipo de impurezas, tamanho da partícula, entre outros (PTÁČEK et al., 2010). Vale ressaltar também que as temperaturas das transições de fase estão diretamente relacionadas com as propriedades físico-químicas do caulim cru (LENARDA et al., 2007).

### 3.2 Indústria Têxtil

Podemos destacar a indústria têxtil como sendo a indústria mais quimicamente intensiva do planeta e uma das principais poluidoras das águas potáveis (VERMA, DASH, BHUNIA, 2012) já que produz grandes volumes de efluentes (PEREIRA; FREIRE, 2005). O lançamento direto deste efluente reflete um risco ambiental, pois afeta seu estado ecológico, causando mudanças indesejáveis visto que, mesmo em concentrações baixas, os corantes orgânicos ocasionam problemas de turbidez e formação de produtos de degradação tóxicos (BARBOSA et al., 2015; CHOWDHURY; VIRARAGHAVAN, 2009; VERMA, DASH, BHUNIA, 2012).

A etapa de tingimento na indústria têxtil produz águas residuais de cor intensa, relacionadas à mistura de diferentes tipos de corantes e produtos auxiliares, como ácidos orgânicos, agentes de fixação e de redutores. Vários fatores influenciam a quantidade e composição dessas águas residuais, incluindo os tecidos processados, o tipo de processo e os produtos químicos utilizados (SOARES et al., 2015).

Um dos maiores problemas enfrentados por este tipo de indústria está centrado no controle e na remoção dos corantes presentes nas águas residuais (SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). As indústrias têxteis buscam por novas tecnologias para solucionar as dificuldades de remoção desses corantes dos efluentes de forma a diminuir os danos ambientais causados por eles, contudo a remoção da coloração das águas residuais têxteis por meio de tecnologias mais baratas e favoráveis ao meio ambiente ainda é um grande desafio (VERMA, DASH, BHUNIA, 2012).

### 3.2.1 Efluentes Têxteis

A composição dos efluentes depende do tipo de substâncias empregadas, dos compostos orgânicos, produtos químicos e corantes usados nos estágios do processamento seco e úmido (SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

Os efluentes apresentam alta carga orgânica e demanda bioquímica de oxigênio, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, coloração intensa, sólidos suspensos, pH variável e grande quantidade de sal (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOMAYAJULA, et al., 2012).

O efluente têxtil é composto por diversos corantes, que, devido às suas estruturas e seu alto peso molecular, apresentam baixa biodegradabilidade (VERM; DASH; BHUNIA, 2012). Quando descartados em corpos hídricos, provocam problemas estéticos e também podem causar impacto ambiental uma vez que interferem nos processos de fotossíntese (SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2008).

### 3.3 Corantes

Os corantes são compostos químicos orgânicos que têm o objetivo de conferir cor às fibras sob condições de processos preestabelecidas. Para cada tipo de fibra, existe uma espécie de corante, como é o caso das fibras celulósicas, como o algodão, que usam os corantes reativos, diretos, azoicos e sulfurosos (MENDA et al., 2011).

Estes corantes são divididos em três principais classes: os aniônicos representados pelos corantes diretos, ácidos e reativos, os catiônicos, que englobam todos os corantes básicos e os não iônicos, que correspondem à classe dos corantes dispersos (AKSAKAL; UCUN, 2010; MAHMOUD et al., 2016; PEREZ, J. et al., 2018).

Os dois principais componentes das moléculas dos corantes são os grupos cromóforos, que são responsáveis pela coloração, sendo os cromóforos mais significativos os azos (-N=N-), carbonila (C=O), entre outros, e os auxocromos, que, além de auxiliarem o grupo cromóforo, permitem que a molécula se torne solúvel em água, se fixe nas fibras têxteis e aumentam a intensidade da cor (GUPTA; SUHAS, 2009; MOLINARI et al., 2004; SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007; ZHANG; YUAN; LIU, 2015). Dentre os auxocromos, se destacam os grupos amina (-NH<sub>2</sub>), carboxílico

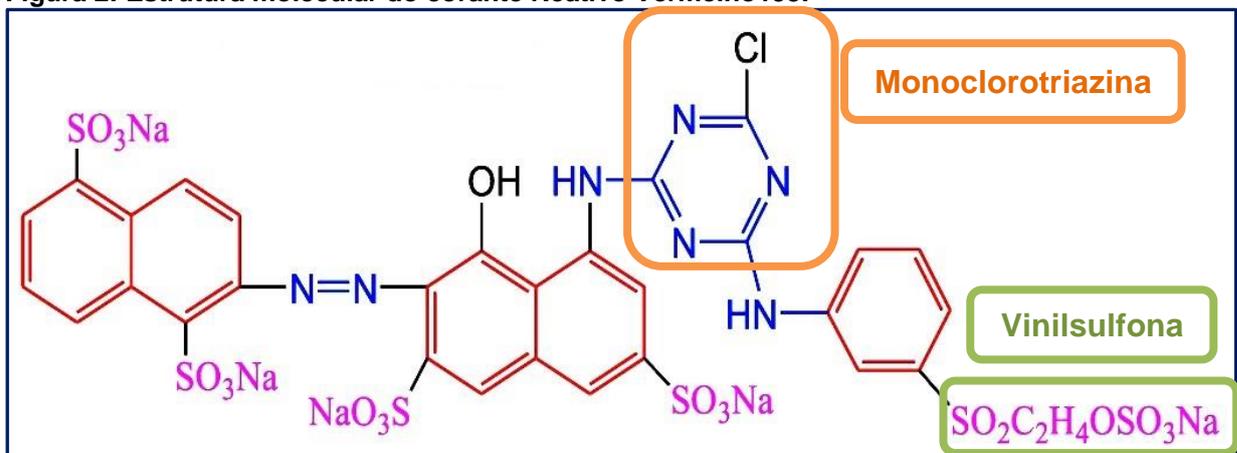
(-COOH), entre outros. Os auxocromos podem pertencer às classes de corante reativo, ácido, direto, básico, etc (MOLINARI et al., 2004; PEREZ, J. et al., 2018; SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

Dentre essa diversidade de corantes, destaca-se o corante reativo do grupo cromóforo azo -N=N-, que apresenta um consumo de 60% do mercado mundial pelas indústrias têxteis (KUNZ et al., 2002; PEREIRA; FREIRE, 2005). Estes corantes reativos são usados para conferir cor ao algodão que atinge metade do mercado mundial de fibras têxteis (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

### 3.3.1 Vermelho reativo 195

O corante Vermelho Reativo 195, também conhecido pelo nome comercial de Vermelho Reativo BF-4B, é um exemplo de um corante reativo heterobifuncional (DURSUN; TEPE, 2011; MARÍN, 2015; TURKTEN; CINAR, 2017). Ele possui uma dupla ligação de nitrogênio -N=N- (azo) e é um corante reativo heterobifuncional, que possui em sua estrutura os dois grupos reativos: vinilsulfona e monoclorotriazina, (DURSUN; TEPE, 2011; TURKTEN; CINAR, 2017) conforme pode ser visualizado em destaque na Figura 2. Estes dois grupos reativos permitem maior capacidade de reagir com as fibras dos tecidos (CHRISTIE, 2003 *apud* MARÍN, 2015).

Figura 2: Estrutura molecular do corante Reativo Vermelho195.



Fonte: DONG; WANG, LI, 2019.

O corante Vermelho Reativo 195 foi recentemente aceito como modelo para estudos no processo de adsorção e de degradação dos corantes da classe azo, por

ser excessivamente empregado pelas indústrias têxteis (TURKTEN; CINAR, 2017). Possui alto peso molecular e sua absorvância máxima está na faixa de 540 nm ( $\lambda_{max}$ ) (TURKTEN; CINAR, 2017). Algumas das características do Vermelho Reativo 195 estão expostas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Características do Vermelho Reativo 195.

Parâmetro	Valor
Solubilidade	100 (g L <sup>-1</sup> a 30°C)
pH	7 – 8,5
( $\lambda_{max}$ )	540 – 547 nm
Peso Molecular	1136,31 g mol <sup>-1</sup>

**Fonte:** (DURSUN; TEPE, 2011; FARABEGOLI, et al., 2010; KHAN et al., 2014; MAHMOUD et al., 2016; TURKTEN; CINAR, 2017).

Por ser um corante reativo e apresentar em sua estrutura os grupos sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ), o corante Vermelho Reativo 195 é facilmente dissociado e apresenta carga negativa, (DURSUN; TEPE, 2011) caracterizando-o como um corante aniônico (AKSAKAL; UCUN, 2010). Sendo estes corantes os mais problemáticos, pois possuem cor brilhante, propriedades reativas e ácidas solúveis em água, (VIMONSES, et al., 2009) e a sua descoloração resulta na destruição do sistema cromóforo podendo resultar na formação de intermediários tóxicos (TURKTEN; CINAR, 2017).

Diversas pesquisas apresentam os efeitos maléficos da eliminação das águas residuais contendo azocorantes no meio aquático, tais como: poluição visual (mudanças na intensidade e na tonalidade da coloração das águas) e capacidade de alterar ciclos biológicos (processo de fotossíntese), devido a sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os corantes reativos são uma ameaça eminente para os ecossistemas, especialmente pelo efeito de bloquear a passagem da luz solar e, conseqüentemente, reduzir o processo de fotossíntese e a concentração de oxigênio dissolvido na água (AKSAKAL; UCUN, 2010; PEREIRA; FREIRE, 2005; SOMAYAJULA, et al., 2012). Outro exemplo dos danos causados pelos efluentes têxteis aos peixes é decorrente dos sólidos em suspensão, que podem obstruir as brânquias dos peixes, matando-os ou diminuindo sua taxa de crescimento (TÜFEKCI; SIVRI; TOROZ, 2007).

### 3.3.2 Processos utilizados para tratamento de efluentes de indústrias têxteis

Para tratar efluentes contendo corantes, emprega-se uma combinação de processos biológicos, físicos e químicos, dentre eles precipitação química, coagulação-floculação, processos eletroquímicos, adsorção, precipitação, eletrodiálise, entre outros, para auferir um nível apropriado da remoção da coloração (DURSUN; TEPE, 2011; FREIRE; DURÁN, 2000).

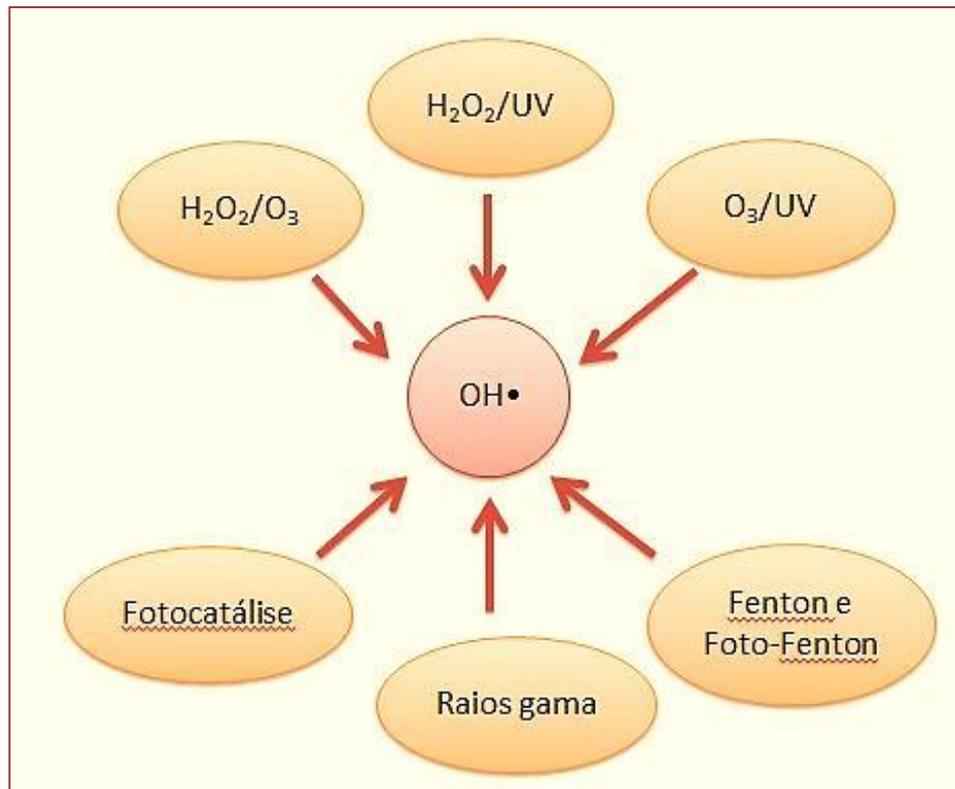
Devido à baixa eficiência das tecnologias convencionais utilizadas pela indústria têxtil para remoção dos corantes, tem-se buscado produzir tecnologias eficientes e práticas para a eliminação e degradação dos corantes minimizando assim seu impacto ambiental, (MAHMOUD, 2016; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). Um conjunto de processos de tratamento que tem despertado interesse considerável para o tratamento de efluentes são os POAs, pois são efetivos e sustentáveis em longo prazo (BERGAMINI; AZEVEDO; ARAÚJO, 2009).

### 3.4 Processos Oxidativos Avançados

POAs é um conjunto de técnicas inovadoras eficientes para tratamentos de poluentes orgânicos e inorgânicos que estão presentes, por exemplo, em águas residuais. Estes compostos são resistentes aos processos de tratamentos convencionais e os POAs são capazes de acelerar a oxidação e a degradação desta vasta gama de poluentes (JOSEPH, et al., 2009; RODRIGUEZ et al., 2002).

Os POAs são tecnologias que utilizam geralmente um agente oxidante forte ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) e/ou um catalisador (Fe,  $TiO_2$ ) na presença ou não de uma fonte de radiação. Radical hidroxila ( $OH\cdot$ ) se forma nesse processo (BERGAMINI; AZEVEDO; ARAÚJO, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1997; RODRIGUEZ et al., 2002), e, por meio da Figura 3, é possível observar alguns meios de obtenção deste radical (DEZOTTI, 2003).

**Figura 3: POAs meios de obtenção do radical hidroxila.**



Fonte: Adaptado de DEZOTTI, 2003.

Os radicais  $\text{OH}\cdot$  são altamente oxidantes (reativos), sendo capazes de mineralizar diversas substâncias orgânicas poluentes presentes em efluentes industriais a compostos inócuos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A oxidação acontece por uma sequência de reações em cadeia (que podem envolver radicais livres) iniciadas com a abstração de um átomo de hidrogênio do composto poluente alvo pelo radical hidroxila (BERGAMINI; AZEVEDO; ARAÚJO, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1997; JOSEPH, et al., 2009; PEREIRA; FREIRE, 2005; RODRIGUEZ et al., 2002; STASINAKIS, 2008). Portanto, o que torna o  $\text{HO}\cdot$  tão eficiente na degradação de moléculas orgânicas é a capacidade de reagirem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons (KUO; HO, 2001; STASINAKIS, 2008).

POAs são classificados em processos homogêneos e heterogêneos conforme exposto na Tabela 2 (DANIEL et al., 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

**Tabela 2: Sistemas típicos de POAs.**

<b>Sistemas Homogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	Ultra-som (US)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	<b>Sem irradiação</b>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	<b>Com irradiação</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>Sem irradiação</b>
	Eletro-Fenton

**Fonte:** DANIEL et al., 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

A aplicação destes métodos para tratamentos de poluentes orgânicos é um dos processos que apresentam melhores rendimentos na destruição destes compostos (ESPLUGAS et al., 2002; BALCIOĞLU; ÖTKER, 2003). Outras vantagens deste processo é a elevada cinética de reação, nem sempre necessita de um pós tratamento ou disposição final e muitas vezes melhora as propriedades organolépticas da água tratada (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nos últimos anos com aplicações em diversas áreas, ganhando destaque na aplicação de processos destinados à descontaminação ambiental (NOGUEIRA, JARDIM, 1997).

### 3.4.1 Fotólise

A radiação ultravioleta está situada na faixa de 40 a 400 nm no espectro eletromagnético, compreendida entre os raios X e a luz visível (DANIEL et al., 2001). Na Tabela 3, estão expostos os valores de  $\lambda$  de cada radiação ultravioleta.

**Tabela 3: Valores de comprimento de onda de cada fonte de radiação UV.**

<b>Radiação Ultravioleta</b>	<b><math>\lambda</math></b>
UV vácuo	40 a 200 nm
UV C	200 a 280 nm
UV B	280 a 315 nm
UV A	315 a 400 nm

Fonte: DANIEL et al., 2001.

Quando se aplica uma fonte de radiação UV (UV-A, B ou C) para irradiar uma solução poluída sem a presença de um catalisador, este processo é denominado fotólise (BAYARRI et al., 2007; JOSEPH et al 2009). Este mecanismo fundamenta-se na absorção da luz (UV) pelos compostos químicos, ocasionando reações fotoquímicas, pelas quais as moléculas são fragmentadas em moléculas menores (BAYARRI et al., 2007; DANIEL et al., 2001; ESPLUGAS et al., 2002; TITUS et al., 2004).

Para ocorrer a fotólise, o fóton deve ter energia suficiente e superior para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos presentes na molécula (DANIEL et al., 2001). O fluxo de fótons necessário para iniciar esses processos pode ser fornecido pela luz solar ou por lâmpadas artificiais. Existe uma gama de diversas fontes de radiação artificial, tais como germicida, lâmpadas de simulação solar, entre outras. Entre as lâmpadas de baixa, média e alta pressão de mercúrio para gerar radiação UV, a mais usual são as de xenônio (BAYARRI et al., 2007).

A fotólise pode não decompor o poluente orgânico por completo e pode gerar compostos ainda mais poluentes que o composto inicial (JOSEPH et al., 2009), além do mais, este processo pode ocorrer de forma mais lenta, atacando e decompondo algumas moléculas orgânicas por clivagem de ligação e gerando radicais livres (GOI; TRAPIDO, 2002).

O estudo da fotólise deve ser realizado juntamente com o processo de fotocatalise visto que é preciso conhecer a extensão do processo fotocatalítico para compreendê-lo. Portanto, se os compostos absorverem a luz na mesma região de emissão da lâmpada, tanto eles quanto o catalisador irão competir pelos fótons emitidos, e um dos dois mecanismos pode predominar no processo (BAYARRI et al., 2007).

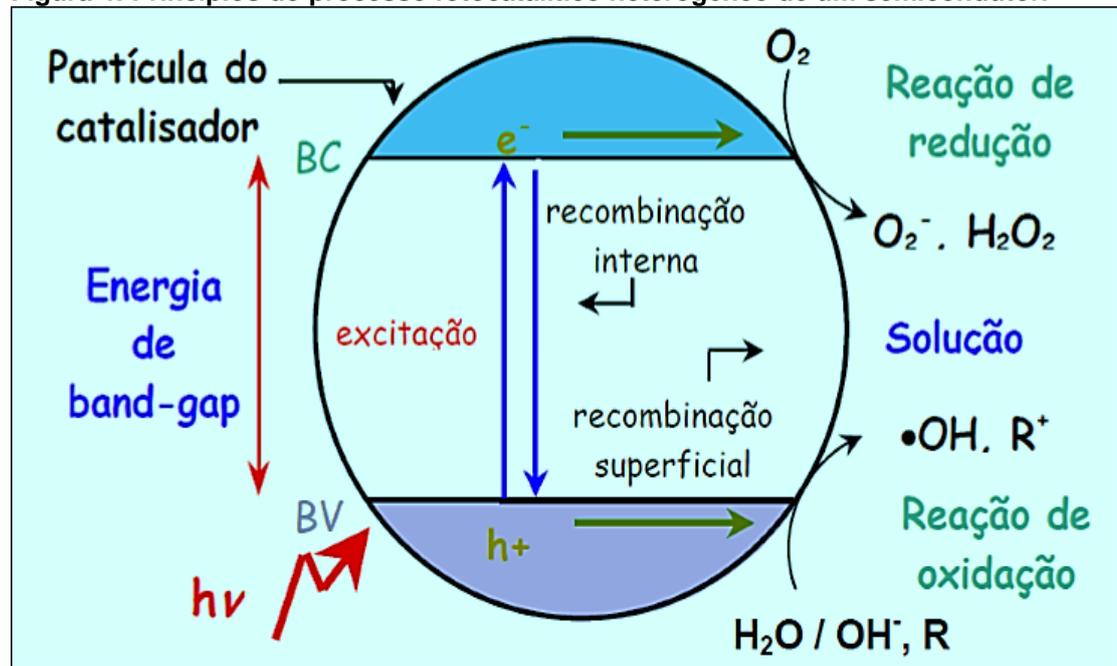
### 3.4.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia eficaz, econômica e ecológica para remover poluentes orgânicos dos corpos aquáticos, podendo ser aplicada na limpeza de derramamento de óleo, eliminação de surfactantes e de corantes de água industrial (SZCZEPANIK, 2017). Além do mais, o processo não é seletivo, permitindo tratar misturas complexas de contaminantes (BARBOSA et al., 2015).

O mecanismo de degradação dos contaminantes pela fotocatalise heterogênea fundamenta-se na formação de espécies radiculares, sendo eles responsáveis por promover a oxidação dos compostos-alvo. Para tanto, é necessária a excitação eletrônica do material catalisador (um semicondutor -  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) por luz solar ou artificial (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MALATO et al., 2009).

Segundo Malato et al. (2009), os semicondutores são capazes de atuar como sensibilizadores para processos redox induzidos pela luz uma vez que sua estrutura eletrônica se define como uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, e a região entre elas é nomeada de “band gap”, que corresponde à energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SOUZA, 2013). **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra os princípios do processo fotocatalítico heterogêneo de um semicondutor.

Figura 4: Princípios do processo fotocatalítico heterogêneo de um semiconductor.



Fonte: MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005.

A absorção de um fóton com energia igual ou superior à energia de band gap do semiconductor resulta na excitação de um elétron da banda de valência (energia mais baixa, onde os elétrons não possuem movimento livre) para a banda de condução (energia mais alta, onde os elétrons são livres para se moverem por meio do cristal), formando um par elétron/lacuna ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ), como demonstrado na Reação 5 para o  $TiO_2$  (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MALATO et al., 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1997; SOUZA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM 2004). No processo fotocatalítico, são produzidos sítios oxidantes na banda de valência ( $h_{bv}^+$ ) e sítios redutores na banda de condução ( $e_{bc}^-$ ) (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). Na ausência de receptor adequado, a energia acondicionada será dissipada em poucos nanosegundos por recombinação. Se houver um acceptor apropriado livre para interceptar a lacuna ou o elétron, a recombinação é interdita e podem ocorrer reações redox subsequentes (MALATO et al., 2009).



Em que:

$h\nu$  = radiação eletromagnética;

$h_{BV}^+$  = lacuna da banda de valência;

$e_{BC}^-$  = elétron na banda de condução.

Estas lacunas ( $h^+$ ) formadas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, que é suficientemente positivo para formar radicais HO• (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O par elétron/lacuna formado pode sofrer a recombinação interna ou o elétron pode se deslocar para a superfície do semicondutor, podendo gerar uma recombinação externa ou se envolver em reações de oxirredução com absorção de moléculas como H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup> conforme mostrado nas Reações 6 e 7 (TEIXEIRA; JARDIM 2004).



O oxigênio tem um papel significativo nas reações catalisadas por semicondutores, pois atua como meio aprisionador do elétron na banda de condução, o que acaba originando o radical superóxido (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>). Evitando-se a recombinação do par elétron/lacuna, obtem-se a formação do peróxido de hidrogênio, conforme mostrado pelas Reações 8 – 12 (TEIXEIRA; JARDIM 2004).



Finalmente, a quebra do peróxido de hidrogênio acaba formando os radicais hidroxilas, conforme mostrado nas Reações 13 e 14 (TEIXEIRA; JARDIM 2004).



Portanto, a capacidade do semicondutor em atuar como fotocatalisador na formação de radicais é o que determina a eficiência do processo fotocatalítico

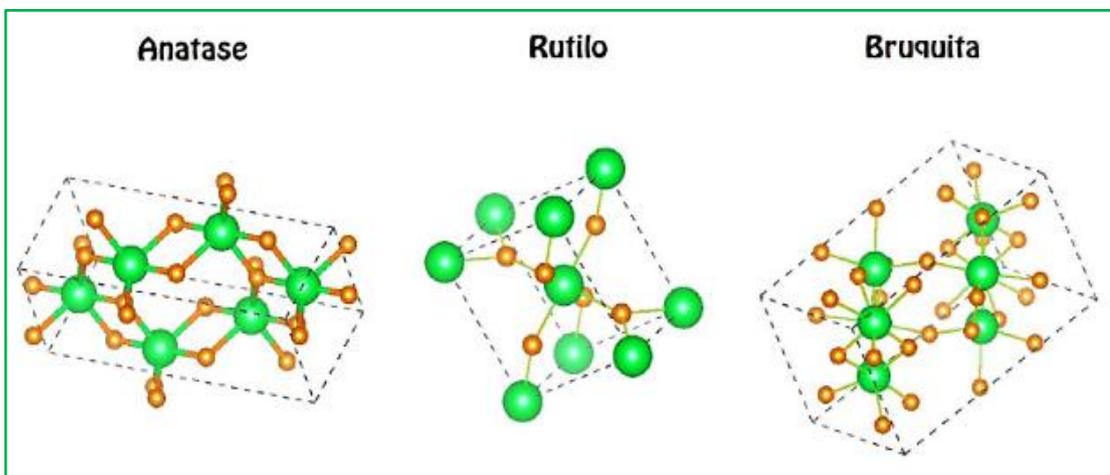
heterogênio. Dentre os semicondutores conhecidos e utilizados na fotocatalise heterogênea, destaca-se o  $\text{TiO}_2$ , pois possui energia de band gap na ordem de 3,2 eV, dependendo da fase cristalina em que se encontra - anatase ou rutilo. Aplicando-se radiações com comprimento de onda ( $\lambda$ )  $\leq 385$  nm, já é possível obter sua excitação (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

### 3.5 Dióxido de Titânio - $\text{TiO}_2$

Atualmente,  $\text{TiO}_2$  tem sido vastamente usado em uma série de aplicações, tais como células solares, sensores de gás, baterias, tintas, revestimentos autolimpantes, (BOGATU et al., 2017; GEORGAKOPOULOS et al., 2015; WIRANWETCHAYAN et al., 2017). Estas aplicações do  $\text{TiO}_2$  são decorrentes das suas propriedades, tais como boa estabilidade química, boa transparência óptica, alto índice de refração, baixo custo, não toxicidade, inércia química e biológica e alta estabilidade fotoquímica, bem como excelentes propriedades de oxidação (HADJLTAIEF et al., 2016; HAIDER et al., 2017; SZCZEPANIK, 2017).

O  $\text{TiO}_2$  pode ocorrer em três modificações polimórficas distintas dependendo das condições ambientais: fases anatase e rutilo, que se apresentam na geometria tetragonal e a bruquita, que possui geometria ortorrômbica (OSHASI et al., 2014; TOKARSKÝ et al., 2011; WIRANWETCHAYAN et al., 2017), conforme ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.5**.

**Figura 5: Ilustração das estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ .**



**Fonte:** VITORETI et al., 2017.

Entre as estruturas cristalinas do dióxido de titânio, o rutilo é termodinamicamente a fase mais estável, enquanto as fases anatase e bruquita são metaestáveis. As transições entre as três estruturas dependem de alguns fatores como tamanho de partícula, pH, energia de superfície e solução química. A fase anatase pode ser transformada irreversivelmente em rutilo, quando exposta a temperaturas mais elevadas (600°C – 1200°C) da qual o material já foi exposto (HANAOR; SORRELL, 2011; KANDIEL et al., 2013; VITORETI et al., 2017).

A transformação de anatase para rutilo é muito pesquisada uma vez que a fase mista de anatase e rutilo mostrou ter a melhor atividade fotocatalítica, o que pode ser explicado pela recombinação suprimida de elétrons e lacunas. Já o polimorfo bruquita é o menos estudado dentre as três estruturas, por ser a fase mais difícil de ser sintetizada, apresentando pouca aplicabilidade, alto custo de produção e baixo valor comercial (KADIEL et al., 2013; VITORETI et al., 2017; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011).

Uma série de desafios técnicos vem sendo enfrentados no processo de fotocatalise com o emprego de semicondutores como  $TiO_2$  relacionados à viabilidade do processo em escala industrial, com o tamanho da partícula do  $TiO_2$ , juntamente com a sua enorme relação área-volume e energia superficial acaba formando um aglomerado durante o tratamento. Por causa da aglomeração das partículas, não é possível preservar o tamanho das mesmas e, como consequência, tem-se uma diminuição da área de superfície e sua vida útil (CHONG et al., 2010). Outro problema enfrentado é a remoção desse fotocatalisador da suspensão tratada, uma desvantagem significativa para a aplicação prática desses processos (HADJLTAIEF et al., 2016).

Com o intuito de solucionar esses desafios, estudos estão sendo realizados na busca por substratos adequados para suportar as nanopartículas de  $TiO_2$  uma vez que esses fotocatalisadores podem ser imobilizados na superfícies de compostos bem estruturados e aumentar a sua atividade fotocatalítica (HADJLTAIEF et al., 2016; KOCl, 2011; WANG et al., 2011).

Os semicondutores podem ser suportados em materiais como sílica, zeólitas, carbonos ativados, matriz de vidro, fibra óptica, placas de aço inoxidável, membranas sintéticas, entre outros (CHONG et al., 2009; HADJLTAIEF et al., 2016). Dentre essa diversidade de materiais, as argilas são uma possibilidade mais promissora, pois apresentam alta estabilidade mecânica e química, capacidade de

adsorção de substâncias orgânicas em suas superfícies externas e dentro dos seus espaços interlamelares devido à alta área de superfície e volume de poro. Ademais, não causam danos ao meio ambiente e possuem baixo custo (HADJLTAIEF et al., 2016; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011). A incorporação de  $\text{TiO}_2$  em argila não só melhora o desempenho fotocatalítico, mas também evita a geração dos agregados macroscópicos de compostos fotoativos que ocasionam a redução da eficiência (ZHANG; GAN; ZHANG, 2011).

Chong et al.,(2009), sintetizou fotocatalisadores de  $\text{K/TiO}_2$  utilizando o método de hidrólise e condensação de butóxido de titânio (IV), heterocoagulação e posterior tratamento térmico, e obteve alta eficiência da fotodegradação do corante Vermelho Congo, este possui em sua estrutura o grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). Zhang; Gan; Zhang (2011), estudaram a fotodegradação do corante ácido vermelho G, este também com o mesmo grupo cromóforo, após sintetizarem compostos de  $\text{K/TiO}_2$ . Eles utilizaram um método simples e de baixa temperatura, usando  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{HCl}$  numa razão de 1:4, respectivamente, sendo a temperatura máxima de calcinação de  $400^\circ\text{C}$  por 2 h, e atingiram uma degradação do corante de 68% após 10 min.

A incorporar nanopartículas de dióxido de titânio na K, relatam que o composto  $\text{K/TiO}_2$  possui bons resultados no processo fotocatalítico (KOCl, 2011; WANG et al., 2011). Um dos métodos utilizado para sintetizar o  $\text{TiO}_2$  é o Método dos Precursores Poliméricos (MPP) (MARQUES et al., 2009 e NAKATA et al., 2015).

### 3. 6 Método dos Precursores Poliméricos - Pechini

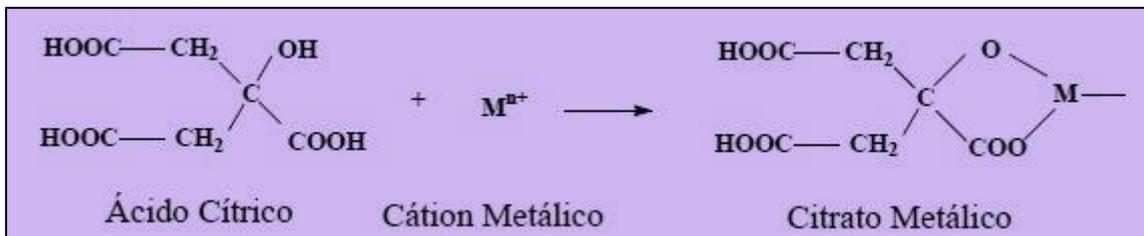
O método dos precursores poliméricos ou método de Pechini consiste na preparação de nanomateriais (QUIROZ et al.,2013), filmes finos e óxidos inorgânicos (CIACO et al., 2004; WINCK et al., 2017) por meio da formação de uma rede polimérica (resina), onde os íons metálicos estão distribuídos de forma homogênea. A resina é produzida por meio de três etapas: formação de quelantes metálicos, poliesterificação e a formação de ésteres (JESUS; SILVA; MACEDO, 2009; JESUS et al., 2010).

Para que ocorra a formação de um precursor polimérico (resina), é empregado um agente quelante sendo este um ácido hidroxicarboxílico, por exemplo, ácido tartárico, acético e cítrico, sendo o último o mais comumente aplicado neste processo, e um agente reticulante, que é um álcool polihidroxílico

(poliálcool), tais como glicerina, polietilenoglicol e o mais usado o etilenoglicol (CIACO et al., 2004; COSTA et al., 2007; QUIROZ et al., 2013; RIBEIRO et al., 2013; SANGEETHA; CHIKKAHANUMANTHARAYAPPA; AGABHUSHANA, 2019).

Para ocorrer a formação do complexo quelante metálico (citrato metálico), utiliza-se uma solução, por exemplo, de ácido cítrico, onde serão introduzidos os sais ou alcóxidos metálicos (KUMAR et al., 2013; RAMÍREZ et al., 2017; RIBEIRO et al., 2013). Esta reação de quelação do cátion que ocorre pela ação de temperatura, pode ser esquematizado conforme a Figura 6 (OCHOA et al., 2009).

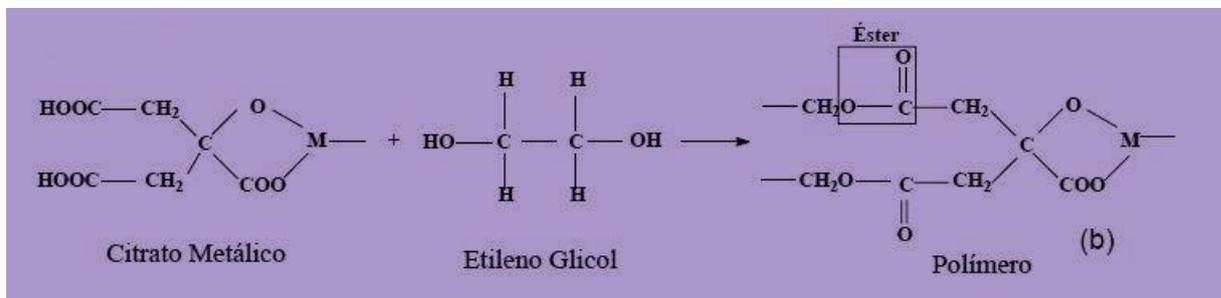
**Figura 6: Reação química de quelação do ácido cítrico formando o citrato metálico.**



Fonte: Adaptado de Ochoa et al., 2009.

O citrato pode então sofrer esterificação (Figura 7) após aquecimento com etilenoglicol e formar poliéster (KUMAR et al., 2013; OCHOA et al., 2009) e a reação ocorre em temperatura moderada de 80 a 120 °C (CIACO et al., 2004; NASCIMENTO et al., 2008; OCHOA et al., 2009). Em decorrência da formação do poliéster de alta viscosidade, os cátions são distribuídos de forma homogênea por todo o polímero (KUMAR et al., 2013).

**Figura 7: Reação de esterificação, formação do polímero.**



Fonte: Adaptado de Ochoa et al., 2009.

Na sequência, é realizada a calcinação deste polímero (KUMAR et al., 2013) à temperatura de 300 a 400 °C para promover a oxidação e a pirólise da matriz polimérica, levando à formação de óxido amorfo (CIACO et al., 2004; RAMÍREZ et

al., 2017). Esta calcinação provoca a decomposição do polímero, resultando em uma resina expandida ou “puff”, este constitui-se de um material semicarbonizado, de coloração preta, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma (COSTA et al., 2007). Um novo tratamento térmico adicional deve ser realizado para promover a oxidação completa da matéria orgânica e obter um polímero na fase desejada e com um alto grau de homogeneidade e dispersão (CIACO et al., 2004; COSTA et al., 2007 RAMÍREZ et al., 2017).

O MPP possui inúmeras vantagens tais como controle preciso da estequiometria, obtenção de diversos óxidos com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis, pós com alta pureza, fácil incorporação de dopante e formação de partículas nanométricas (COSTA et al., 2007; JESUS; SILVA; MACEDO, 2009; QUIROZ et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2008; ZAKI; KABEL; HASSAN, 2012; ZAREI; ZARANDI; ALIZADEH; 2019). Outra vantagem deste processo é o uso de uma menor temperatura para formar cristais de óxidos nanométricos, quando comparada a outros métodos de síntese de pós (COSTA et al., 2007; WINCK et al., 2017).

Além disso, este método possui baixo custo, simplicidade, controle do tamanho e morfologia dos produtos e seu tratamento térmico são realizados em baixas temperaturas (MERSIAN; ALIZADEH; HADI, 2018; \_ZAKI; KABEL; HASSAN, 2012; ZAREI; ZARANDI; ALIZADEH; 2019).

Com base no presente estudo, buscou-se por meio dos métodos precursores poliméricos uma nova síntese para obtenção de nanomateriais compostos de K/TiO<sub>2</sub>. Alguns tratamentos foram realizados na caulinita *in natura*, com o intuito de melhorar suas propriedades texturais e torná-la um melhor substrato para o TiO<sub>2</sub>. Os nanocompósitos sintetizados apresentaram elevado potencial fotocatalítico, sendo assim os mesmos foram aplicados na degradação do corante Vermelho Reativo 195, este usualmente utilizado pelas indústrias têxteis. Vale salientar que até o presente momento não foi encontrado na literatura o uso de nanocompósitos K/TiO<sub>2</sub> para degradação fotocatalítica do referido corante, ressaltando a importância deste trabalho.

## 4 MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Todos os reagentes usados nos experimentos estão dispostos na Tabela 4, juntamente com a sua procedência.

**Tabela 4:** Reagentes utilizados nos experimentos para obtenção das amostras.

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Pureza
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Neon	98%
Ácido Fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Êxodo	85%
Ácido Cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Neon	99,5%
Butóxido de Titânio (IV)	Ti[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	Aldrich	97%
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Dinâmica	99,5%

**Fonte:** Autoria própria.

### 4.2 Preparo da Amostra de Caulinita

A K usada foi extraída do Rio Capim do estado do Pará – Brasil, e foi gentilmente doada pela empresa IMERYS ITATEX. A caulinita foi seca em estufa a 100 °C durante 24 horas e posteriormente peneirada em peneira ABNT 30 e abertura de 0,59 mm.

Na Tabela 5, estão expostos os dados físicos e químicos da K em estudo.

**Tabela 5:** Propriedades físicas e químicas da caulinita em estudo.

Propriedades Físicas e Químicas	Resultados
Aspecto	Pó branco a ligeiramente amarelado
Odor	Inodoro
pH	3,5-9,0
Densidade	2,6 g cm <sup>-3</sup>
Solubilidade	Insolúvel em água, solúvel em ácido e hidróxido

**Fonte:** Resultados fornecidos pela empresa IMERYS ITATEX.

### 4.3 Tratamento Térmico

Para o tratamento térmico, seguiu-se a metodologia de Lima et al., (2013) com algumas adaptações. A K foi submetida ao tratamento térmico em mufla à temperatura de 700 °C por 3 horas.

#### 4.4 Ativação Ácida

Para a ativação ácida, foi usado o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , utilizando-se as metodologias de Lima et al., (2013) e PANDA et al., (2010) com algumas adaptações. O tratamento consistiu em misturar 15 g de caulinita com 150 mL de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na concentração de  $6 \text{ mol L}^{-1}$  em um balão com condensador de refluxo à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h. Depois de resfriada, a solução foi filtrada, seguida de lavagem com água destilada usando uma centrífuga com rotação de 3500 rpm durante cinco minutos em temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , até atingir pH neutro para remoção dos ácidos que não foram consumidos. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após toda a evaporação da água, as amostras foram removidas do fundo do béquer. Em seguida, as amostras voltaram para a estufa na mesma temperatura e permaneceram por mais uma hora. Por fim, foi feita a peneiração em peneira de 0,59 mm.

Já para ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , foi empregada a metodologia de Ayodele (2013) com adaptações e o procedimento foi o mesmo do descrito para ativação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.5 Síntese do citrato de Ti e dos nanomateriais

O método usado para obtenção do citrato de Ti foi o método dos precursores poliméricos, baseado na metodologia Marques et al., (2009) e Nakata et al., (2015) com algumas adaptações.

Para preparar um litro de citrato de titânio, estabeleceu-se uma proporção molar 3:1 de ácido cítrico: cátions metálicos, respectivamente. Primeiramente aqueceram-se 600 mL de água destilada a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , em seguida, foram adicionados 192,13 g de ácido cítrico, sob agitação constante até a total dissolução do ácido. Logo após, a esta solução de ácido cítrico, adicionaram-se 114,73 g (77 mL) de butóxido de titânio IV rapidamente para evitar a reação de hidrólise entre o alcóxido e o ar ambiente. A temperatura foi elevada até  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , com agitação constante e o volume foi completado para 1L. Depois que a solução ficou límpida e homogênea (após 3 horas), o aquecimento foi desligado e a solução permaneceu em agitação por 2,5 h e o volume foi novamente completado para 1L. Depois deste processo, foi

obtido o citrato de Ti, e o mesmo foi filtrado em papel filtro e armazenado em frasco de vidro.

Para obtenção dos nanomateriais à base de  $\text{TiO}_2$ , em um béquer, foi adicionado 1 g da amostra KIN com 30 mL de água destilada, e a suspensão foi mantida em agitação e aquecimento. Quando a temperatura atingiu  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , foram adicionados, gota a gota (pipeta de Pasteur), 10 mL de uma solução de citrato de Ti e mantido por uma hora. Após este tempo, foram adicionados 3 mL de etilenoglicol (gota a gota) para promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação (formação da resina), em uma proporção aproximada de 60% de etilenoglicol para 40% de ácido cítrico (60:40 % m/m). Em seguida, a temperatura foi mantida entre  $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$  até a solução ficar viscosa. A solução foi resfriada, mas mantida em agitação até a temperatura ambiente, obtendo-se a resina polimérica. A resina foi calcinada a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas para promover a pulverização e decomposição de compostos orgânicos provenientes do etilenoglicol e do ácido cítrico.

Depois de calcinada, a resina foi pulverizada em almofariz e pistilo de pedra. Para obter os demais nanomateriais, repetiu-se este procedimento para todas as amostras e a identificação das mesmas está descrita na Tabela 6 de acordo com cada tratamento realizado.

**Tabela 6:** Identificação das amostras de acordo com o tratamento empregado.

Amostras	Calcinação 700°C	Ácido fosfórico	Ácido sulfúrico	Após incorporação do TiO <sub>2</sub>
KIN	-	-	-	-
KINP	-	X	-	-
KINS	-	-	X	-
KINT	-	-	-	X
KINPT	-	X	-	X
KINST	-	-	X	X
KC	X	-	-	-
KCP	X	X	-	-
KCS	X	-	X	-
KCT	X	-	-	X
KCPT	X	X	-	X
KCST	X	-	X	X
TiO <sub>2</sub> D	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> V	-	-	-	-

**Obs:** TiO<sub>2</sub> D e TiO<sub>2</sub> V, correspondem as amostras comerciais do óxido de titânio utilizado como referência.

**Fonte:** Autoria própria.

#### 4.6 Gravimetria para determinação da quantidade do TiO<sub>2</sub>

Seguindo a metodologia de Câmara et al., (2016) e Marques et al., 2009 com algumas adaptações, foi determinada, por gravimetria, a quantidade em massa (g) de Ti contida no citrato. O procedimento foi realizado em quintuplicata, e os cadinhos foram tratados termicamente em mufla a 400 °C por duas horas, e, após atingirem a temperatura ambiente, realizou-se a pesagem. Cada amostra consistiu de aproximadamente 4g de solução de citrato que foi calcinada em mufla a 900 °C por duas horas. Em seguida, os cadinhos contendo as amostras foram deixados em dessecador até atingir a temperatura ambiente e uma nova pesagem foi realizada e suas massas anotadas, para cálculos futuros.

#### 4.7 Aplicação dos nanomateriais em fotocatalise

Para os testes de atividade fotocatalítica, foi utilizada a metodologia de Shao et al., (2014) e Sikora et al., (2011) com adaptações. Utilizou-se um reator de

bancada consistindo em um béquer encamisado (com entrada e saída de água para resfriamento) com volume total interno de 250 mL. Como fonte de radiação UV, foi usada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, com comprimento de onda máximo em 254 nm, revestida com um bulbo de quartzo. A KIN e as demais amostras obtidas após cada tratamento foram testadas no processo de fotodegradação do corante VR 195, juntamente com duas amostras comerciais do  $\text{TiO}_2$ , que serviram como controle.

Primeiramente, realizou-se a fotólise com o objetivo de se estudar o tempo de degradação do corante somente pela radiação e comparar com os estudos de fotocatalise. O teste de fotólise ocorreu adicionando, no reator, uma solução aquosa de 150 mL do corante VR 195, numa concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  com pH na faixa de 7,5 e a luz incidente posicionada ao centro do béquer. Alíquotas de 2 mL foram coletadas com auxílio de uma seringa graduada no tempo zero e as demais foram coletadas com intervalos de 2 minutos até o tempo final de 14 minutos. Todas as alíquotas foram passadas em filtro de HPLC hidrofóbico (PTFE  $0,45 \mu\text{m}$ , Millipore Millex – FH). Foi usado este filtro e não o hidrofílico, pois este adsorveu menos o corante; outra finalidade do uso deste filtro foi para reter as partículas das amostras nos testes de adsorção e fotocatalise.

Após o teste de fotólise, ensaios de adsorção foram realizados usando a KIN e as demais amostras resultantes de cada tratamento. Para isto, foram colocados 0,05 g de amostra no béquer juntamente com 150 mL da solução do corante em estudo sob agitação constante dentro do reator, e durante o período máximo de 30 minutos sem exposição à radiação UV. Foram coletadas alíquotas de 2,0 mL em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min). Para monitorar a adsorção, foi usada a espectrofotometria UV-Vis.

Para os ensaios fotocatalíticos, foi utilizado o mesmo procedimento que para os testes de adsorção, porém este processo ocorreu com a incidência da luz após os 30 minutos, e as alíquotas de 2,0 mL foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos (30, 32, 34, 36, 38, 40 e 42 min). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e todas as alíquotas foram passadas pelo filtro antes de serem armazenadas nos frascos para posterior leitura no espectrofotômetro.

Foram utilizadas, no espectrofotômetro, cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e, como referência (branco), usou-se água destilada. As mudanças nos espectros de absorção do corante foram obtidas no intervalo de 400 a 800 nm.

Utilizando o comprimento de onda de máxima absorção do corante VR 195 em 542 nm, foi possível determinar o percentual de descoloração do corante conforme Equação 1.

$$\% \text{ Descoloração} = [1 - (Abs/Abs_0)]. 100 \quad (1)$$

Em que

Abs = Absorbância final.

Abs<sub>0</sub> = Absorbância inicial no tempo zero.

Além disso, foi realizado o estudo da cinética de degradação do corante, usando o modelo de reação de pseudo-primeira ordem, conforme expresso na Equação 2, e foi determinada a constante de velocidade de degradação do corante utilizando as amostras sintetizadas .

$$\ln(Abs/Abs_0) = kt \quad (2)$$

Em que

K = Constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>).

Abs<sub>0</sub> = Absorbância inicial.

Abs = Absorbância final.

#### 4.8 Técnicas de Análise e Caracterização

A KIN e todas as demais amostras obtidas a partir dela foram caracterizadas por DRX, FTIR e MEV-EDS. Para determinação do band gap, foi usado o DRSUV-Vis.

As análises de DRX e FTIR foram realizadas no Laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Pato Branco. Para o DRX, foi usado o difratômetro da marca Higaku e modelo Miniflex 600, usando fonte de Cobre CuK $\alpha$  com 60 kV e 30 mA, com varredura de 3 a 75 ° e

passo de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  (contínuo) de  $2\theta$ . Para FTIR, foi utilizado o espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier. Foram realizadas 32 varreduras de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Para a elaboração das pastilhas de KBr, usou-se 1 mg de amostra e aproximadamente 99 mg de brometo de potássio (KBr), ambas secas em estufa a  $100^\circ \text{ C}$  e homogeneizadas antes da confecção das pastilhas.

As micrografias por MEV e a composição química por EDS das amostras foram realizadas no Laboratório do Departamento de Mecânica da UTFPR, Campus Curitiba em microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO-MA15. Foi empregada tensão de 15 kV para uma ampliação de 500 vezes, e uma tensão de 10 kV para as resoluções de 20 e 50 mil vezes.

Os espectros na região do DRSUV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-Visível Cary 100Bio no modo reflectância, com varredura de 200 a 900 nm com intervalo de 1 nm. Os espectros gerados de reflectância *versus* comprimento de onda ( $\lambda$ ) foram transformados para a função de Kubelka-Munk (KM) *versus* Energia do fóton ( $h\nu$ ) (KOCÍ et al., 2009). O tratamento matemático de KM em termos de reflectância estão expresso na Equação 3 (OHTANI, 2010):

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

Em que

$F(R)$  = Coeficiente de absorção difusa.

$R$  = É a reflectância difusa do material.

A função KM é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção  $\alpha$  (KOCÍ et al., 2009), e este está diretamente relacionado à energia do fóton incidente conforme expressado pela Equação 4 (AMBREEN et al., 2014; MURPHY, 2007; WANG et al., 2010):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Em que

$\alpha$  = Coeficiente de absorção

O  $\alpha$  pode ser substituído pelo coeficiente de absorção difusa,  $F(R)$ , através da função KM em termos de refletância obtêm-se a Equação 5 (WANG et al., 2010):

$$(F(R).hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (5)$$

Em que

$h$  = Constante de Planck.

$\nu$  = frequência.

$A$  = uma constante que depende da probabilidade de transição.

$E_g$  = Band Gap em eV.

Para determinar a quantidade de Ti presente nas amostras, foi empregada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), em um espectrômetro da Thermo Scientific modelo ICAP 6500, operando com visão axial e software iTeVa Analyst. Os parâmetros instrumentais se encontram na Tabela 7.

**Tabela 7:** Parâmetros instrumentais e condições operacionais do equipamento.

PARÂMETRO	TIPO OU VALOR
Radiofrequência	40 MHz
Potência da radiofrequência	1150 W
Vazão do gás do plasma	12,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás no nebulizador	0,7 L min <sup>-1</sup>
Tocha	Quartzo com vista axial
Nebulizador	Concêntrico
Replicatas	3
Linha analítica	Titânio (334,941 nm)

**Fonte:** Autoria própria.

Para quantificar o Ti, foi utilizada a metodologia de Santos et al., (2016). Inicialmente ocorreu a pesagem de aproximadamente 0,3 g de amostra e 8 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Foram adicionados 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Vetec) e 1 mL de HNO<sub>3</sub> (Alphatec

65%) e a mistura foi mantida em aquecimento até completa dissolução. O volume foi aferido para 50 mL com água Milli-Q e filtrado em papel filtro qualitativo. Uma alíquota de 25  $\mu\text{L}$  desta solução foi diluída para 50 mL com água Milli-Q. A massa de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  não participa dos cálculos. A adição ocorre apenas para “abertura” da amostra. Sem este procedimento, não é possível fazer a leitura de Ti.

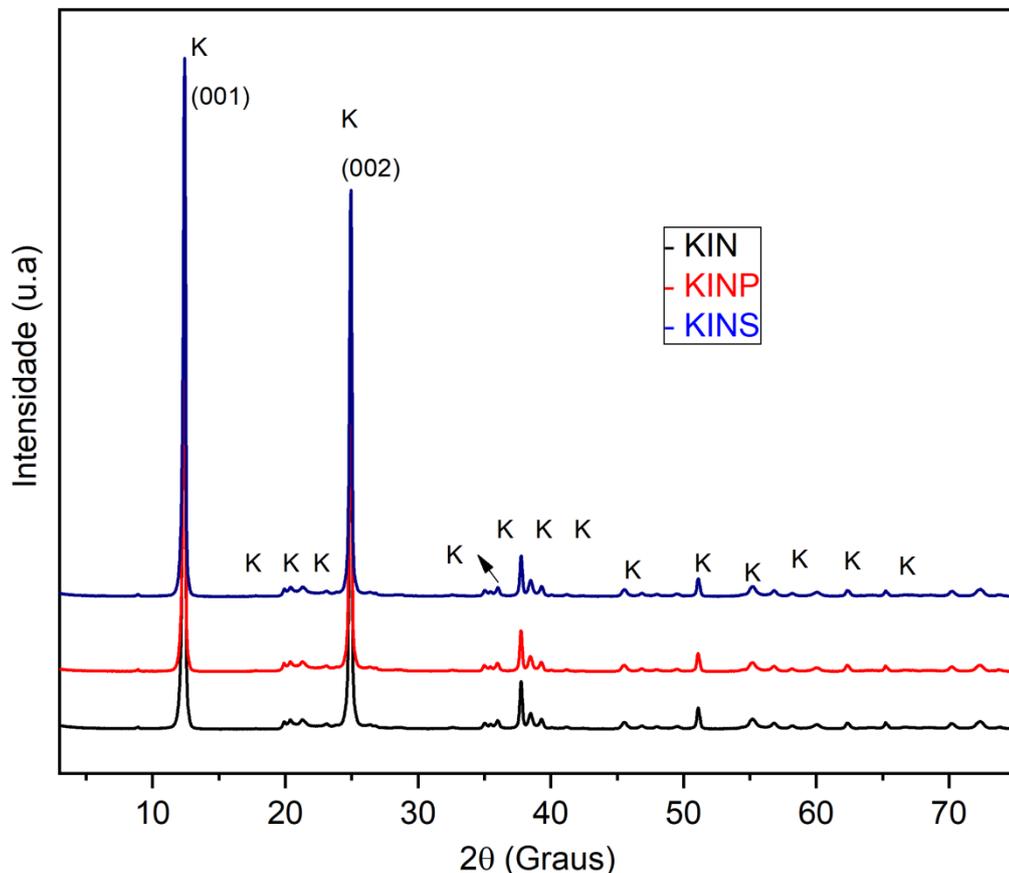
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difratometria de Raio X (DRX)

Pela análise de DRX (Figura 8), foi possível verificar os picos característicos da KIN em  $2\theta = 12^\circ$  e  $2\theta = 25^\circ$  (ICDD 01-080-0885), que estão bem definidos e correspondem às reflexões dos planos de (001) e (002). Pela Lei de Bragg (Equação 6), foi possível calcular a distância basal para o primeiro plano, obtendo-se o valor de 7,14 Å. Estes valores estão de acordo com os observados na literatura (AYODELE, 2013; BARBOSA et al., 2015; CAGLAR, 2012; CAGLAR et al., 2013; PANDA et al., 2010; ZHANG et al., 2011).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

**Figura 8:** Difratograma das amostras caulinita *in natura* (KIN), caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINP) e caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINS).



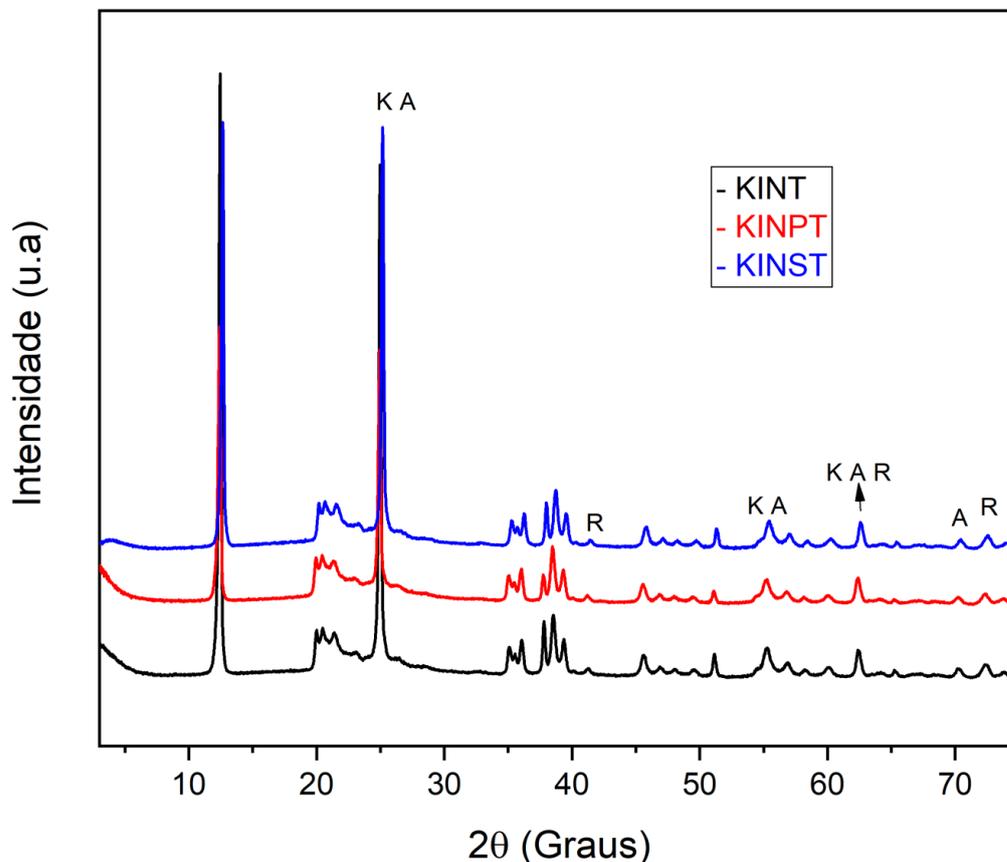
**Fonte:** Autoria própria.

Segundo Barbosa et al. (2015), os picos de baixas intensidades entre as regiões de  $2\theta = 12,3$  e  $2\theta = 25^\circ$  são referentes à fase K. Os demais picos em  $2\theta = 36^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 51^\circ, 55^\circ, 57^\circ, 62^\circ$  e  $65^\circ$  também são referentes à K, e eles podem modificar dependendo da origem da argila como comentado por Ayodele, (2013) e Panda et al., (2010).

Após o tratamento com os ácidos na KIN, os difratogramas não apresentaram modificações significativas e a cristalinidade dos principais picos em  $2\theta = 12,5^\circ$  e  $2\theta = 25^\circ$  foram mantidos e os mesmos resultados permaneceram para os demais picos.

Os difratogramas das amostras KINT, KINPT e KINST, por sua vez, estão expostos na Figura 9. Observa-se o mesmo padrão entre eles e com o difratograma da KIN na Figura 8, onde os picos característicos da K foram mantidos. O mesmo resultado foi observado por Barbosa et al. (2015) que, após calcinar a  $400^\circ\text{C}$  a K com o  $\text{TiO}_2$ , pelo processo sol-gel, constatou que os picos característicos da argila permaneceram, concluindo que a estrutura foi mantida.

**Figura 9:** Difratograma das amostras caulinita *in natura* após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINT), caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINPT) e caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINST).



Fonte: Autoria própria.

No entanto, o pico em  $2\theta = 25^\circ$  tem um aumento perceptível em sua intensidade. Presume-se que seja devido à fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , que se sobrepõe ao sinal da K já que a mesma possui um pico característico nessa região (ICDD 01-071-1167). Barbosa et al. (2015) também concluíram que os picos característicos da fase anatase são muito próximos aos da K, dificultando assim a análise.

Um novo pico formado após a incorporação do  $\text{TiO}_2$  na K pode ser visualizado em  $2\theta = 41^\circ$ , sendo este referente à fase rutilo, que foi identificado pela comparação com a ficha cristalográfica 03-065-0192 do ICDD. Esta carta também auxiliou na identificação de alguns outros sinais referentes à fase rutilo, e, por meio da ficha cristalográfica 01-071-1167, foi possível identificar os picos referentes à fase anatase.

Quanto aos demais picos, observa-se um aumento em sua intensidade, ficando assim mais visíveis. Uma possível explicação é que as partículas de Ti podem ter ficado aderidas na superfície da argila já que nestas regiões, por meio das fichas cristalográficas 01-071-1167e 03-065-0192 do ICDD, foram identificados alguns picos referentes às fases do  $\text{TiO}_2$ , como mostrados na Figura 9.

A temperatura de calcinação de  $350^\circ\text{C}$  para a incorporação do  $\text{TiO}_2$  na caulinita pode ter facilitado a formação dos cristais de  $\text{TiO}_2$ , por isso, os mesmos foram identificados no difratograma. Hadjltaief et al. (2016) e WANG et al. (2011), também definem que os picos em  $2\theta = 55$  e  $62^\circ$  correspondem à fase anatase referentes aos planos cristalinos (105) e (213), respectivamente. Outros picos aparecem após a adição do  $\text{TiO}_2$ , como por exemplo em  $2\theta = 70$  e  $72^\circ$ , que correspondem à fase anatase e rutilo, respectivamente.

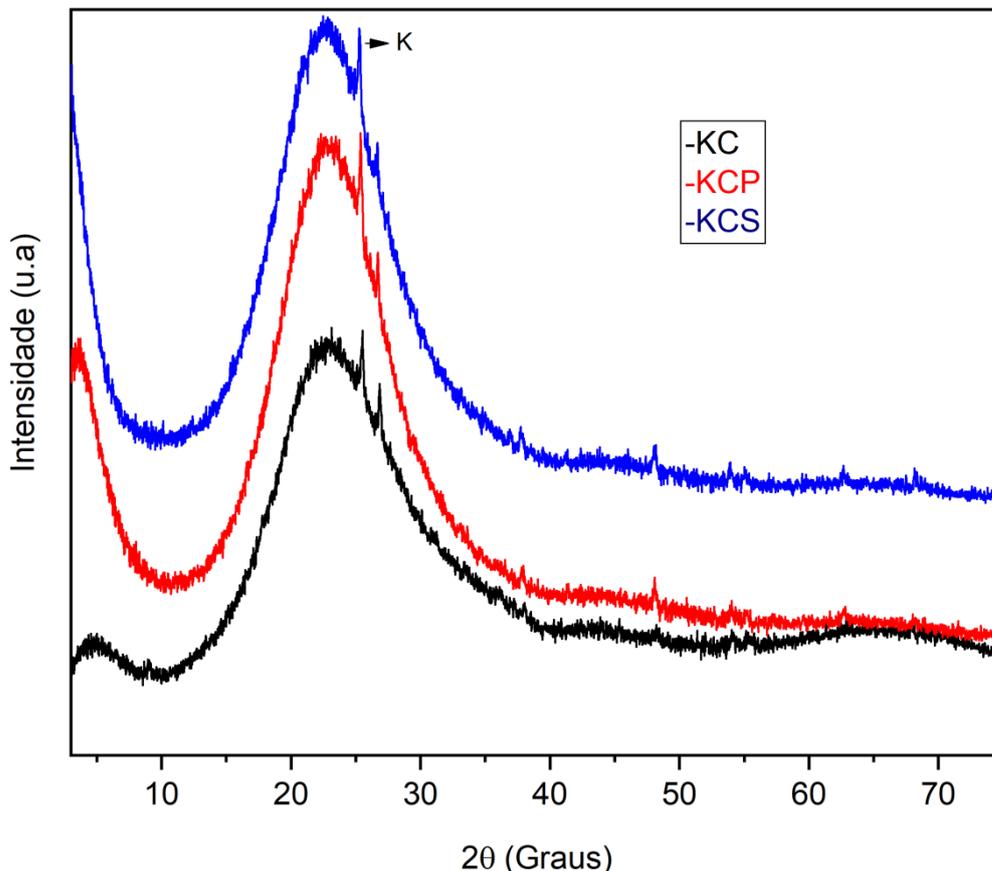
Todas as amostras possuem as fases anatase e rutilo do  $\text{TiO}_2$ , como visto no difratograma (Figura 9). Contudo, após adição do metal não ocorreu um aumento na distância basal da caulinita uma vez que seus dois picos característicos não tiveram deslocamento das regiões. Barbosa et al. (2015), quando trataram esta argila com isopropóxido de Ti (IV), também obtiveram o mesmo resultado, pois a adição desse alcóxido nas regiões interlamelares da caulinita é difícil devido às interações de hidrogênio que mantêm sua estrutura, o que indica que a K foi usada como suporte, mas não sofreu a intercalação com o  $\text{TiO}_2$ .

Alguns autores buscam sintetizar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  no espaço interlamelar dos filossilicatos, entretanto é evidente que para as reações fotocatalíticas estas nanopartículas são mais eficientes quando estão em contato

direto com o poluente (BARBOSA et al., 2015; KUTLÁKOVÁ et al., 2011). Portanto, melhores resultados são obtidos quando as partículas estão ancoradas nas bordas e na superfície externa da matriz da K (BARBOSA et al., 2015; KUTLÁKOVÁ et al., 2011).

O difratograma (Figura 10) das amostras KC, KCP e KCS são típicos de um material de baixa cristalinidade visto que não possuem sinais definidos característicos de materiais cristalinos. Os difratogramas de todas as amostras apresentam muita semelhança entre si, sendo que o mesmo resultado foi evidenciado por Lenarda et al. (2007) depois de tratar a KC com o  $H_2SO_4$ . O sinal evidenciado no difratograma foi caracterizado de acordo com as fichas cristalográficas 00-014-0164, 01-083-2243 do ICDD.

**Figura 10: Difratograma das amostras metacaulinita (KC), metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS).**



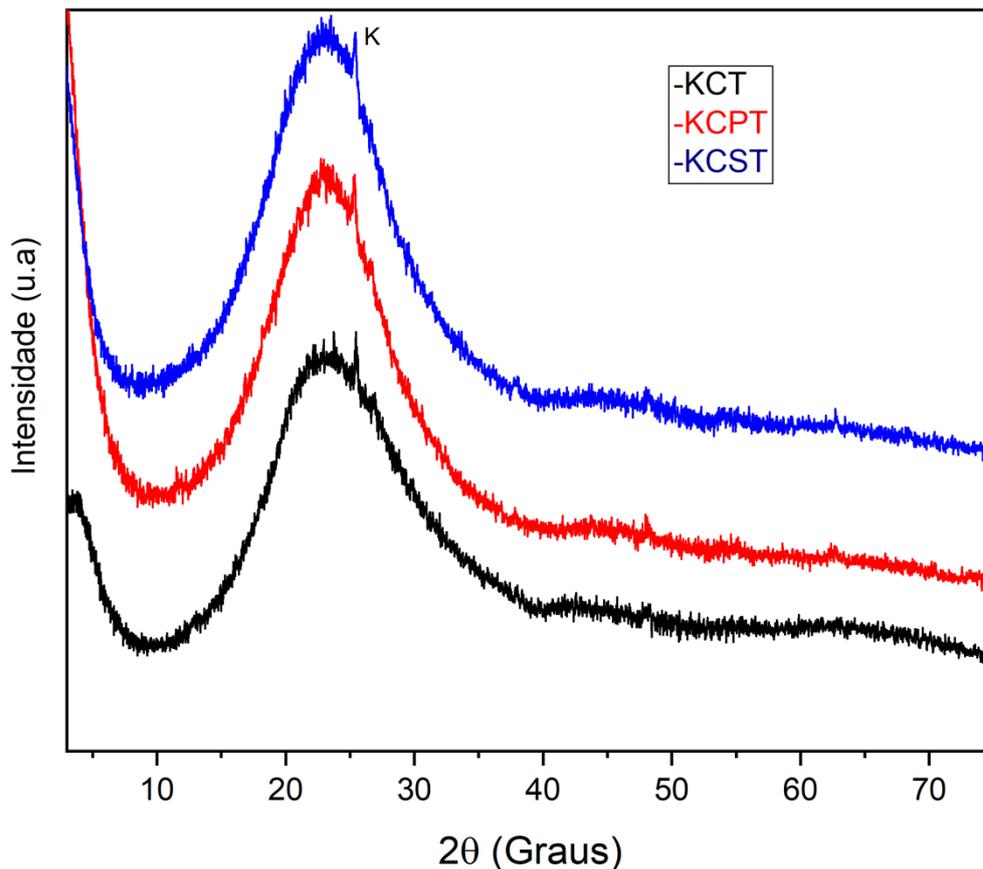
**Fonte:** Autoria própria.

Ao analisar os picos em  $2\theta = 12,3^\circ$  e  $2\theta = 25^\circ$  característicos da K (material cristalino), os mesmos não estão conspícuos, isso indica a transformação da K em metacaulinita (KC) (Figuras 10). Quando se calcina a caulina a temperaturas

superiores a 470 °C, a argila começa a perder a água que está na camada intermediária, processo este descrito como desidroxilação da estrutura, e tal evento resulta na ausência do pico de difração basal (001), levando à formação de uma nova fase amorfa denominada de KC (KUTLÁKOVÁ et al., 2011).

Ao analisar o difratograma das amostras KCT, KCPT e KCST na Figura 11, percebe-se que não houve mudanças consideráveis em relação ao difratograma das amostras KC, KCP e KCS da Figura 10, continuando um material com baixa cristalinidade mesmo após a incorporação do TiO<sub>2</sub>.

**Figura 11: Difratograma das amostras metacaulinita após incorporação do TiO<sub>2</sub> (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO<sub>2</sub> (KCPT) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO<sub>2</sub> (KCST).**



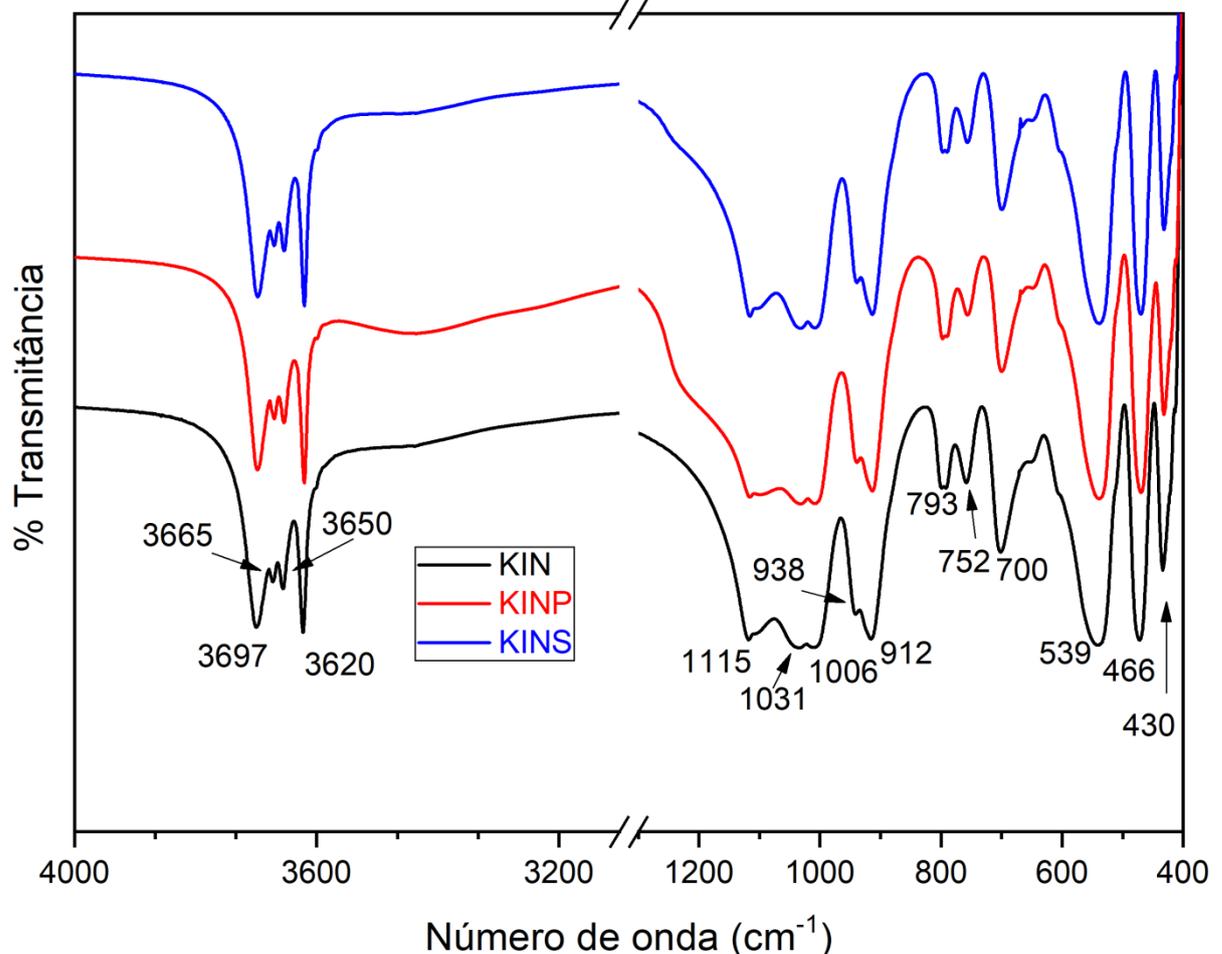
Fonte: Autoria própria.

## 5.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos das amostras KIN, KINP e KINS estão apresentados na Figura 12. Por meio deles, é possível verificar os quatro primeiros sinais característicos dessa argila. Essas bandas contínuas estão situadas nas regiões

entre 3700 até 3600  $\text{cm}^{-1}$  e são referentes às vibrações de estiramento O-H (CAGLAR, 2012; TANG et al., 2017). Quando a K apresenta maior teor de Al nas posições octaédricas, possui quatro bandas de absorção nesta região (MADEJOVÉ, 2003), sendo o caso da amostra em estudo.

**Figura 12:** Espectros de infravermelho das amostras caulinita *in natura* (KIN), caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINP) e caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINS), com mudança de escala entre as regiões 3100 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fonte:** Autoria própria.

As bandas em 3697, 3665, 3650  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às hidroxilas (Al-OH) da superfície interna (interlamelares), sendo o primeiro sinal uma banda forte e o último uma banda fraca que são correspondentes às vibrações de alongamento fora do plano e estiramento simétrico de fase, respectivamente. Estas três vibrações estão situadas na superfície octaédrica das camadas formando fracas interações de hidrogênio com os oxigênios das ligações Si-O-Si com a superfície inferior da camada seguinte. Entretanto, a absorção em 3620  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a hidroxilas

internas (intralamelares) localizadas entre as lamelas tetraédricas e octaédricas da K (AYODELE, 2013; BARBOSA et al., 2015; MADEJOVÉ, 2003; MAIA et al., 2014; PANDA et al., 2010).

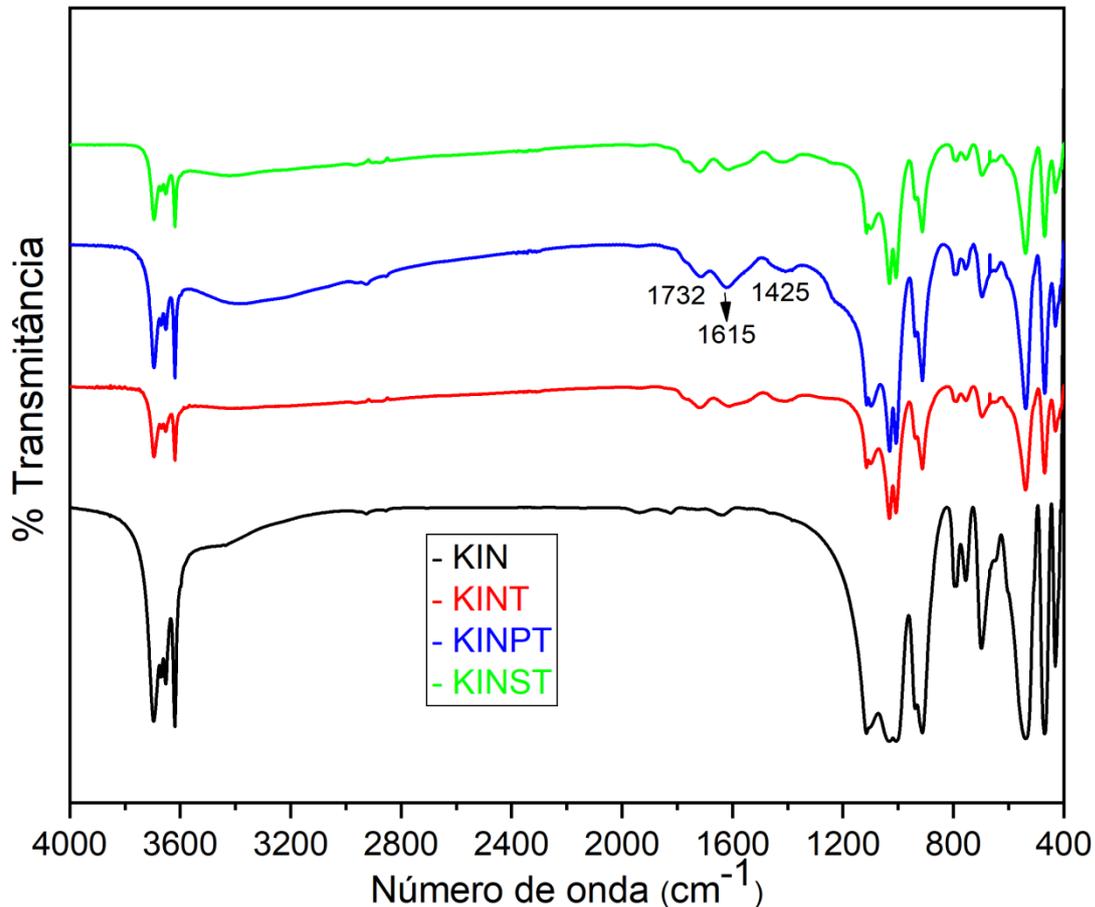
As vibrações em 1115, 793 e 646  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico Si-O (CAGLAR, 2012; LIEW et al., 2012; MAIA et al., 2014), enquanto que os sinais em 1031 e 1006  $\text{cm}^{-1}$  são referente ao estiramento Si-O (ALKAN et al., 2005; PANDA et al., 2010). Já as vibrações em 430 e 466  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas como deformação Si-O (ALKAN et al., 2005; CAGLAR, 2012; LIEW et al., 2012; MAIA et al., 2014).

A absorção em 938  $\text{cm}^{-1}$  é referente a vibrações de flexão em planos dos grupos hidroxilas (Al-OH) da superfície interna. Essa região é sensível aos processos de intercalação, sendo que o mesmo não acontece para a banda em 912  $\text{cm}^{-1}$ , pois esta é dificilmente afetada por intercalações de moléculas. Este sinal corresponde a vibrações de flexão das hidroxilas (Al-Al-OH) internas (CAGLAR, 2012; MAIA et al., 2014 ; PANDA et al., 2010). Já as bandas situadas em 753 e 700  $\text{cm}^{-1}$  são características de estiramento Si-O-Al (PANDA et al., 2010; TANG et al., 2017; SHAO et al., 2015), e o sinal em 539  $\text{cm}^{-1}$  como deformação Al-O-Si (CAGLAR, 2012).

As bandas em 798 e 760  $\text{cm}^{-1}$  também tiveram uma leve redução em suas intensidades, o mesmo resultado foi presenciado por Ayodele (2013) depois de tratar a caulinita com o ácido fosfórico (5 mol  $\text{L}^{-1}$ ), o que acontece pela redução do teor de alumínio. Segundo Sahnoun; Bouaziz (2012), a ativação ácida induz as bandas Si-O, Si-O-Al e Al-OH a terem um alargamento e diminuição em termos de intensidade, isto confere uma distorção nas camadas tetraédricas e octaédricas da argila.

Já nos espectros de infravermelho das amostras KINT, KINPT e KINST (Figura 13), constatou-se a formação de três novas bandas em 1732, 1615 e 1425  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que estes sinais podem ser referente à ligação de Ti (IV) ligado aos grupos carboxílicos presente no ácido cítrico. Os sinais na região de 1200-1900  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações simétricas e antissimétricas dos grupos carboxílicos do ácido e o titânio. Portanto, existe a possibilidade da ligação entre o ácido e Ti ter permanecido nas amostras após o processo de calcinação (BARBOSA et al., 2015).

Figura 13: Espectro de infravermelho das amostras caulinita *in natura* (KIN), caulinita *in natura* após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINT), caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINPT) e caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINST).



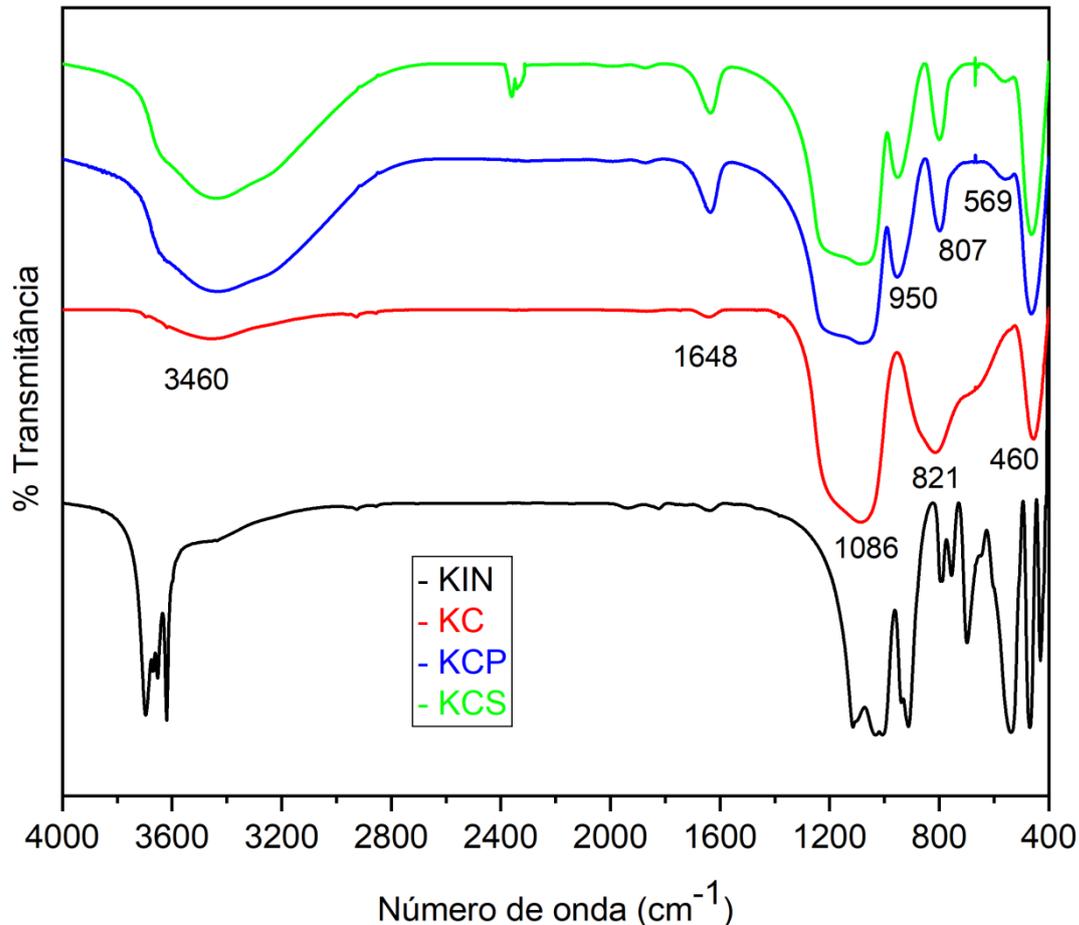
Fonte: Autoria própria.

Outra observação perceptível para as amostras que contêm Ti é que os sinais em 1031 e 1006  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram-se melhor definidos, o mesmo não foi observado para as bandas 793, 752 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , pois tiveram suas intensidades significativamente diminuídas nas amostras KINT, KINPT e KINST. As demais bandas permanecem praticamente inalteradas.

Os espectros das amostras KC, KCP e KCS estão expostos na Figura 14 e todos os espectros apresentam muita semelhança entre si. Quando comparado ao espectro da KIN, não se observam as bandas nas regiões de 3700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , sinais estes pertencentes às ligações de O-H da argila da superfície interna (interlamelares) e hidroxilas internas (intralamelares) localizadas entre as lamelas tetraédricas e octaédricas da K, respectivamente. A não visualização destas bandas no espectro caracteriza a transformação da K em KC. Isto ocorre devido à desidroxilação (perda da água na camada intermediária) da argila, ou seja, as

ligações entre as lamelas do material começam a serem quebradas (entram em colapso) (BARBOSA et al., 2015; HU; YANG; OUYANG, 2012; KUTLÁKOVÁ et al.,2011).

Figura 14: Espectro de infravermelho das amostras caulinita *in natura* (KIN), metacaulinita (KC), metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS).



Fonte: Autoria própria.

Outra modificação visível dessa mudança de estrutura que ocorre na K é detectada pela ausência da banda na região de  $900\text{ cm}^{-1}$ , que é decorrente da ligação Al-O-H. A redução dos sinais na faixa dos  $500$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de um novo sinal em  $800\text{ cm}^{-1}$  é decorrente da alteração na coordenação do  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico da K para o tetraédrico da KC (BARBOSA et al., 2015; HU; YANG; OUYANG, 2012; KAKALI et al., 2001; KUTLÁKOVÁ et al.,2011).

As bandas visualizadas no espectro da KC em  $3460$  e  $1648\text{ cm}^{-1}$  são referentes a vibrações de alongamento e flexão dos grupos O-H e de moléculas de

água presentes na superfície da amostra (CRISTÓBAL et al., 2010; HU; YANG; OUYANG, 2012; OMRI et al., 2014; RASOULI et al., 2015; SHAO et al., 2015; WANG et al., 2011).

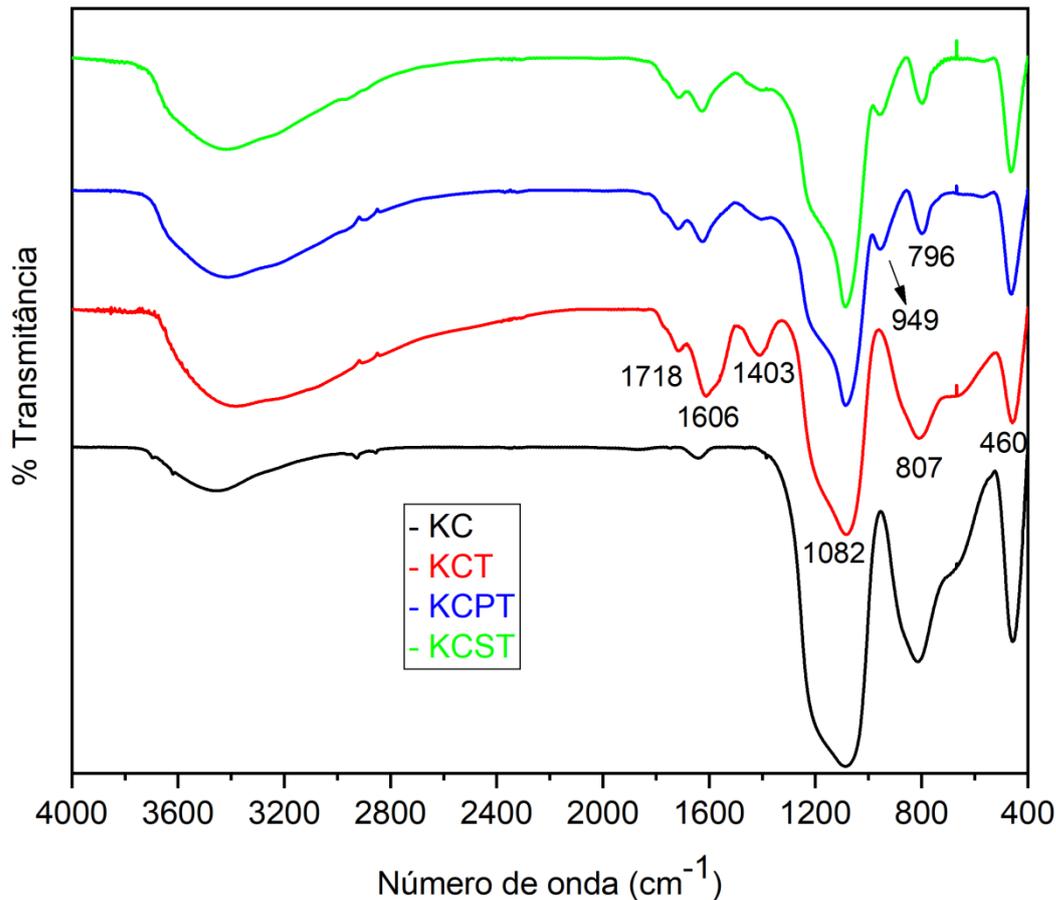
O sinal em  $1086\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento Si - O- Si e a sílica amorfa  $\text{SiO}_2$ , por outro lado o sinal em  $821\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração da ligação de Al-O do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que caracteriza a estrutura de metacaulinita. Já a banda em  $460\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração de deformação do O-Si-O (BARBOSA et al., 2015; CRISTÓBAL et al., 2010; KUTLÁKOVÁ et al., 2011; SALES et al. 2013, SILVA; OLIVEIRA; VIANA, 2012 WANG et al., 2011).

No entanto, após a ativação ácida, observa-se um aumento na intensidade e largura de algumas bandas ( $3460$  e  $1648\text{ cm}^{-1}$ ). Tang et al (2017) e Volzone; Ortiga (2011) relataram que, após o tratamento com ácido sulfúrico na metacaulinita, os sinais entre  $3445$  e  $1634\text{ cm}^{-1}$  ficaram mais intensos, o que indica a adsorção de água na superfície do material.

Há formação de duas novas bandas em  $950$  e  $569\text{ cm}^{-1}$ . Tang et al (2017) também comentam o surgimento de um novo sinal na faixa de  $950\text{ cm}^{-1}$ , sendo este responsável pela diminuição da intensidade do sinal em  $800\text{ cm}^{-1}$ . As duas novas bandas formadas em  $959$  e  $568\text{ cm}^{-1}$ , correspondem ao alongamento Si-O-H e ao alongamento de Si-O-Al, respectivamente (MAKÓ et al., 2006; TANG et al., 2017).

Ao analisar os espectros (Figura 15) das amostras KCT, KCPT e KCST, verifica-se que possuem o mesmo padrão. Após a adição do óxido nas amostras KC, KCP e KCS, houve o aparecimento das bandas em  $1718$ ,  $1403\text{ cm}^{-1}$ . Estes sinais também foram observados para as amostras de K *in natura* e ativadas com ácidos após a incorporação do  $\text{TiO}_2$  em suas estruturas, podendo ser referente a ligações de Ti com os grupos carboxílicos do ácido, conforme relatado anteriormente (BARBOSA et al., 2015).

Figura 15: Espectro de infravermelho das amostras metacaulinita (KC), metacaulinita após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KCPT) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KCST).



Fonte: Autoria própria.

A banda na região de  $950\text{ cm}^{-1}$  aparece novamente, mas só para as amostras que foram ativadas com ácidos, porém com uma menor intensidade. O sinal em  $460\text{ cm}^{-1}$  também aparece com uma redução na intensidade.

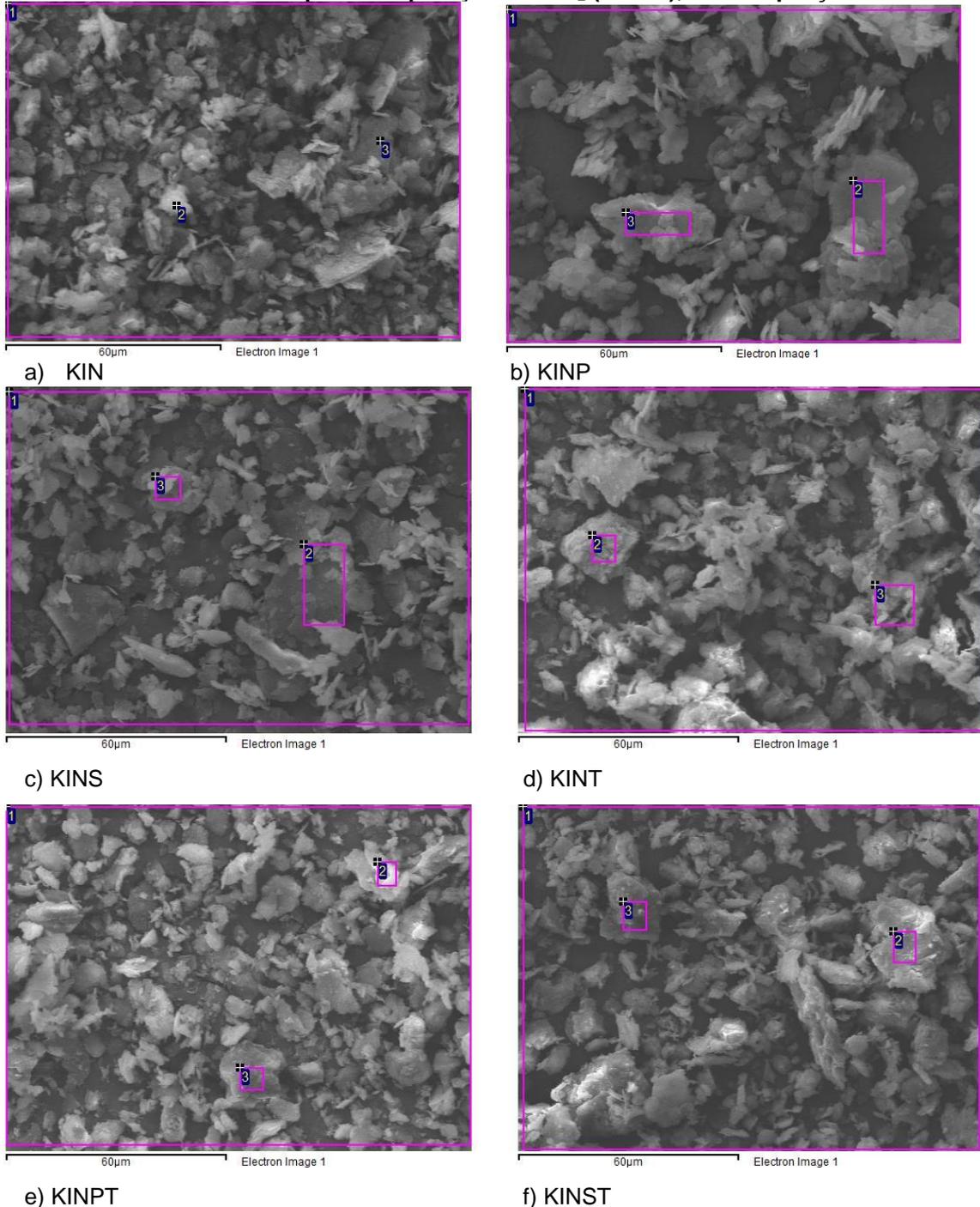
### 5.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise de MEV foi realizada com o intuito de verificar as alterações morfológicas nas estruturas das amostras.

A K possui uma morfologia em aspecto de floco, que se agrupam formando placas e pilhas hexagonais (BARBOSA et al., 2015; CAGLAR et al., 2013). Na

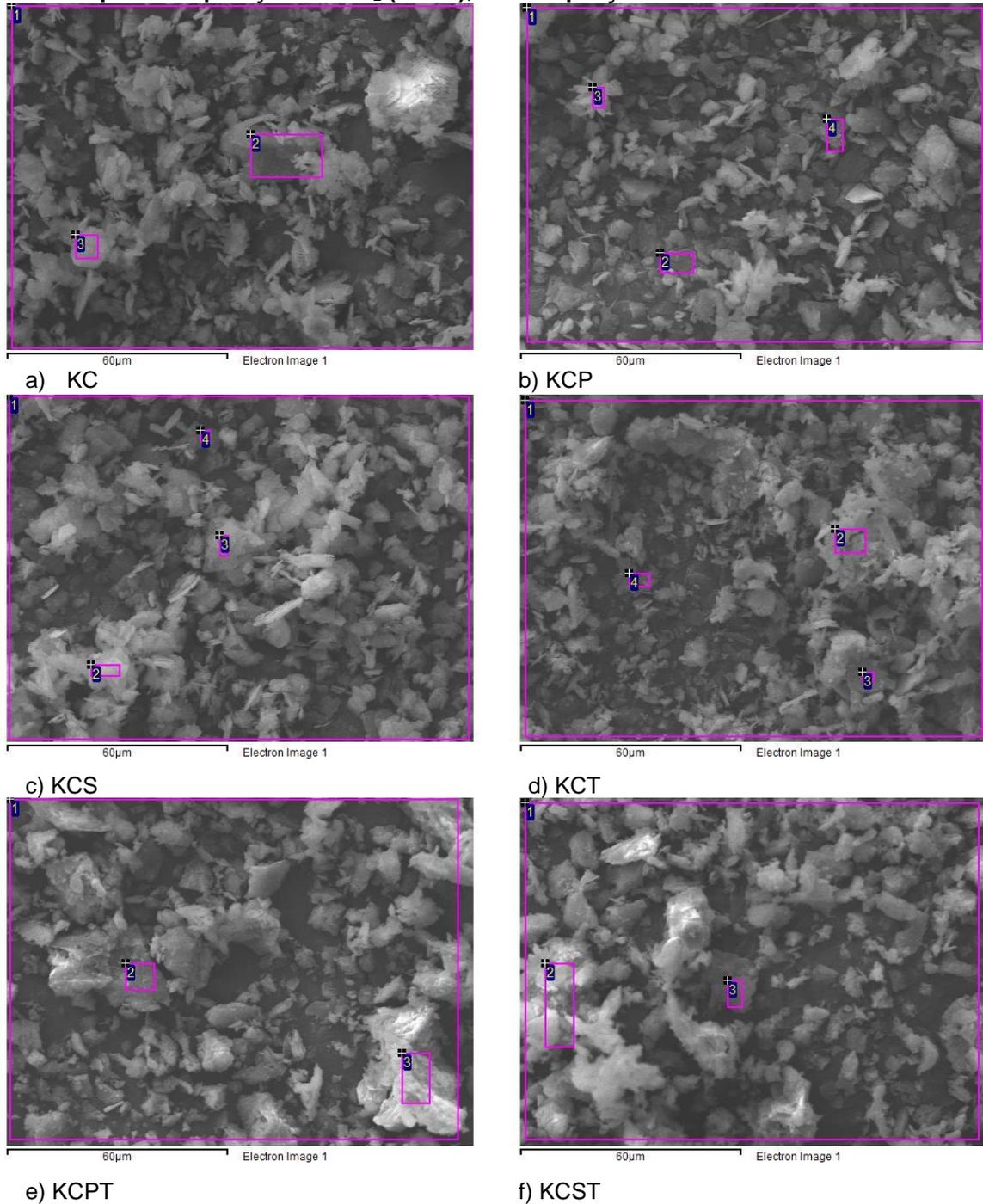
ampliação em que foram feitas estas análises, não é possível observar as pilhas hexagonais, devido à baixa ampliação das imagens (Figura 16 e 17).

**Figura 16:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) caulinita *in natura* (KIN), b) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINP), c) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINS), d) caulinita *in natura* após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINT), e) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINPT) e f) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KINST), com ampliação de 500 vezes.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) metacaulinita (KC), b) metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP), c) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS), d) metacaulinita após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KCT), e) metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KCPT) e f) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do  $\text{TiO}_2$  (KCST), com ampliação de 500 vezes.



Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise de EDS, foi possível determinar a quantidade dos elementos (Al e Si) de interesse presentes nas amostras, que foram obtidos por meio das regiões demarcadas na Figura 16 e 17, e os valores apresentados para estes elementos foram tratados estatisticamente, aplicando o teste ANOVA com

Tukey em nível de 95% de confiança e os resultados obtidos para as médias (MD) e o erro estão expostos na Tabela 8.

**Tabela 8:** Composição em % de Al e Si das amostras.

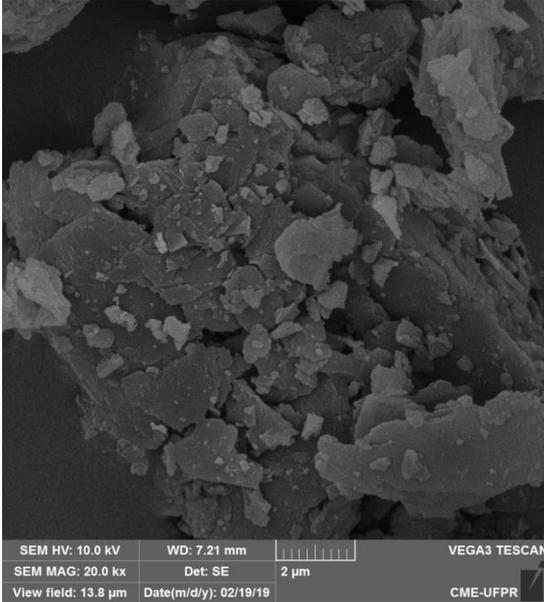
AMOSTRAS	MD Al (%)	MD Si (%)
KIN	14,16 ± 1,49 <sup>A</sup>	14,99 ± 1,94 <sup>A</sup>
KINP	6,82 ± 3,39 <sup>ABC</sup>	8,85 ± 4,26 <sup>A</sup>
KINS	10,20 ± 5,29 <sup>AB</sup>	11,23 ± 6,45 <sup>A</sup>
KINT	10,39 ± 4,73 <sup>AB</sup>	10,89 ± 5,93 <sup>A</sup>
KINPT	5,80 ± 2,12 <sup>BC</sup>	7,97 ± 3,07 <sup>A</sup>
KINST	8,45 ± 2,96 <sup>AB</sup>	9,43 ± 3,40 <sup>A</sup>
KC	10,34 ± 3,28 <sup>AB</sup>	10,19 ± 3,61 <sup>A</sup>
KCP	0,17 ± 0,04 <sup>C</sup>	12,51 ± 5,00 <sup>A</sup>
KCS	0,04 ± 0,06 <sup>C</sup>	20,88 ± 4,00 <sup>A</sup>
KCT	10,29 ± 2,32 <sup>AB</sup>	9,98 ± 2,47 <sup>A</sup>
KCPT	0,16 ± 0,03 <sup>C</sup>	16,59 ± 5,89 <sup>A</sup>
KCST	0,00 ± 0,00 <sup>C</sup>	15,51 ± 5,32 <sup>A</sup>

**Fonte:** Autoria própria.

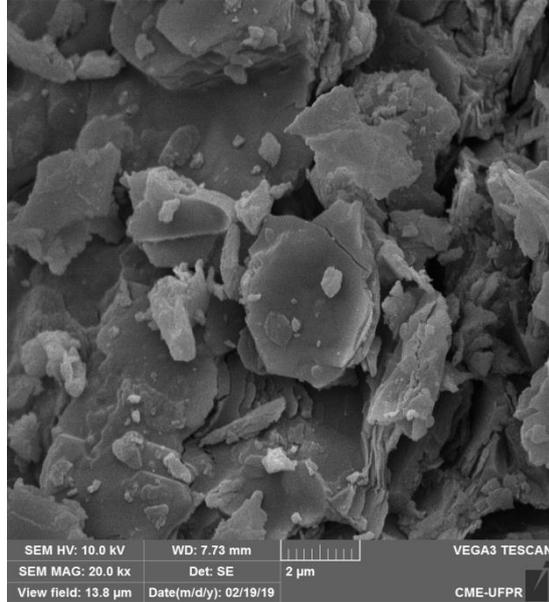
Ao se analisar o elemento Si, conclui-se que nenhuma amostra possui diferença estatística significativa na quantidade deste metal. Ao analisar a quantidade de Al, as amostras KIN, KINP, KINS, KINT, KINP, KINST, KC e KCT não apresentam diferença estatística significativa. No entanto, ao mudar a estrutura da K para metacaulinita e submeter à ativação ácida, percebe-se uma expressiva diminuição de Al da estrutura das amostras KCP, KCS, KCPT e KCST, o que indica que a KC é muito mais vulnerável ao tratamento ácido do que a K *in natura*, como é relatado na literatura (GAO et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2011; LENARDA et al., 2007). Quanto aos ácidos aplicados para a ativação das amostras, não há diferença estatística relevante, sendo que ambos foram eficientes no processo de lixiviação do Al das amostras, não sendo possível determinar qual foi mais eficaz na lixiviação do metal.

Para as amostras KINT, KINPT, KINST, KCT, KCPT e KCST também foram realizadas análises de MEV com ampliação de 20 e 50 mil vezes, e as imagens obtidas estão expostas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

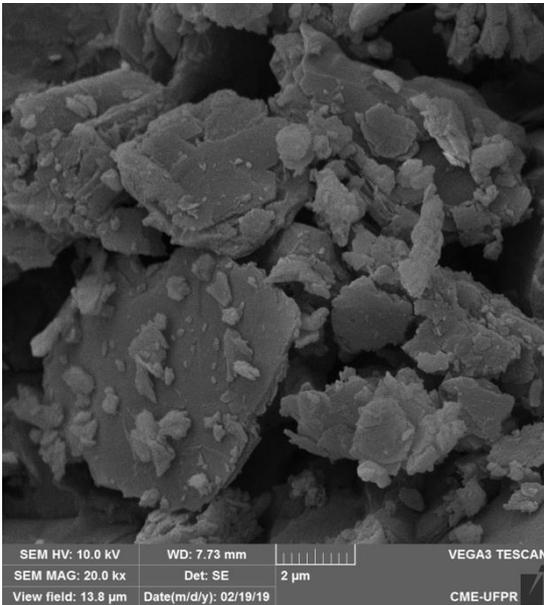
**Figura 18:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras caulinita *in natura* após tratamento com o citrato de Ti (KINT), caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico e após tratamento com o citrato de Ti (KINPT), caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico e após tratamento com o citrato de Ti (KINST), metacaulinita após tratamento com citrato de Ti (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico e após tratamento com citrato de Ti (KCPT), e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após tratamento com o citrato de Ti (KCST), com ampliação de 20 mil vezes.



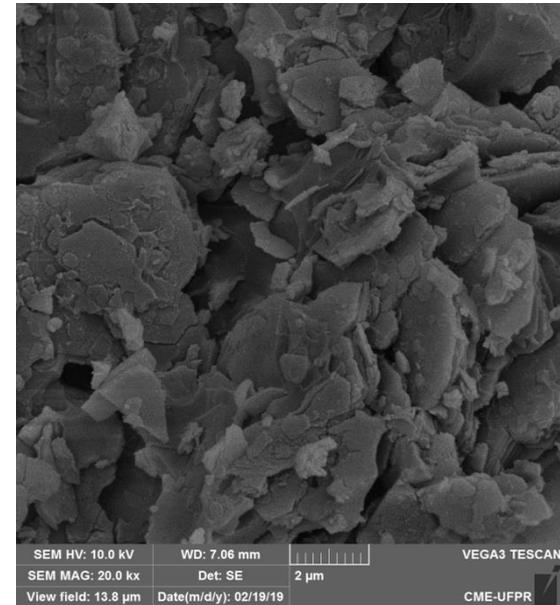
a) KINT



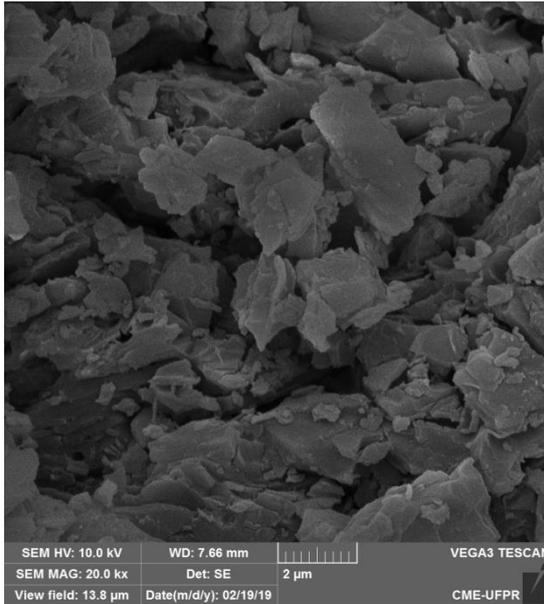
b) KINPT



c) KINST

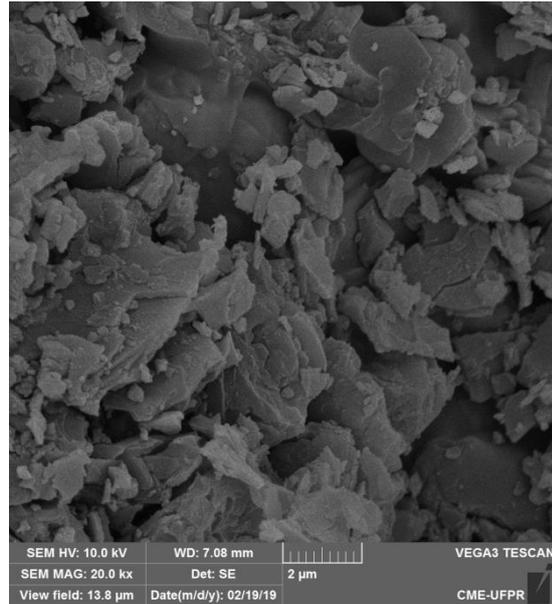


d) KCT



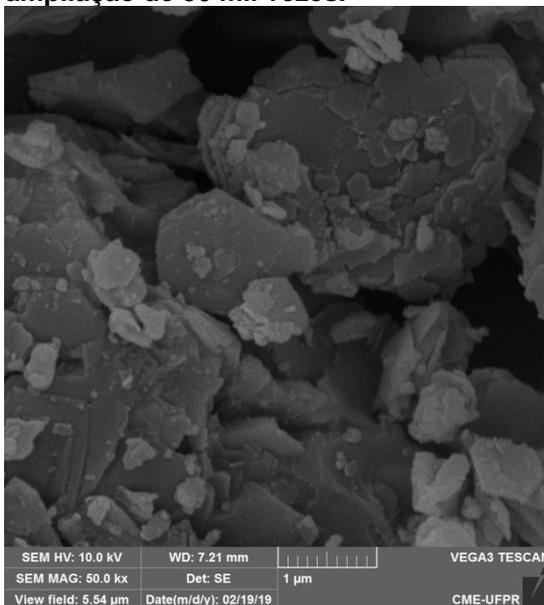
e) KCPT

Fonte: Autoria própria.

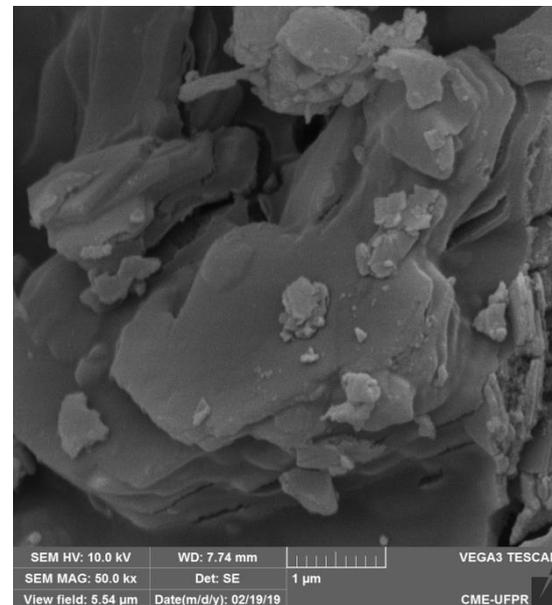


f) KCST

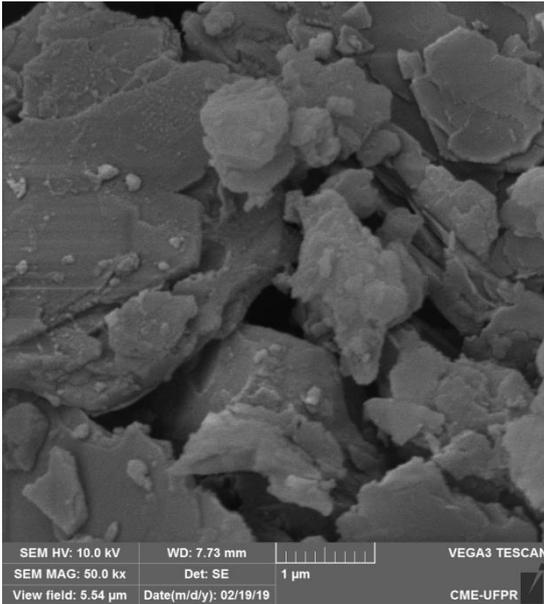
**Figura 19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras caulinita *in natura* após tratamento com o citrato de Ti (KINT), caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico e após tratamento com o citrato de Ti (KINPT), caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico e após tratamento com o citrato de Ti (KINST), metacaulinita após tratamento com citrato de Ti (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico e após tratamento com citrato de Ti (KCPT), e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após tratamento com o citrato de Ti (KCST), com ampliação de 50 mil vezes.**



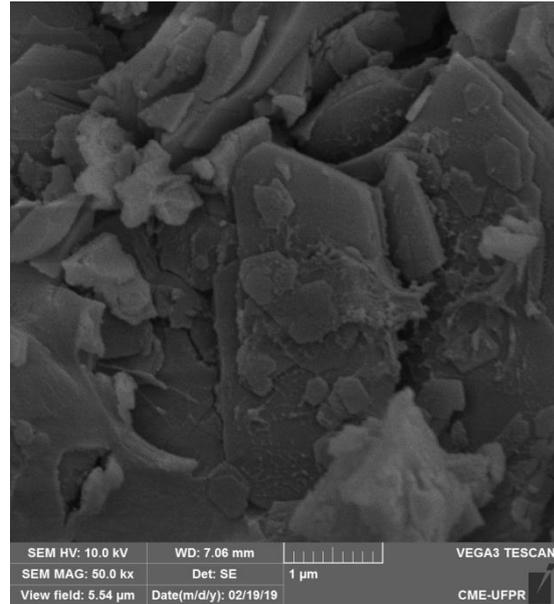
a) KINT



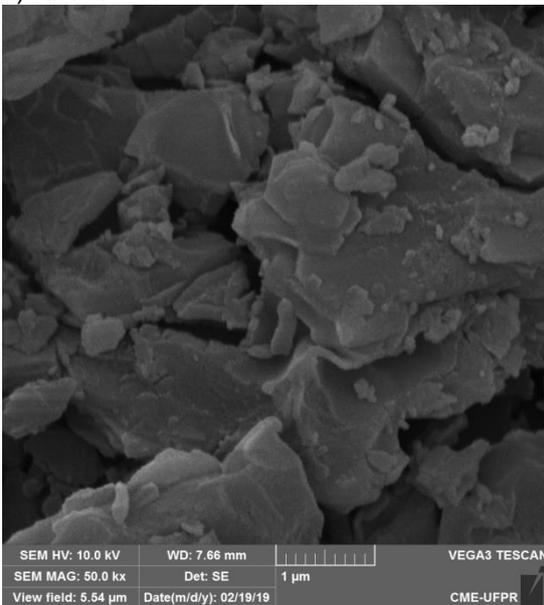
b) KINPT



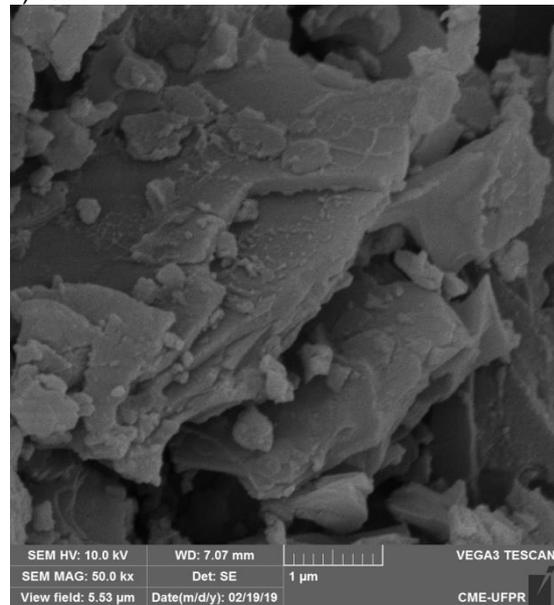
c) KINST



d) KCT



e) KCPT



f) KCST

Fonte: Autoria própria.

Pelas imagens na ampliação de 20 mil vezes (Figura 18), verifica-se que todas as amostras possuem características morfológicas semelhantes, e uma conclusão mais precisa sobre mudanças na morfologia não é possível para esta ampliação.

Pela ampliação de 50 mil vezes (Figura 19), foi possível visualizar a morfologia das amostras, sendo perceptível observar a estrutura lamelar (camadas) da K. Basicamente esta estrutura foi mantida para todas as amostras mesmo após todos os tratamentos ao qual a argila *in natura* foi exposta, mas também podem ser

observadas pequenas partículas esféricas na superfície externa e bordas destas camadas lamelares, podendo ser o  $\text{TiO}_2$ , que ficou aderido nestas regiões da argila.

Koci et al (2011) obtiveram resultados semelhantes quando sintetizaram compostos de  $\text{K/TiO}_2$  pelo processo de hidrólise térmica. Os autores observaram pelas imagens de MEV que o óxido ficou depositado nas bordas das placas da K. KutlÁková et al., (2011) observaram para os compósitos de  $\text{K/TiO}_2$  que as partículas de  $\text{TiO}_2$  ficaram aderidas principalmente nas bordas da K. O óxido começa a crescer nas bordas e gradualmente forma-se uma espécie de uma placa por toda a borda (KUTLÁKOVÁ et al., 2011).

Foram também realizadas análises de EDS de forma global para estas amostras, e os resultados obtidos para os elementos de Al, Si e Ti estão expostos na Tabela 9.

**Tabela 9:** Composição em % de Al, Si e Ti das amostras.

ELEMENTOS	AMOSTRAS					
	KINT	KINPT	KINST	KCT	KCPT	KCST
AL	10,92	5,92	12,52	14,99	4,24	1,05
Si	10,21	7,48	7,16	11,02	16,50	24,76
Ti	11,61	6,32	6,45	10,86	9,13	10,47

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 9, é possível observar que a quantidade de Al é relativamente menor nas amostras que foram tratadas pelos ácidos, principalmente para as amostras KCPT e KCST.

#### 5.4 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Por ICP, foi possível quantificar o teor de Ti presente nas amostras KINT, KINPT, KINST, KCT, KCPT e KCST, e os dados obtidos estão listados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Quantidade de Ti em  $\text{mg g}^{-1}$  das amostras.

AMOSTRAS	MASSA DAS AMOSTRAS EM G	Ti (mg/g amostra)
BRANCO	0,0006	-
KINT	0,301	28,8
KINPT	0,3036	38,1
KINST	0,3001	26,5
KCT	0,3027	40,7
KCPT	0,3005	36,8
KCST	0,3012	40,3

**Fonte:** Autoria própria.

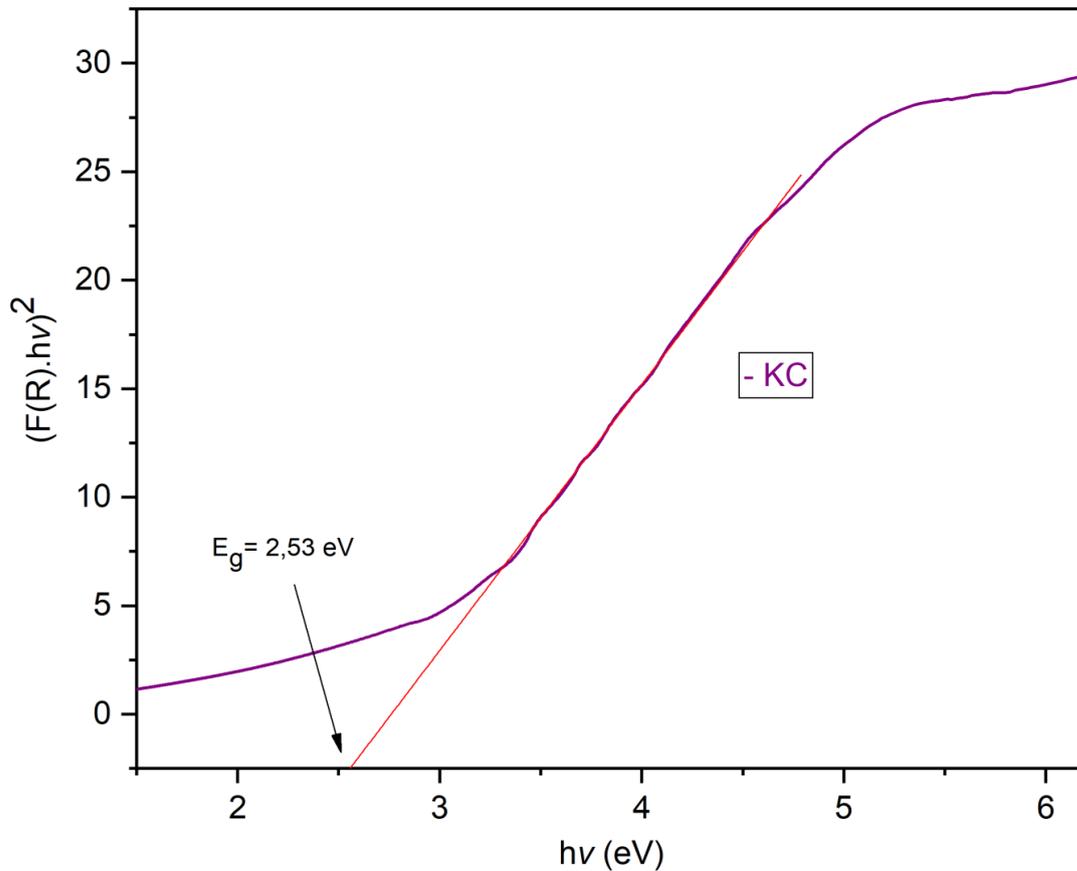
A amostra KCT e KCST apresentaram as maiores porcentagens de Ti, em torno de 40%, já a amostra KINST apresenta a menor % de Ti, em torno de 26%.

### 5.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis (DRS-UV-Vis)

Com o intuito de determinar os valores de band gap das amostras e estimar qual a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor (BV) para outra de maior energia (BC). (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SOUZA, 2013), foi realizada a análise de DRS-UV-Vis, e os espectros de reflectância gerados foram transformados para a função (Kubelka-Munk) versus ( $h\nu$ ), e após a extrapolação na região linear do espectro foi possível estimar os valores dos gaps das amostras.

O espectro de absorção apresentado na Figura 20, a título de exemplo, se refere à amostra KC, que possui energia de band gap na ordem de 2,53 eV.

Figura 20: Espectro de UV-Vis da amostra KC.



Fonte: Autoria própria.

O  $\text{TiO}_2$  possui valores de band gap de 3,0; 3,2 e 3,26 eV, para as fase rutilo, anatase e bruquita, respectivamente (ZHANG; GAN; ZHANG, 2011). Os valores estimados para as duas amostras de  $\text{TiO}_2$  comercial são 2,88 e 2,85 eV, para  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ , respectivamente, estes valores estão próximos aos relatados na literatura.

Na Tabela 11, estão listados os valores de band gap de todas as amostras, e mediante ela é possível verificar que a Energia de Gap ( $E_g$ ) das amostras está dentro dos valores estipulados para serem bons fotocatalisadores.

**Tabela 11:** Valores de Band Gap das amostras.

AMOSTRAS	BAND GAP (EV)
KIN	3,20
KINP	3,44
KINS	2,45
KINT	2,61
KINPT	2,02
KINST	1,69
KC	2,53
KCP	2,19
KCS	2,45
KCT	2,92
KCPT	2,12
KCST	2,63
TiO <sub>2</sub> D	2,88
TiO <sub>2</sub> V	2,85

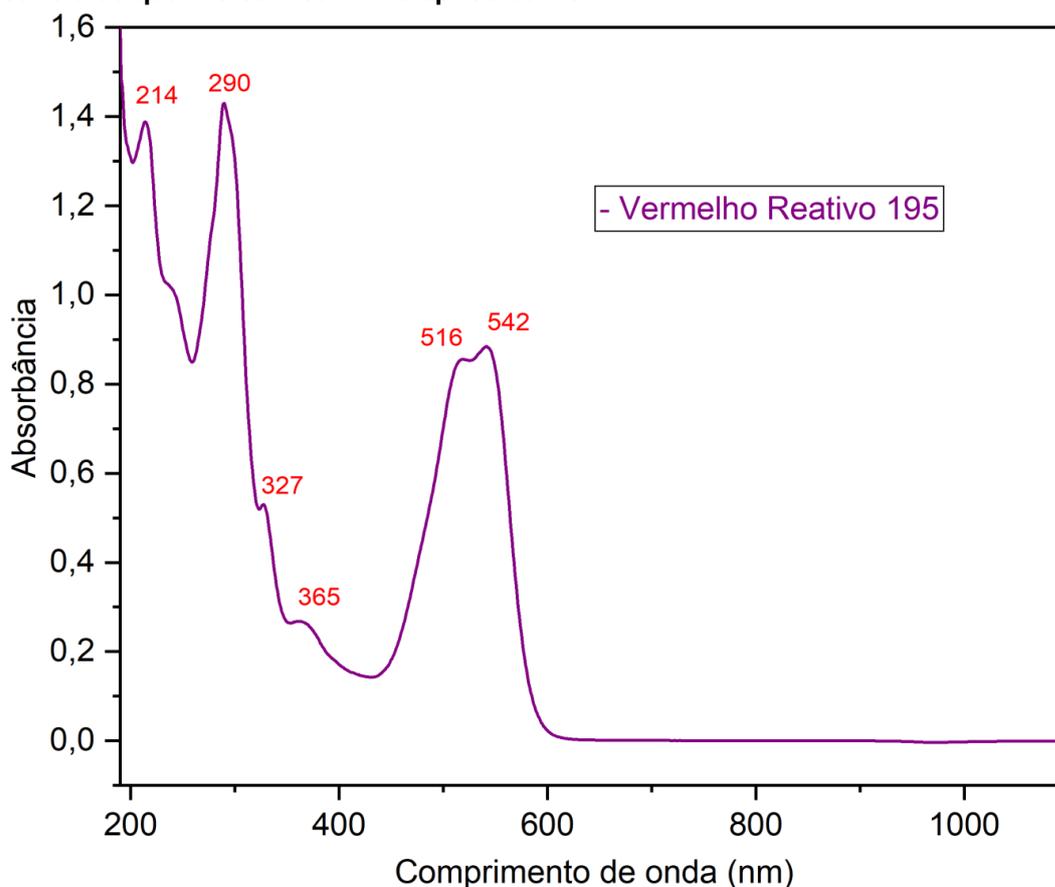
**Fonte:** Autoria própria.

Os valores de  $E_g$  determinados para alguns nanomateriais estão próximos aos encontrados na literatura para materiais compostos de K/TiO<sub>2</sub>. Zhang; Gan; Zhang (2011) reportaram valores de Gap para suas amostras de 3,11 e 3,13 eV, enquanto, Shao et al., (2015) após a síntese de materiais compostos de K e Ti, obtiveram valores de  $E_g$  entre 3,0 e 3,2 eV.

## 5.6 Espectrometria UV-Visível do corante Vermelho Reativo 195

Primeiramente foi realizado um estudo das bandas de absorção do corante. Na Figura 21, está exposto o espectro de absorção da solução do corante VR 195 na concentração 50 mg L<sup>-1</sup>.

Figura 21: Espectro realizado no espectrofotômetro com varredura de 190 a 1100 nm em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.



Fonte: Autoria própria.

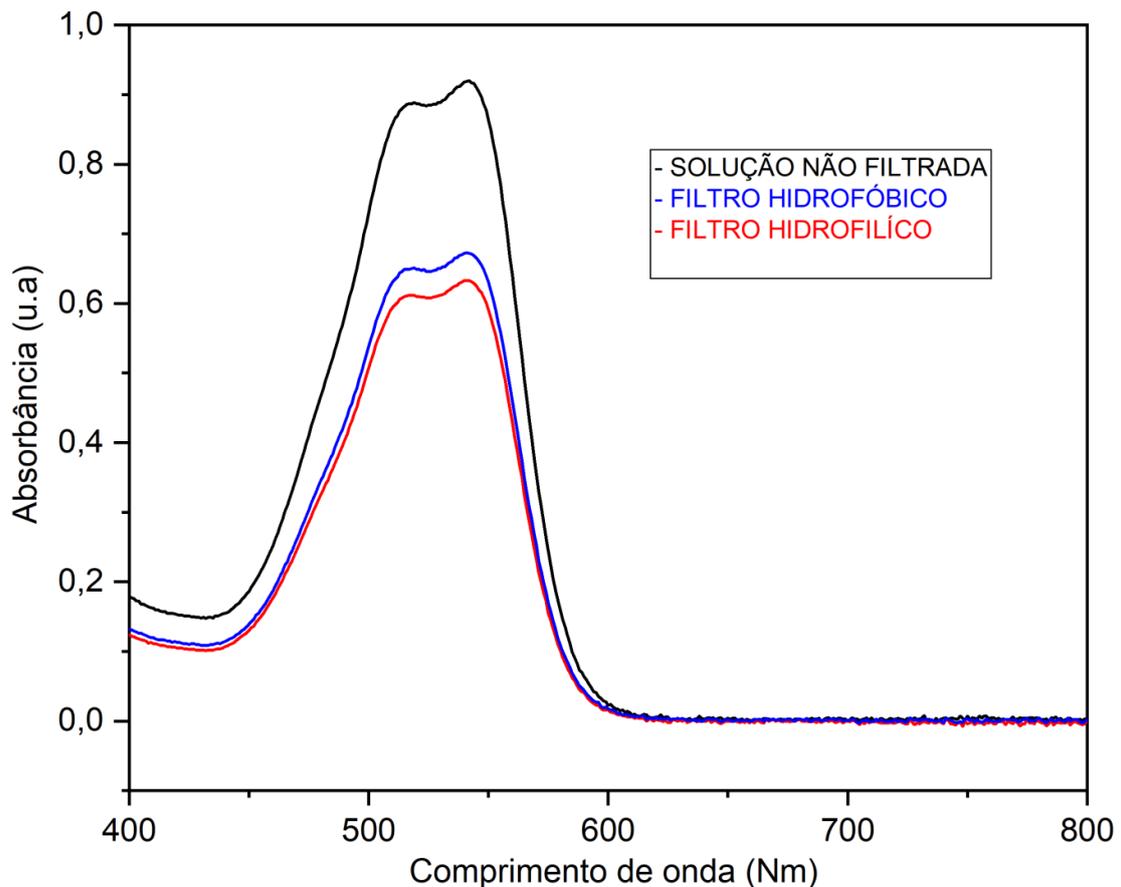
Pelo espectro, é possível visualizar quatro bandas de máxima absorção em 214, 290, 516 e 542 nm. A absorção na região de 500 nm pode ser atribuída às transições  $n \rightarrow \pi^*$ , que definem a cor característica do corante, enquanto que a absorção com maior energia que ocorre na faixa de 230 a 330 nm pode ser atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da estrutura dos compostos aromáticos, podendo supor que a absorbância verificada no espectro do VR 195 no  $\lambda$  de 290 e 327 nm pode ser uma transição deste gênero (BUKALLAH; RAUF; ASHRAF, 2007; RAUF; ASHRAF; ALHADRAMI, 2005; SHAH et al., 2015).

Portanto, a partir da Figura 21, é possível observar que a banda de absorção máxima no visível do corante é em 542 nm, e com absorção também na região do ultravioleta em função do corante possuir anéis aromáticos em sua estrutura.

Na etapa de retirada de alíquotas, é necessária a separação do material sólido do sobrenadante. A separação foi realizada pela passagem da alíquota em filtros de seringa (PTFE 0,45  $\mu\text{m}$ , Millipore Millex - FH), onde investigou-se o efeito

do filtro hidrofílico e hidrofóbico na adsorção do corante. Como pode ser observado nos espectros da Figura 22, o filtro que absorveu menos o corante foi o hidrofóbico, ou seja, este teve menos interação com a solução do corante devido à solução apresentar um caráter mais polar, sendo, portanto este filtro usado para os testes de fotólise, adsorção e fotocatalise.

**Figura 22: Espectro de varredura UV- Vis do corante Vermelho Reativo 195, na concentração 50 mg L<sup>-1</sup>.**



**Fonte:** Autoria própria.

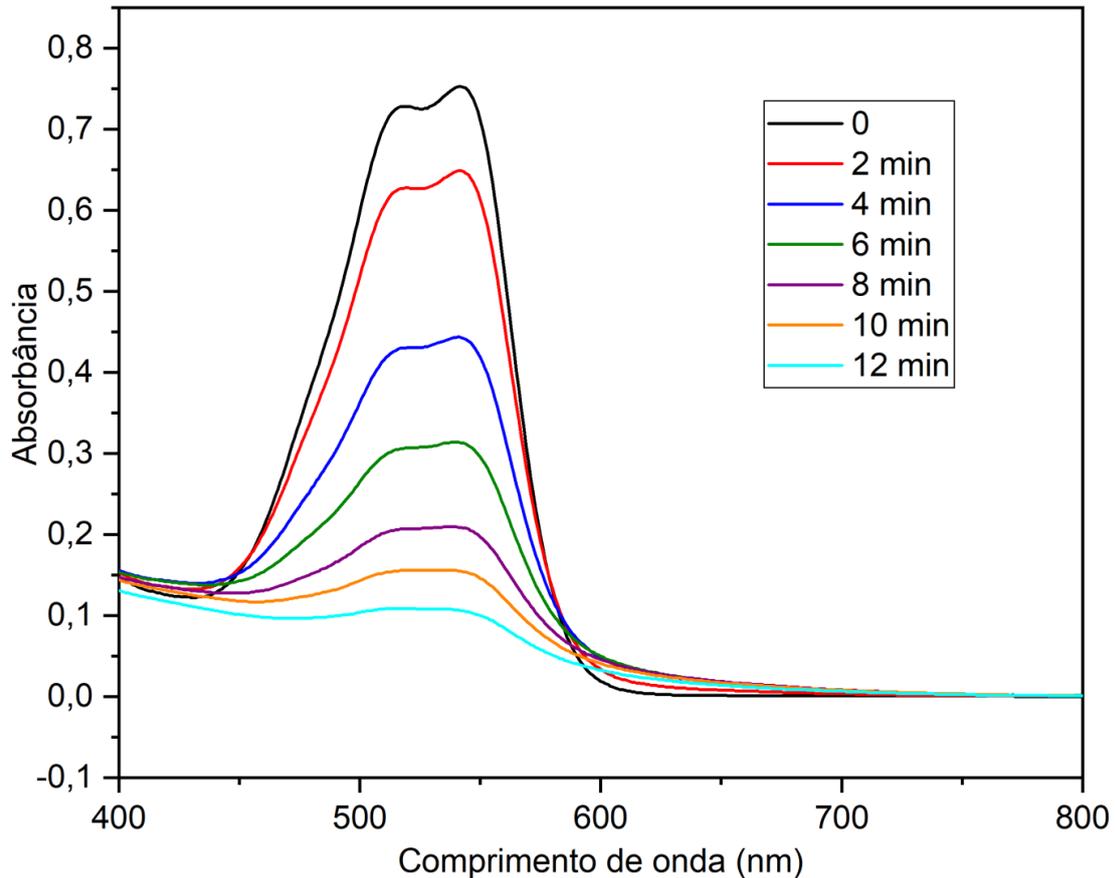
### 5.7 Fotodegradação do Corante Vermelho Reativo 195

Antes dos testes de fotocatalise, foi realizada a análise de fotólise do corante com o objetivo de determinar a capacidade de fotodegradação do corante apenas com o uso da fonte de radiação UV. Após o cálculo da porcentagem de degradação (Equação 1), determinou-se que a média de degradação por fotólise foi de 87,61%.

Pelo espectro (Figura 23) de degradação do corante, é possível analisar, na região de 542 nm, que a absorvância diminuiu gradualmente com o prolongamento

do tempo de irradiação, devido à degradação (quebra da ligação  $-N=N-$ ) do grupo cromóforo do corante, sendo este responsável pela coloração (SOMAYAJULA et al., 2012; TURKTEN; CINAR,2017).

**Figura 23: Espectro de varredura UV- Vis de degradação corante VR 195 na fotólise.**



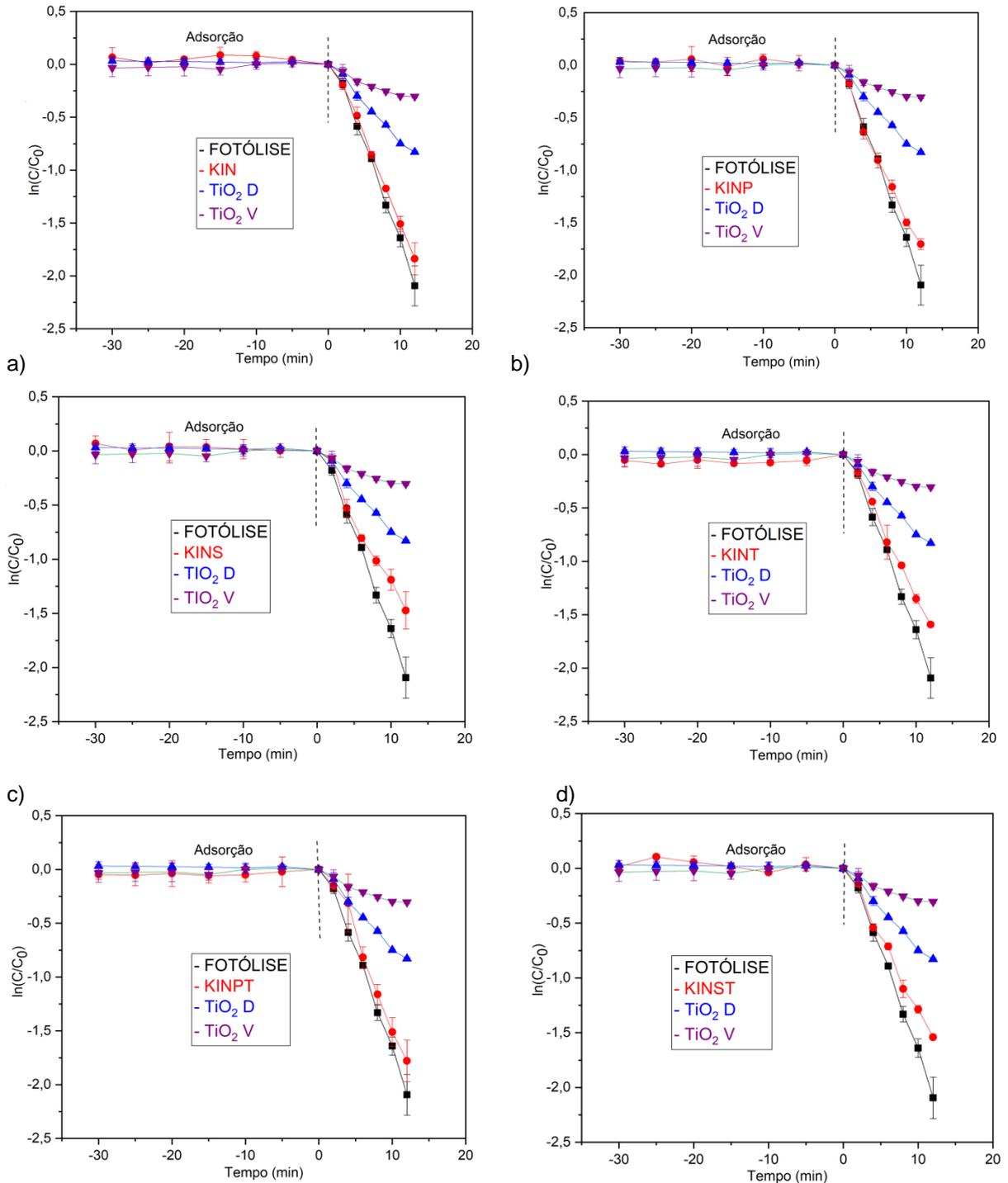
**Fonte:** Autoria própria.

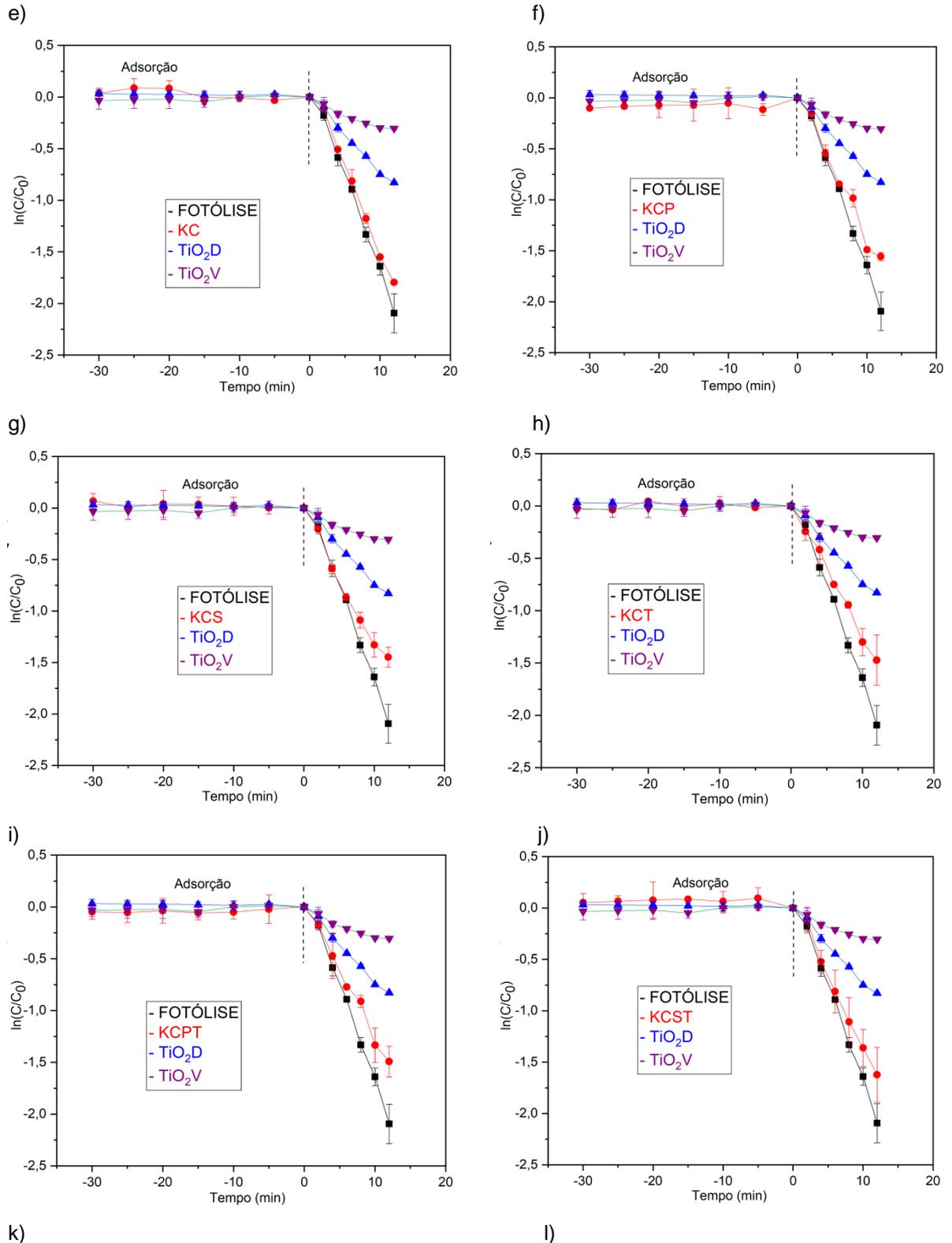
Verifica-se por meio do espectro acima, que a fotólise degrada o corante, sendo assim o processo fotocatalítico será diretamente influenciado pela fotólise visto que ocorrerá a disputa de absorção de fótons entre a solução do corante e o fotocatalisador (BAYARRI et al., 2007).

Antes da irradiação UV, foi avaliado o comportamento de adsorção das amostras. Na ausência de luz UV, durante 30 minutos, observou-se que os materiais não tiveram capacidade de adsorver o corante em suas estruturas, no entanto, agitar a solução do VR 195 pelo tempo  $\leq 30$  min foi o suficiente para estabelecer o equilíbrio de adsorção. A Figura 24 mostra o resultado da adsorção e fotocatalise para todos os fotocatalisadores e também para o ensaio de fotólise. Denota-se que todas as amostras possuem potencial em degradar o corante, como pode ser

constatado pela diminuição da intensidade de absorção em 542 nm, obtendo resultados mais elevados que para as amostras de  $\text{TiO}_2$  comercial. Contudo, a fotólise possui uma intensidade de degradação muito mais intensa que qualquer fotocatalisador.

**Figura 24:** Teste de fotólise, adsorção e de fotocatalise da solução do corante VR 195. a) KIN,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; b) KINP,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; c) KINS,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; d) KINT,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; e) KINPT,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; f) KINST,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; g) KC,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; h) KCP,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; i) KCS,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; j) KCT,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ ; k) KCPT,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$  e l) KCST,  $\text{TiO}_2\text{D}$  e  $\text{TiO}_2\text{V}$ .





O processo de fotólise e fotocatalise precisa de uma fonte de energia para que ocorra a fotodegradação. No entanto, entre estes dois mecanismos, existem diferenças de como cada uma atua na degradação do corante. No caso da fotólise, a

mesma age diretamente na molécula, fragmentando-a em moléculas menores (BAYARRI et al., 2007; DANIEL et al., 2001; ESPLUGAS et al., 2002; TITUS et al., 2004). Já no processo de fotocatalise, ocorre a formação de espécies radicalares, sendo estas responsáveis por promover a oxidação dos compostos-alvo (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MALATO et al., 2009). A absorção de um fóton resulta na excitação de um elétron da BV para a BC, formando um par elétron/lacuna ( $e_{BC}^- / h_{BV}^+$ ), (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MALATO et al., 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1997; SOUZA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM 2004). No processo de fotocatalise, os fotocatalisadores não conseguiram aprisionar este elétron gerado, e a energia foi dissipada e em um curto intervalo de tempo ocorrendo a recombinação deste par de  $e/h^+$ , acarretando a perda deste fóton e conseqüentemente uma menor eficiência na degradação do corante.

Não foi observada a adsorção do corante nas amostras. Uma justificativa para tal resultado é que a K *in natura* possui uma pequena carga negativa em sua superfície, isto afeta a afinidade da K com substâncias aniônicas, tendo um resultado negativo na adsorção de poluentes com estas características, sendo o caso do corante em estudo, este possui características aniônicas, pois possui em sua estrutura grupos sulfonato ( $-SO_3^-$ ), o qual o caracteriza como um corante aniônico (AKSAKAL; UCUN, 2010; DURSUN; TEPE, 2011; HAI et al., 2015). Portanto, esta também é uma justificativa para que a fotocatalise não tenha funcionado, teria que ser um corante com afinidade com a superfície do fotocatalisador.

As reações de degradação fotocatalítica do VR 195 dos fotocatalisadores seguiram a cinética de pseudo-primeira ordem, conforme o gráfico de  $\ln(Abs/Abs_0)$  versus  $t$ , que confirma que a degradação fotocatalítica segue esta cinética, e, por meio da Equação 2, foi possível determinar os valores das constantes de velocidades ( $k$ ). A porcentagem de degradação de cada amostra também foi calculada utilizando a Equação 1. Os valores obtidos para a constante de velocidade e % de degradação foram submetidos à análise estatística, aplicando o teste ANOVA com Tukey em nível de 95% de confiança e os resultados obtidos para as MD e o erro estão expostos na Tabela 12.

**Tabela 12:** Valores médios da constante de velocidade e da % de eficiência para cada amostra e o desvio padrão.

AMOSTRAS	MD DA K (m <sup>-1</sup> )	MD % DE EFICIÊNCIA
KIN	0,16275 ± 0,018 <sup>A</sup>	79,235 ± 2,430 <sup>A</sup>
KINP	0,148 ± 0,004 <sup>A</sup>	81,81 ± 0,933 <sup>A</sup>
KINS	0,12725 ± 0,013 <sup>A</sup>	73,555 ± 8,700 <sup>A</sup>
KINT	0,1383 ± 0,001 <sup>A</sup>	79,655 ± 0,445 <sup>A</sup>
KINPT	0,15895 ± 0,023 <sup>A</sup>	82,955 ± 3,270 <sup>A</sup>
KINST	0,1335 ± 0,001 <sup>A</sup>	78,59 ± 0,198 <sup>A</sup>
KC	0,15945 ± 0,000 <sup>A</sup>	83,385 ± 0,361 <sup>A</sup>
KCP	0,1389 ± 0,002 <sup>A</sup>	78,57 ± 1,329 <sup>A</sup>
KCS	0,12665 ± 0,008 <sup>A</sup>	76,42 ± 2,280 <sup>A</sup>
KCT	0,12605 ± 0,012 <sup>A</sup>	76,74 ± 5,560 <sup>A</sup>
KCPT	0,1294 ± 0,007 <sup>A</sup>	77,39 ± 3,340 <sup>A</sup>
KCST	0,1418 ± 0,027 <sup>A</sup>	79,905 ± 5,270 <sup>A</sup>
TiO <sub>2</sub> D	0,07275 ± 0,000 <sup>B</sup>	56,315 ± 0,445 <sup>B</sup>
TiO <sub>2</sub> V	0,02625 ± 0,001 <sup>B</sup>	26,265 ± 0,933 <sup>C</sup>

**Fonte:** Autoria própria.

Após a análise estatística dos valores obtidos de % de degradação e da constante de velocidade, é perceptível que não existe diferença estatística significativa para estes resultados entre as amostras sintetizadas. Entretanto existe diferença estatística quando comparadas com as amostras comerciais de TiO<sub>2</sub>. As amostras de TiO<sub>2</sub> apresentaram resultados inferiores na degradação do corante. Uma justificativa para a baixa eficiência deste material no processo de fotocatalise é que a mesma ficou aglomerada (mesmo após 30 min de agitação para o processo de adsorção-dessorção) durante o processo fotocatalítico. Estas partículas que ficaram aglomeradas na superfície da solução acarretaram na diminuição da área superficial (contato) desta amostra, reduzindo sua capacidade fotocatalítica. Com o intuito de aumentar o número de locais de superfície disponíveis e gerar radicais OH• e melhorar a interação com o poluente, muitos estudos relatam a necessidade de um substrato como a K, alumina, entre outros, para o TiO<sub>2</sub>, pois eles permitem que óxido permaneça disperso na solução e conseqüentemente apresentem maior

capacidade fotocatalítica (BARBOSA et al., 2015; KOCHI, 2011; WANG et al., 2011; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011).

Se forem analisados os resultados de  $E_g$ , a amostra KINST apresenta o menor valor de Gap, teoricamente esta amostra teria que ser mais eficiente na fotodegradação visto que esta precisa de menor energia para ativação do elétron da BV para BC, porém outros parâmetros como efeito sinérgico das amostras com a solução de corante devem ser considerados, assim como a área superficial e sítios ativos, etc.

No entanto, neste caso, os valores dos gaps não possuíram impacto significativo no processo de fotodegradação da molécula do corante. Podendo sugerir que, neste caso, a morfologia e área superficial das amostras influenciaram neste processo de fotocatalise.

Como nenhuma amostra apresentou eficiência maior que a fotocatalise para a fotodegradação do corante nas condições estudadas, sugere-se que as condições experimentais do estudo devam ser modificadas. Uma delas seria a alteração do pH da solução, dado que este parâmetro pode influenciar significativamente no processo de fotocatalise, pois ele pode aumentar ou diminuir a interação entre o fotocatalisador e a molécula de corante devido à carga superficial das partículas do fotocatalisador (CHONG et al., 2010; CHONG; JIN; SAINT, 2011).

## 6 CONCLUSÃO

O tratamento térmico aplicado na caulinita *in natura* de 700 °C por 3h mostrou ser eficiente para transformar a sua estrutura em metacaulinita. Esta temperatura de calcinação provoca a perda de água presente na camada intermediária da argila, processo denominado de desidroxilação. Esta mudança de estrutura pode ser confirmada pelas técnicas de DRX e FTIR, onde os picos e bandas respectivamente, característicos da argila não estão conspícuos.

O tratamento ácido foi efetivo para lixiviar o Al da amostra KIN, como era o esperado, porém não foi o suficiente para fazer dela um material amorfo. No entanto, para a KC, os ácidos conseguiram uma elevada remoção de Al, sendo quase totalmente eliminados de sua estrutura. Este resultado condiz com a literatura, dado que a caulinita na forma de metacaulinita é mais vulnerável ao ataque ácido.

Pelo Método dos Precursores Poliméricos, foi sintetizado TiO<sub>2</sub>, e, após algumas adaptações neste método, foi possível preparar os nanocompósitos de K/TiO<sub>2</sub>. Por intermédio das técnicas de caracterização, verificou-se que o óxido ficou aderido nas amostras, este resultado pode ser comprovado, por exemplo, pela técnica de EDS, que identificou o Ti nestas amostras.

Por meio do gráfico de  $\ln(Abs/Abs_0)$  versus  $t$ , determinou-se que a fotodegradação do corante segue uma reação de pseudo-primeira ordem, isto possibilitou determinar a constante de velocidade de reação de cada amostra. E mediante as análises estatísticas para o processo de fotodegradação, conclui-se que não houve diferença significativa da constante de velocidade e da % de degradação corante Vermelho Reativo 195 entre as amostras, exceto para as amostras comerciais de TiO<sub>2</sub>, que apresentaram um resultado muito inferior ao das demais amostras.

Apesar do êxito na síntese dos nanomateriais, estes não se mostraram eficientes para o processo de degradação do corante Vermelho Reativo 195 nas condições aplicadas neste trabalho.

As análises de ICP e o cálculo do GAP mostram que quanto maior a porcentagem de Ti maior é o seu GAP, e para as de menor porcentagem de Ti apresentam menores GAPs. Isto foi observado para as amostras que apresentam Ti em sua composição.

## 7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS

- Realizar uma nova calcinação (temperatura determinada pela análise térmica) para as amostras tratadas com o citrato de Ti;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos após a calcinação por, DRX, FTIR, DRUV-Vis, MEV+EDS, RAMAM e BET;
- Testar a capacidade fotocatalíticas de todas as amostras em diferentes pHs;
- Testar outras condições para aplicação destes nanocompósitos, concentração do corante, o uso de um corante catiônico, que possui maior afinidade com a caulinita, visto que ela possui um carácter aniônico em sua estrutura;
- Análises, como BET, para calcular a área superficial, e neste caso averiguar se este interferiu no processo fotocatalítico.

## 8 REFERÊNCIAS

AMBREEN, S. et al., Characterization and photocatalytic study of tantalum oxide nanoparticles prepared by the hydrolysis of tantalum oxo-ethoxide  $\text{Ta}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_8(\mu\text{-OEt})_6(\text{OEt})_{14}$ . Beilstein Journal of Nanotechnology. v.5, p. 1082–1090, 2014.

AKSAKAL, O. UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (reactive red 195) onto *pinus sylvestris* l. Journal of Hazardous Materials. v. 181, p. 666-672, 15 set. 2010.

ARAÚJO, F. V. F., YOKOYAMA, L., TEXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Química Nova, volume 29, nº 1, p. 11-14, 2006.

ARULKUMAR, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. Chemical Engineering Journal, v.186, p.827-834, november 2010.

ARZU, Y. DURSUN, A.Y. TEPE, O. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet carbon. Journal of Hazardous Materials. v. 194, p. 303-311, 2011.

AYODELE, O. B. Effect of phosphoric acid treatment on kaolinite supported ferrioxalate catalyst for the degradation of amoxicillin in batch photo-fenton process. Applied Clay Science. v. 72, p. 74-83, 2013.

BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas* sp.. Bioresource Technologie, v. 102, p. 6365-6369, 2011.

BALCIOĞLU, A. ÖTKER, M. treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  processes. Chemosphere. v. 50, p.85-95, jan. 2003.

BASTIAN, E. Guia técnico ambiental da indústria têxtil - Série P + L. São Paulo: [s.n.], 2009.

BAYARRI, B. et al., Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*. v. 129, p. 231-239, 15 nov. 2007.

BARBOSA, L. V. et al. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*. v. 246, P. 133-142, 2015.

BERGAMINI, R. B. M.; AZEVEDO, E. B.; ARAÚJO, L. R. R. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 215-220, 2009.

BEZERRA, Francisco Diniz. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil. *Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços*, v. 8, n. 2, p. 1–37, 2014.

BOGATU, C. et al. Ultrasound assisted sol-gel TiO<sub>2</sub> powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutant. *Ceramics International*. v. 43, p. 7963-7969, 2017.

BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide. *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 353-356, 2007.

CAGLAR, B.; ÇIRAK, C.; TABAK, A.; AFSIN, B.; EREN, E. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. *Journal of Molecular Structure*, v. 1032, p. 12-22, 2013.

CAGLAR, B. Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite. *Journal of Molecular Structure* 102048–55. v. 1020, p. 48-55, ago. 2012.

CÂMARA, M. S. C. Espinela Li<sub>2</sub>CoTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanométrica obtenida para aplicación como pigmento. *Cerámica y Vidrio*. v. 55, p. 71-78, 29 nov. 2015.

CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CASTILHO, M. BARCELÓ, D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. v. 426, p. 254-264, jan.2001.

CERCONI, C.; BORRERO, P. P. G. Preparation and characterization of powders and thin films of BaTiO<sub>3</sub> synthesized by Pechini method. *Matéria (Rio de Janeiro)*. on-line version. v. 18, nº4, 2013.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials B112*, p. 269-278, 2004.

CHENG, H. et al. Thermal behavior and decomposition of kaolinite–potassium acetate intercalation composite. *Thermochimica Acta*, v. 503-504, n. 2010, p. 16– 20, maio 2010.

CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, v. 545, p. 1–13, out. 2012.

CHENG, H. et al. The molecular structure of kaolinite–potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study. *Applied Clay Science*. v. 116–117, p. 273–280, nov. 2015.

CHRISTIE, Robert. *La Química del color*. Zaragoza: Editorial ACRIBIA, S.A., 2003.

CHONG, M. N. et al. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 117, p. 233-242, 2009.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHONG, M. N. JIN, B. SAINT, C. P. Bacterial inactivation kinetics of a photo-disinfection system using novel titania-impregnated kaolinite photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. v. 171, p. 16-23, 15 Jan. 2011.

CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – a review. *Science of the Total Environment*. v. 407, p. 2474-2492, abr. 2009.

CIACO, R. C. et al., The role of network modifiers in the production of photoluminescence in  $\text{CaWO}_4$ . *Cerâmica*. v. 50, p. 43-49, 2004.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COSTA, A. C. F. M. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.2.3, p. 1809-8797, 2007.

CRISTÓBAL, A. G. S. et al. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Materials Research Bulletin*. v. 44, p. 2103-2111, 2009.

DANIEL L. A.; BRANDÃO C. C. S.; GUIMARÃES J. R.; LIBÂNIO M.; DE LUCA S. J.; Métodos Alternativos de Desinfecção da Água, PROSAB; p.1-149; 2001.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

DURSUN, A. Y. TEPE, O. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of Hazardous Materials*. v. 194, p. 303-311, 30 out. 2011.

ESPLUGAS, S. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. v. 36, p. 1034-1042, fev. 2002.

FARABEGOLI, G. Decolorization of Reactive Red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic–aerobic Sequencing Batch Reactor. *Biochemical Engineering Journal*. v. 52, p. 220-226, 15 nov. 2010.

FIORENTIN, L. D.; et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v.163, p.68-77, 2010.

GAO, W. et al. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. v. 126, p. 98-106, 2016.

T. et al. On the transient photoconductivity behavior of sol–gel TiO<sub>2</sub>/ZnO composite thin films. v.410, p.135-141, 2015.

GOI, A. TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*. v. 46, p. 913-922, fev. 2002.

GUARATINI, C.C.I. ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - Araraquara – SP, 2000.

GUERRA, D. L. et al. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn(II) em meio aquoso - cinética do processo de adsorção. *Cerâmica* v. 54, n. 331, p. 273-279, 2008.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HADJLTAIEF, H. B. et al. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 315, p. 25-33, 2016.

HAI, Y. et al., Modification of acid-activated kaolinite with TiO<sub>2</sub> and its use for the removal of azo dyes. *Applied Clay Science*. v. 114, p.558-567, set.2015

HAIDER, A. J. et al. Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Energy Procedia*. v. 119, p. 332-345, 2017.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C.; Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. New York, v. 46, p. 855-874, 2011.

HOUSKOVA, V. et al., Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 2—TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 69, p.1623–1631, 2008.

HU, P. YANG, H. OUYANG, J. Synthesis and characterization of Sb–SnO<sub>2</sub>/kaolinites nanoparticles. *Applied Clay Science*. v. 55, p. 151-157, Jan. 2012.

JAWAD, S. H. AL; TAHA, A. A. SALIM, M. M. Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO<sub>2</sub> thin films for antimicrobial activity. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. v. 142, p. 42-53, 2017.

JESUS, F. A. A de., et al., Bismuth germanate films prepared by pechini method. *Optical Materials*. v. 32, p. 1286-1290, ago. 2010.

JESUS, F. A. A. de; SILVA, R.S. da; MACEDO, Z. S. Synthesis of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramic scintillators by the polymeric precursor method. *J Therm Anal Calorim*. p. 537-541, 2009.

JOSEPH, C.G. et al., Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 16, p. 583-589, jun. 2009.

KANDIEL, T. A.; ROBBEN, L.; ALKAIM, F. A.; BAHNEMANN, D.; Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochemical e Photobiological Sciences, Hannover*. v. 12, p. 602-609, 2013.

KHAN, Z. et al., Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye – Reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v. 94, p. 167-175, out. 2014.

KOCI, K. et al. Comparison of the pure  $\text{TiO}_2$  and kaolinite/ $\text{TiO}_2$  composite as catalyst for  $\text{CO}_2$  photocatalytic reduction. *Catalysis Today*. v. 161, p.105-109, 2011.

KOCÍ, K. et al., Effect of  $\text{TiO}_2$  particle size on the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 494-502, 2009.

KOOLI, F. et al. Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Applied Clay Science*, v. 116-117, p. 23–30, nov. 2015.

KUMAR, A. et al., Effect of calcium doping on  $\text{LaCO}_3$  prepared by pechini method. *Powder Technology*. v. 235p. 140-147, fev. 2013.

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

KUO, W. S. HO, H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere*. v. 45, p. 77-83, out. 2001.

KUTLÁKOVÁ, K. M. et al. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/ $\text{TiO}_2$ . *Journal of Hazardous Materials*. v. 188, p. 212–220, 2011.

LEAL, P. V. B. et al. Effect of the acid treatment conditions of kaolinite on etheramine adsorption: a comparative analysis using chemometric tools. *Journal Of Environmental Management*. v. 197, p. 393-403, 2017.

LENARDA, M. et al. Solid acid catalysts from clays: preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of colloid and interface science*, v. 311, n. 2, p. 537–543, 15 jul. 2007.

LIMA P. E. A. de. Et al. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. *Cerâmica*. V. 59, p.317-325, 2013.

LÓPEZ, L. A. PIC, J.S. Debellefontaine, h. ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: a determination of the molecular and radical contributions. *Chemosphere*. v. 66, p. 2120-2126, fev. 2007.

LOTITO, A. M. et al. Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. *Water Research*, v. 54, p. 337-346, 2014.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. *Journal of Hazardous Materials*. v. 184, p. 465-471, dez. 2010.

MAHMOUD, Mohamed; NABIL, Gehan; EL-MALLAH, Nabila; BASSIOUNY, Heba; KUMAR, Sandeep; ABDEL-FATTAH, Tarek Mohsen. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, p. 156–167, 2016.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ, I. P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*. v. 147, p.1-59, 2009.

MARÍN, S. L. A. Remoção dos corantes têxteis c.i. reactive blue 203 e c.i. reactive red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente. f. 153. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

MAKO, E. et. al. Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 330, p. 367–373, fev. 2009.

MARQUES, V. S. Synthesis of (Ca,Nd)TiO<sub>3</sub> powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 74, p. 1050-1059, dez. 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, p. 105-145, 2009.

MARTINS, T. S. HEWER, T. L. FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Química Nova*. v. 30, n. 8. P. 2001-2006, 2007.

MASOUDPANAH, S. M.; EBRAHIMI, S. A. S. structure and magnetic properties of nanocrystalline srfe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> thin films synthesized by the pechini method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.342, p.128-133. set. 2013.

MATUSIK, J. Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge. v. 246, p. 244-253, jun, 2014.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*. v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDA, Mari; MARTINHO, Luiz Antonio Pereira; MONTEIRO, Airton; MASSABNI, Antonio. Carlos Corantes e pigmentos. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/quimicaviva\\_corantespigmentos](http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos)>. Acesso em: 21 dez. 2017.

MERSIAN, H. ALIZADEH, M. HADI, N. Synthesis of zirconium doped copper oxide (cuo) nanoparticles by the Pechini route and investigation of their structural and antibacterial properties. *Ceramics International*. v. 44, p. 20399-20408, nov.2018.

MOLINARI, R. et al., Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. v. 43, p. 1103-1114, set. 2004.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação de Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. Caderno temático, v. 4, p.16 - Laboratório de Química Ambiental – LQA: 2005.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. Química Nova. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MÜLLER, J. et al., Adulteration of anthocyanin- and betalain-based coloring foodstuffs with the textile dye 'Reactive Red 195' and its detection by spectrophotometric, chromatic and HPLC-PDA-MS/MS analyses. Food Control. v. 70, p. 333-338, dez. 2016.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 91, p. 1326-1337, 2007.

NAKATA, M. M. et al., A large red-shift in the photoluminescence emission of  $Mg_{1-x}Sr_xTiO_3$ . Chemical Physics Letters. v. 622, p. 9-14, 14 jan. 2015.

NASCIMENTO, L. A. S. et al. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. Applied Clay Science, v. 51, n. 3, p. 267–273, 2011.

NASCIMENTO, M. R. et al., Influence of nickel doping on the  $srsno_3$  synthesis. Cerâmica. v. 54, p. 120-128, 2008.

NGUETNKAM, J.P. et al. Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. Applied Clay Science. v. 52, p. 122-132, abr. 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova. v. 21, 1998.

OCHOA, Y. et al., Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método pechini. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. v. 929, p. 931-937, 2009.

ODJEGBA, V. J. BAMGBOSE, N. M. Toxicity assessment of treated effluents from a textile industry in Lagos, Nigeria. African Journal of Environmental Science and Technology. v. 611, p. 438-445, nov.2012.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 11, n. 4, p. 157-178, 2010.

OSHANI, F. et al, Photocatalytic investigations of TiO<sub>2</sub>-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. Applied Surface Science. v. 311, p. 308-313, 2014.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. V. 363, p. 98-104, jun. 2010.

PEREIRA, M. A. Manual de Têxteis Técnicos Classificação, Identificação e Aplicações. 2a Edição ed. São Paulo: ABINT, 2005.

PEREIRA, W. S. FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PEREZ, J. et al., Reactive red 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 6, p. 6749-6760, out. 2018.

PTÁČEK, P. et al. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. Powder Technology. v. 208, p. 20-25, 2011.

PTÁČEK, P. et al. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*. v.501, p. 24-29, 2010.

QUIROZ, L. E. L. et al., Preparation and structural characterization of cuni nanoalloys obtained by polymeric precursor method. *Materials Letters*. v. 91, p. 67-70, 15 jan. 2013.

RAMÍREZ, A. E. et al., Investigation of the magnetic properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthesized by the pechini and combustion methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 438, p. 100-106, 15 set. 2017.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S.; ALHADRAMI, S. N. Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Dyes and Pigments*, v.66, p. 197-200, 2005.

RIBEIRO, P.C., et al. "Synthesis of  $\text{TiO}_2$  by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red". *Materials Research*, v. 16, p. 468-472, abr. 2013.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Tecnologia Bioresoruce* . v. 77, p. 247–255, 2001.

RODRIGUEZ, M. et al., Photo-fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*. v. 151, p. 129-135, 23 ago. 2002.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. V. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. V. 98, P. 2369-2385, 2007.

SANTOS, E. J. dos. Rapid determination of Ti in  $\text{TiO}_2$  by ICP OES. *Analyticaç Methods*. 2016.

SANGCHAY, W. The self-cleaning and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{SnO}_2$  thin films preparation by sol-gel method. *Energy Procedia*. v. 89, p.170-176, 2016.

SANGEETHA, A. CHIKKAHANUMANTHARAYAPPA; AGABHUSHANA, B. M. Comparative study of photoluminescence of single and mixed phase  $\text{ZrTiO}_4$  prepared by solution combustion and polymeric precursor method. *Journal of Molecular Structure*. V. 1179, p. 126-131, 5 mar. 2019.

SHAH, R. S. International journal of institutional pharmacy and life sciences. *International Journal of Institutional Pharmacy and Life Sciences* 5(5). International Standard Serial Number (ISSN): 2249-6807. 2015.

SHAO, G. N. et al., Sol-gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: Effect of the preparation method and their photocatalytic properties. *Applied Surface Science*. v.331, p. 98-107, 12 jan. 2015.

SHAO, G. N. et al., Sol-gel synthesis of photoactive zirconia-titania from metal salts and investigation of their photocatalytic properties in the photodegradation of methylene blue. *Powder Technology*, v. 258, p. 99-109, 2014.

SIKORA, M. de S. et al. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . *Electrochimica Acta*. v. 56, p. 3122-3127, 2011.

SILVA, M. S. SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. *Scientia Amazonia*, v. 2, n.3, 54-70, 2013.

SOARES, P.A. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*. v.152, p. 120e131, 2015.

SOMAYAJULA, A. et al., Sonochemical oxidation for decolorization of reactive red 195. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 19, p. 803-811, jul. 2012.

SOUZA, K. V. de. ZAMORA, P. P. ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (ii) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

SPASIANO, D. et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and preindustrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170-171, p. 90-123, 2015.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, v. 10, p. 376-385, 2008.

STENGL, V. POPELKOVÁ, D. GRYGAR, T. M. Composite pigments based on surface coated kaolin and metakaolin. *Applied Clay Science*. v. 101, p. 149-158, 2014.

SU, C; HONG, B. Y; M. TSENG. Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. v. 96, p. 119-126, 2004.

SZCZEPANIK. B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*. v.141, p. 227-239, 2017.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados. Caderno temático, v. 3, p.83 - Laboratório de Química Ambiental – LQA: 2004.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 809–817, abr. 2009.

TITUS, M. P. et al., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 47, p. 219-256, 20 fev. 2004.

TOKARSKÝ, K. J. et al., Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO<sub>2</sub> Journal of Hazardous Materials. v. 188, p. 212-220, 2011.

TÜFEKCI, N. SIVRI, N. TOROZ, I. Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences V. 7, p, 97-103, 2007.

TURKTEN, N. CINAR, Z. Photocatalytic decolorization of azo dyes on TiO<sub>2</sub>: Prediction of mechanism via conceptual DFT. Catalysis Today. v. 287, p. 169-175, jun. 2017.

VANAAMUDAN, Ageetha; SUDHAKAR, Padmaja P. Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 55, p. 145–151, 2015.

VARGA, G. The structure of kaolinite and metakaolinite. 10.14382/epitoanyag. 2007.

VERMA, A. K. DASH, R. R. BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. Journal of Environmental Management. v. 93 p. 154-168, jan. 2012.

VIMONSES, V. et al., Adsorption of congo red by three australian kaolins. Applied Clay Science. v. 43, p. 465-472, mar. 2009.

VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. Revista Virtual de Química. v. 9, n. 4, p. 1481-1510, 2017.

WANG, C. et al. Synthesis and characterization of kaolinite/TiO<sub>2</sub> nano-photocatalysts. Applied Clay Science. v. 53, p. 646–649, out. 2011.

WANG, P. F. et al., Research on the direct doping effect of silicon on cubic boron nitride ceramics by UV–Vis diffuse reflectance. *Materials Chemistry and Physics*, v. 123, p. 356-359, 2010.

WINCK, L.B. et al., Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the pechini method. *Ceramics International*. v. 43, p. 16408-16415, 15 dez. 2017.

WIRANWETCHAYAN, O. et al, 2017. Effect of alcohol solvents on TiO<sub>2</sub> films prepared by sol–gel method. *Surface and Coatings Technolingu*. v. 326, p. 310-315, 2017.

ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H.Using modified pechini method to synthesize  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles of high surface area. *Ceramics International*. v. 38, p. 4861-4866, ago. 2012.

ZAREI, M.; ZARANDI, M. B.; ALIZADEH, M. Preparation of CuO/CeO<sub>2</sub> composites by the pechini method and investigation of their structural and electrical properties. *Ceramics International*. v. 45, p. 1991-1997, 1 fev. 2019.

ZHANG, R. YUAN, D. X. LIU, B. Kinetics and products of ozonation of C.I. Reactive Red 195 in a semi-batch reactor. *Chinese Chemical Letters*. v. 26, p. 93-99, jan. 2015.

ZHANG, Y. GAN, H. ZHANG, G. A novel mixed-phase TiO<sub>2</sub>/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*. v. 172, p. 936-943, ago.2011.