



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE MATERIAIS
AVANÇADOS

JOALDO DA SILVA LOPES

INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM UMA
ARGILA NATURAL PELO MÉTODO SOL-GEL APLICADA
NA DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE
ANIÔNICO

Teresina-PI

2016

JOALDO DA SILVA LOPES

**INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM UMA
ARGILA NATURAL PELO MÉTODO SOL-GEL APLICADA
NA DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE
ANIÔNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Orientador

Prof. Dra. Josy Anteveli Osajima

Co-orientadora

Teresina-PI

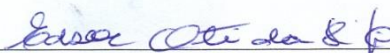
2016

JOALDO DA SILVA LOPES

**INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM UMA ARGILA
NATURAL PELO MÉTODO SOL-GEL APLICADA NA
DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE ANIÔNICO**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

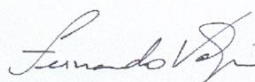
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira
Universidade Federal da Paraíba
Examinador Externo

Teresina, 18 de abril de 2016.

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

L864i Lopes, Joaldo da Silva.

Incorporação de óxido de titânio em uma argila natural pelo método sol-gel aplicada na descoloração fotocatalítica de corante aniônico. – Teresina, 2016.

86f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Coorientadora: Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima.

1. Química Inorgânica. 2. Óxido de Titânio. 3. Fotocatálise. I. Título

CDD 546.512

À minha mãe Isabel Pereira da Silva, pelo amor e incansável dedicação

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente à Deus pelo dom da vida, proteção, pelas realizações que tenho adquirido e pelo conhecimento concedido para conclusão deste trabalho;
- ✓ A minha amada e inspiradora esposa Joyce Bitencourt Athaíde Lopes, pelo companheirismo, amor, dedicação e orientação;
- ✓ Ao meu Pai Alonso Lopes de Sousa (in memoriam), e aos meus irmãos e grandes amigos Ailson e Brena, pela motivação;
- ✓ Ao Professor Edson Cavalcanti da Silva Filho, pela orientação, apoio durante todo o mestrado, ensinamentos e amizade;
- ✓ À Professora Josy Antevili Osajima, pelas idéias e grande contribuição para a execução desta pesquisa;
- ✓ À minha avó e aos meus Padrinhos Maria e Zeca, pelas orações;
- ✓ Aos meus grandes amigos Edson Carvalho, Elielton Barros e Amanda Ribeiro;
- ✓ Aos meus amigos Roosevelt Delano, Marcos Pereira, Ewerton Vieira, Gleisson Leal, Danilo José, Expedito Ulisses, Anderson Silva, Guilherme Mota, Paulo Ronaldo;
- ✓ Aos professores de graduação e pós-graduação do curso de química que contribuíram com minha formação acadêmica;
- ✓ Aos colegas do Laboratório de Ecomateriais e Biomateriais, especialmente Layane Rodrigues, Lucas Rafael, Fran, Raquel, Alexsandro, Alan Ícaro, Joyce, Lucas Ítalo, Maura, Thátilla e Karla pelas experiências compartilhadas;
- ✓ Às direções do IFMA Campus Zé Doca e Campus Caxias, meu anterior e atual local de trabalho, respectivamente, pelo incentivo a minha qualificação profissional e pela compreensão nos momentos de ausência;
- ✓ Aos colegas de trabalho, em especial Wallonilson Veras, pela amizade e apoio;
- ✓ Aos colegas da minha turma de mestrado, em especial Laíse Macedo, pelo apoio e disposição em colaborar durante todo o mestrado;
- ✓ Aos Técnicos do LIMAV-UFPI, em especial Edgar, Luciano e Elton, pela amizade e atenção;
- ✓ Ao Núcleo Interinstitucional de Estudo e Geração de Novas Tecnologias – Geratec, da Universidade Esdatual do Piauí, em especial a minha amiga de graduação Aline Aparecida, aos Professores Geraldo Luz e Manoel Gabriel por disponibilizarem as análises de FTIR e UV-Vis de reflectância difusa;

- ✓ Ao amigo Vaeudo pelas sugestões e por contribuir nas análises texturais das amostras realizadas na Universidade de São Paulo – USP;
- ✓ Aos funcionários do LIMAV, em especial, Kelson, Fabrícia, Kilson, Alan Jones, Carlos, João e Raimundo, pela amizade, atenção e disponibilidade em ajudar.

“Conhecimento vale mais do que a prata e ouro fino”

Provérbios 8:10

LOPES, Joaldo da Silva. **Incorporação de óxido de titânio em uma argila natural pelo método sol-gel aplicada na descoloração fotocatalítica de corante aniônico.** 2016. 86 fls. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2016.

RESUMO

A incorporação de TiO_2 na superfície de diferentes materiais tem se mostrado uma excelente estratégia para aprimorar a eficiência de processos fotocatalíticos visando a despoluição de sistemas aquosos provocados por contaminantes orgânicos persistentes, como os corantes. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades catalíticas de compósitos à base da argila natural caulinita com TiO_2 incorporado, obtidos a partir do método sol-gel, de óxidos de titânio elaborados na mesma condição de síntese dos compósitos e do óxido de titânio comercial, empregados na descoloração do corante azul de coomasie brilhante (ACB) em solução aquosa. Os compósitos foram preparados pela mistura da suspensão de TiO_2 , formado pela hidrólise do precursor tetraisopropóxido de titânio, com caulinita natural purificada, separados em quatro frações e calcinados nas temperaturas de 300, 500, 700 e 1000 °C. Os resultados de DRX revelaram a presença de fases mistas anatase e rutilo e que a intensidade dos picos é mais evidente no compósito KBT-1000. A partir de 500 °C foi observado o desaparecimento das principais bandas referentes às ligações Al-OH no intervalo $3622\text{-}3724\text{ cm}^{-1}$ e em 913 cm^{-1} no espectro de FTIR, devido à formação de metacaulinita. As imagens de MEV demonstraram a presença de TiO_2 na superfície da argila e o espectro de EDS representativo da amostra KBT-300 revelou um aumento significativo na quantidade de titânio após a síntese com o precursor. Exceto na amostra KBT-1000, o ancoramento de TiO_2 promoveu o aumento da área superficial em relação à caulinita e, para todos os compósitos, houve redução dos valores de *band gap* de energia em relação aos óxidos de titânio, devido a interação das partículas de TiO_2 com a superfície do argilomineral formando ligações Ti-O-Si. Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando solução de corante ACB com concentração $5 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ e variando a concentração dos materiais em 0,4, 1,0 e $1,5\text{ g L}^{-1}$. Os resultados revelaram que os óxidos de titânio sintetizados obtiveram melhor desempenho fotocatalítico em relação aos compósitos e para quase todos os materiais a eficiência de descoloração foi proporcional ao aumento da concentração das amostras. Dentre todos os materiais sintetizados, a amostra TiO_2 -300 na concentração de $1,5\text{ g L}^{-1}$ descoloriu mais de 90 % da solução ACB por apresentar maior área superficial específica, mistura de fases ativas anatase e rutilo e valor de *gap* de energia apropriado. Entre os compósitos, a amostra KBT-300 obteve o melhor desempenho fotocatalítico devido à contribuição dos grupos siloxano, silanol e das hidroxilas internas dos grupos aluminol, os quais favoreceram o aumento da difusão e da adsorção das moléculas do corante. A adição do oxidante H_2O_2 à solução contendo o compósito KBT-300 na concentração de $1,5\text{ g L}^{-1}$ elevou o percentual de descoloração para 97,31 % da solução do corante ACB após 120 min de irradiação. A cinética de descoloração do corante ACB investigada obedece a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem. Por fim, o reuso da amostra KBT-300 em três ciclos consecutivos de fotocatalise demonstrou razoável estabilidade de adesão das partículas de TiO_2 na superfície do argilomineral, indicando que pode ser empregada em processos oxidativos avançados para a degradação de poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Síntese sol-gel. Caulinita. Óxido de titânio. Fotocatálise. Corante.

LOPES, Joaldo da Silva. **Titanium oxide incorporation into the natural clay by sol-gel method in the applied photocatalytic bleaching anionic dye.** 2016. 86 pgs. Dissertation (Master's in Chemistry) - Federal University of Piauí, Teresina. 2016.

ABSTRACT

The incorporation of TiO₂ on the surface of different materials has been an excellent strategy to improve the efficiency of photocatalytic processes to the aqueous system of pollution caused by persistent organic pollutants such as dyes. This study aimed to evaluate the catalytic properties of composites based natural clay kaolinite incorporating TiO₂, obtained from the sol-gel method, titanium oxides produced in the same condition of synthesis of composites and commercial titanium oxide, employees the bleaching of the dye coomasie blue brilliant (CBB) in aqueous solution. The composites were prepared by mixing the TiO₂ suspension formed by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide the precursor with purified natural kaolinite, separated into four fractions and calcined at temperatures of 300, 500, 700 and 1000 °C. The XRD results showed the presence of anatase and rutile mixed phase and the peak intensity is more evident in the composite KBT-1000. From 500 °C was observed the disappearance of the major bands relating to Al-OH bonds in the range 3622-3724 cm⁻¹ and 913 cm⁻¹ in the FTIR spectrum due to the formation of metakaolin. The SEM images showed the presence of TiO₂ on the surface of the clay and the representative EDS spectrum of KBT-300 sample showed a significant increase in the amount of titanium after synthesis with the precursor. Except in the KBT-1000 sample, TiO₂ anchoring promoted the increased surface area relative to kaolinite and all composites was reduced energy band gap values with respect to titanium oxides due to interaction of TiO₂ particles with the surface the clay mineral forming Ti-O-Si bonds. The photocatalytic tests were performed using CBB dye solution with a concentration 5x10⁻⁵ mol L⁻¹ and varying the concentration of material in 0.4, 1.0 and 1.5 g L⁻¹. The results showed that the synthesized titanium oxide photocatalyst obtained better performance compared to composites and almost all materials the bleaching efficiency was proportional to the increase of the concentration of the samples. Among all the synthesized materials, the sample TiO₂-300 at a concentration of 1.5 g L⁻¹ decolorized over 90% of the CBB solution due to its higher specific surface area, a mixture of anatase and rutile phases of active and appropriate energy gap value. Among the composites, the KBT-300 sample had the best photocatalytic performance due to the contribution of siloxane groups, silanol and internal hydroxyls of aluminol groups, which favor an increase in the diffusion and adsorption of the dye molecules. The addition of H₂O₂ oxidant to the solution containing the KBT-300 composite in the concentration of 1.5 g L⁻¹ increased the percentage bleaching to 97.31% CBB dye solution after 120 min irradiation. CBB dye bleaching kinetics investigated obeys the law of pseudo-first-order rate. Finally, the reuse of KBT-300 sample in three consecutive cycles of photocatalysis showed reasonably stable adhesion of the TiO₂ particles on the surface of the clay mineral, indicating that can be used in advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants.

Keywords: Sol-gel synthesis. Kaolinite. Titanium oxide. Photocatalysis. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do corante azul de coomassie brilhante G-250	19
Figura 2 - Número de publicações de artigos relacionados à utilização de caulinita no intervalo de 2006 a 2016.....	22
Figura 3 - Percentual de publicações por área	23
Figura 4 - Países com maior número de publicações.....	24
Figura 5 - Origem dos artigos encontrados com as palavras-chave kaolinite/TiO ₂ /Dye...	25
Figura 6 - A estrutura da caulinita.....	26
Figura 7 - Mecanismo de fotoativação heterogênea.....	28
Figura 8 - Reações de hidrólise e condensação associadas à síntese sol-gel dos compósitos.....	35
Figura 9 - Esquema experimental da câmara de radiação. (a) Lâmpada de mercúrio, (b) reator com entrada e saída de água, (c) agitador, (d) cânula, (e) câmara de radiação.....	38
Figura 10 - Padrões de DRX da caulinita e dos compósitos calcinados em diferentes temperaturas. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, e) KBT-1000.....	41
Figura 11 - Padrões de DRX dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas. (a) TiO ₂ -300, (b) TiO ₂ -500, (c) TiO ₂ -700, (d) TiO ₂ -1000.....	43
Figura 12 - Espectros de FTIR da caulinita e dos compósitos nas regiões 2800-3880 cm ⁻¹ (A) e 400-1750 cm ⁻¹ (B). (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000.....	44
Figura 13 - Imagens de MEV da caulinita purificada (a), dos compósitos KBT-300 (b), KBT-500 (c), KBT-700 (d), KBT-1000 (e) e da amostra KB-1000 (f).....	47
Figura 14 - Distribuição e espectros de EDS dos elementos da caulinita purificada.....	47
Figura 15 - Distribuição e espectros de EDS dos elementos no compósito KBT-300.....	48
Figura 16 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da caulinita e dos compósitos. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000.....	51
Figura 17 - distribuição do diâmetro de poros da caulinita e dos compósitos. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000.....	51
Figura 18 - Espectros de UV-vis de reflectância difusa das amostras. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000, (f) TiO ₂ -300, (g) TiO ₂ -500, (h) TiO ₂ -700, (i) TiO ₂ -1000.....	52
Figura 19 - Espectro de absorção do corante ACB (5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹).....	53
Figura 20 - Redução da concentração relativa da solução ACB 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ obtida pela reação fotocatalítica na presença da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO ₂ comercial na concentração 0,4 g L ⁻¹	54
Figura 21 - Redução da concentração relativa da solução ACB 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ obtida pela reação fotocatalítica na presença da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO ₂ comercial na concentração 1,0 g L ⁻¹	55
Figura 22 - Redução da concentração relativa da solução ACB 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ obtida pela reação fotocatalítica na presença da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO ₂ comercial na concentração 1,5 g L ⁻¹	55
Figura 23 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do corante ACB 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ com a amostra KB a 1,5 g L ⁻¹ após 120 min de irradiação.....	57
Figura 24 - Esquema do mecanismo de heteroconjugação das fases de TiO ₂ anatase e rutilo.....	59

Figura 25 - Ilustração da solução de ACB sem catalisador (a), com o compósito KBT-300 (b), com TiO_2 comercial (c), compósito KBT-300 decantado (d).....	60
Figura 26 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do corante ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o compósito KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ após 120 min de irradiação.....	61
Figura 27 - Redução da intensidade de coloração da solução ACB com o tempo de irradiação na presença do compósito KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	61
Figura 28 - Redução da concentração relativa da solução ACB com adição de H_2O_2 na presença e na ausência do compósito KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ após 120 min de irradiação...	62
Figura 29 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de H_2O_2 na presença da amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	63
Figura 30 - Redução da intensidade de coloração da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o tempo de irradiação e com a adição de H_2O_2 na presença da amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	64
Figura 31 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de H_2O_2 na ausência da amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	64
Figura 32 - Correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa da solução ACB ($\ln(C/C_0)$) contra o tempo de reação (até 120 min) com a amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ na ausência de H_2O_2	65
Figura 33 - Correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa da solução ACB ($\ln(C/C_0)$) contra o tempo de reação (até 120 min) com a amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ na presença do oxidante H_2O_2	66
Figura 34- Redução da concentração relativa da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtida pela reação fotocatalítica na presença dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO_2 comercial na concentração de $0,4 \text{ g L}^{-1}$	67
Figura 35 - Redução da concentração relativa da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtida pela reação fotocatalítica na presença dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO_2 comercial na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$	67
Figura 36 - Redução da concentração relativa da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtida pela reação fotocatalítica na presença dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO_2 comercial na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$	68
Figura 37 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a amostra TiO_2 -300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	70
Figura 38 - Redução da intensidade de coloração da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o tempo de irradiação na presença da amostra TiO_2 -300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	70
Figura 39 - Correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa da solução ACB ($\ln(C/C_0)$) contra o tempo de reação (até 120 min) com a amostra TiO_2 -300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$	71
Figura 40 - Percentual de descoloração da solução ACB com o compósito KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ em 120 min após 3 ciclos consecutivos de reação fotocatalítica.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Número de artigos publicados nos últimos 10 anos.....	21
Tabela 2 - Composição elementar da caulinita e da amostra KBT-300.....	48
Tabela 3 - Área superficial, volume de poro e diâmetro médio de poros das amostras.....	49
Tabela 4 - <i>Band gap</i> de energia e dos compósitos dos óxidos de titânio sintetizados.....	52
Tabela 5 - Influência da concentração da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO ₂ comercial na descoloração da solução ACB 5×10^{-5} mol L ⁻¹ em 120 min de irradiação.....	56
Tabela 6 - Influência da concentração dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO ₂ comercial na descoloração da solução ACB 5×10^{-5} mol L ⁻¹ em 120 min de irradiação.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SCIELO	Scientific Electronic Library Online
KB	Kaolinite/Barro Branco
KBT	Kaolinite/Barro Branco/Titânio
DRX	Difração de raios- X
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia dispersiva de energia de raios-X
UV/VIS	Espectroscopia de absorção na região do UV/VIS
μm	Micrômetro
BET	Brunauer, Emmett e Taller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
eV	Elétron-volts
Rpm	Rotação por minutos
e^-	Elétron
I^+	Lacuna
TiO_2	Dióxido de titânio
pH	Potencial de hidrogênio
ACB	Azul de Coomassie Brilhante
h	Hora
min	Minuto
k	Constante de velocidade

H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
NaOH	Hidróxido de sódio
h	Constante de Plank = $6,62606957 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	17
2.0 OBJETIVOS	20
2.1 GERAL.....	20
2.2 ESPECÍFICOS.....	20
3.0 REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1 PUBLICAÇÕES E APLICAÇÕES DA CAULINITA.....	21
3.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DA CAULINITA.....	25
3.3 ÓXIDO DE TITÂNIO E MECANISMO DE FOTOATIVAÇÃO.....	28
3.4 USO DE COMPÓSITOS CAULINITA/TIO ₂ NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO.....	30
4.0 PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 MATERIAIS.....	34
4.2 PURIFICAÇÃO DA ARGILA NATURAL.....	34
4.3 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS.....	35
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	36
4.4.1 Difração de raios X (DRX).....	36
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS).....	37
4.4.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	37
4.4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis (DRS).....	37
4.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	38
4.5.1 Efeito da adição de H ₂ O ₂	40
4.5.2 Ciclos fotocatalíticos.....	40
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	41
5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	43
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS).....	46
5.4 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	49
5.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (DRS).....	52
5.6 DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	53
5.6.1 Atividade fotocatalítica dos compósitos.....	53
5.6.2 Efeito da adição de H ₂ O ₂	62
5.6.3 Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio	66
5.6.4 Ciclos fotocatalíticos	72

6.0 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1.0 INTRODUÇÃO

A qualidade da água sempre foi um fator determinante para o bem-estar do ser humano. Uma das constantes preocupações sobre a segurança da água envolve a presença em potencial de poluentes orgânicos. Os corantes, amplamente utilizados em vários setores industriais, tais como fabricação têxtil, curtimento de couro, cosméticos, papel, processamento de alimentos, farmacêuticos e vários outros (HADJLTAIEF et al., 2014), são responsáveis pela geração de grandes volumes de efluentes aquosos. Esses resíduos são frequentemente tóxicos e persistentes, uma vez que os processos de tratamento convencionais são ineficientes em reduzir a toxicidade ou conduzi-los à total mineralização.

Nos últimos anos, várias pesquisas e tecnologias têm sido desenvolvidas empregando a catálise heterogênea como método alternativo e eficaz para reduzir ou minimizar os efeitos danosos desses poluentes. Entre esses estudos e inovações destacam-se a utilização de sílica, zeólitas, carbono ativado e argilas naturais como suportes de ancoramento de óxidos metálicos com características de semicondutores e outras espécies químicas aplicados em processos fotocatalíticos. Uma das vantagens de ancorar catalisadores nesses substratos é a facilidade de recuperação por sedimentação ou filtração, o que permite o reuso em vários ciclos de reação, reduzindo a utilização de outros materiais e o custo do tratamento (FATIMAH; WANG; WULANDARI, 2011; LI et al., 2015).

Dentre os suportes mais utilizados, os argilominerais têm recebido enorme atenção devido a sua grande disponibilidade e acessibilidade, baixo custo e por reunir excelentes características de material adsorvente, como superfície reativa (HAJJAJI et al., 2013), podendo ser empregados na síntese de compósitos para catalisar reações visando despoluir o meio ambiente.

A caulinita $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, um aluminossilicato inorgânico e um dos mais comuns argilominerais encontrados na superfície da terra (ZHANG et al., 2009), entre inúmeras aplicações industriais como na fabricação de cerâmicas, cimento, tintas, papel, cosméticos, plásticos e materiais refratários é, também, considerada um excelente suporte catalítico, já que possui razoável área superficial e porosidade (Lu et al., 2009; SARI et al., 2007; WANG et al., 2015; WHITE et al., 2009). A caulinita pertence ao grupo dos filossilicatos e se estrutura pelo empilhamento de lamelas (1:1). Cada lamela consiste em duas folhas: uma folha formada por tetraedros de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ e outra formada por octaedros de alumina $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, ambas ligadas por átomos comuns de oxigênio e a estrutura lamelar, mantida por ligações de

hidrogênio (LEONEL et al., 2014; ŠTENGL; POPELKOVÁ; GRYGAR, 2014). As hidroxilas (-OH) presentes na caulinita são os grupos mais reativos e capazes de participar de muitas reações químicas (MING, 2004). Nesse sentido, a incorporação de catalisadores em sua estrutura é um excelente método para aplicação em processos catalíticos.

Na fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio (TiO_2), um óxido semiconductor, tem sido especialmente utilizado na elaboração de compósitos à base de caulinita por apresentar estabilidade química (TOKARSKÝ; ČAPKOVÁ; BURDA, 2012), térmica e propriedades oxidativas avançadas (CHONG et al., 2010). Dessa forma, a escolha do método de síntese é essencial. Um dos processos de incorporação consiste na produção controlada de partículas a partir da hidrólise de precursores alcóxidos de titânio (IV) como o tetraisopropóxido de titânio (IV) e o n-bútóxido de titânio (IV) pelo método sol-gel (KUTLÁKOVÁ et al., 2011). A mistura da suspensão de titânio com a argila seguida de sedimentação pelo ajuste de pH permite uma distribuição homogênea das partículas de TiO_2 na sua superfície, além de possíveis trocas de cátions originais da argila por cátions polihidroxí de titânio (SAHEL et al., 2014).

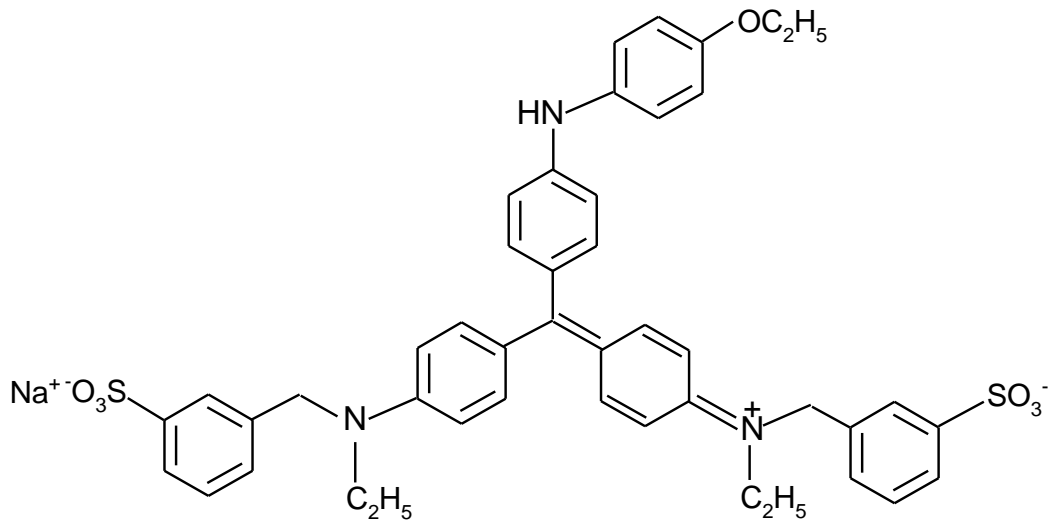
Recentemente, alguns trabalhos têm relatado o sucesso de compósitos à base de caulinita/ TiO_2 aplicados na fotodegradação de corantes em meio aquoso (BARBOSA et al., 2015; CHONG et al., 2010; HAJJAJI et al., 2013; KUTLÁKOVÁ et al., 2011; SHAO et al., 2015; SAHEL et al., 2014; SIA et al., 2015; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011; WANG et al., 2011). Os grupos siloxanos negativamente carregados da superfície da caulinita, devido à substituição isomórfica de alguns átomos de silício(IV) na folha tetraédrica por átomos de alumínio(III), e as hidroxilas dos grupos aluminol e silanol podem interagir por afinidade eletrostática com os diferentes grupos que constituem as moléculas de diferentes corantes. Além disso, a incorporação do TiO_2 , pode aumentar a área superficial e a porosidade de compósitos.

Na presença de radiação UV, o fóton de luz com comprimento de onda apropriado, produz o par elétron/lacuna (e^-/h^+), já que excita os elétrons da banda de valência transferindo-os para banda de condução do TiO_2 incorporado. O par eletroquímico gerado promove a fotogeração de radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$ a partir de íons hidroxila (^-OH) ou moléculas de água adsorvidos, conduzindo à oxidação do poluente e, conseqüentemente, em processos de menor eficiência, a produção de fotoprodutos de menor toxicidade ou a sua total mineralização a CO_2 e outros óxidos inorgânicos menos agressivos (HERRMANN, 1999).

Além do aumento da área superficial do compósito a obtenção das fases ativas do TiO_2 é necessária, sobretudo, quando a fase mista anatase e rutilo estão presentes. A fase anatase é amplamente aceita como a mais ativa (TONG et al., 2008). No entanto, a sinergia da mistura das fases pode elevar a performance do catalisador, já que pode ocorrer a transferência do elétron da banda de condução da anatase para a banda de condução de menor energia da fase rutilo evitando, assim, a rápida recombinação do par elétron/lacuna (SU et al, 2011; XU; ZHANG, 2008; ZHANG; QIN, 2014).

O corante Azul de Coomassie Brilhante G-250 (ACB), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 1, é extensivamente utilizado em procedimentos analíticos espectroscópicos para a quantificação de proteínas a partir do método de Bradford (LÜ et al, 2007), por eletroforese em gel e fluorescência no infravermelho (SHAOMIN et al., 2006). É um corante aniônico que possui em sua estrutura dois grupamentos auxocromos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$), os quais intensificam a coloração azul em solução.

Figura 1- Estrutura química do corante azul de coomassie brilhante G-250.



A fotodegradação do corante ACB já foi avaliada em processos que utilizavam agentes oxidantes e o semicondutor TiO_2 (BUKALLAH; RAUF; ASHRAF, 2007; RAUF; ASHRAF; ALHADRAMI, 2005). No entanto, nenhum trabalho na literatura relata a utilização da caulinita funcionalizada com óxido de titânio aplicada à sua descoloração em reações fotocatalíticas.

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar as propriedades catalíticas de compósitos à base da argila caulinita com TiO_2 incorporado, obtidos a partir do método sol-gel, aplicados na descoloração do corante Azul de Coomassie Brilhante em solução aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compósitos à base do argilomineral caulinita com TiO_2 incorporado a partir do método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas;
- Caracterizar a caulinita purificada e os compósitos a partir das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS), área superficial específica (BET), distribuição, diâmetro e volume de poros (BJH) e espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS);
- Determinar o desempenho fotocatalítico dos compósitos aplicados na descoloração do corante ACB em solução aquosa;
- Comparar a eficiência na descoloração do corante ACB dos compósitos com a da caulinita purificada, dos óxidos de titânio elaborados nas mesmas condições de síntese e com o TiO_2 comercial;
- Investigar a atividade fotocatalítica do compósito de melhor performance com adição do oxidante H_2O_2 ;
- Estudar, a partir das constantes de velocidade, a cinética das reações de descoloração do corante ACB dos melhores resultados;
- Verificar a performance fotocatalítica do compósito que apresentou melhor desempenho fotocatalítico, após três ciclos consecutivos de fotocatalise.

3.0 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PUBLICAÇÕES E APLICAÇÕES DA CAULINITA

Devido as suas propriedades físico-químicas particulares e a grande abundância no planeta, a caulinita tem sido alvo de diversos estudos em inúmeras áreas. A Tabela 1 contém seis conjuntos de palavras-chave em inglês investigados na busca, exclusiva, de artigos científicos nas bases de dados SCOPUS, WEB OF SCIENCE e SCIELO, dos últimos 10 anos (2006 a 07/03/2016), muitos dos quais utilizados para construção deste estudo.

Tabela 1- Número de artigos publicados nos últimos 10 anos.

PALAVRAS-CHAVE	NÚMERO DE PUBLICAÇÕES		
	SCOPUS	WEB OF SCIENCE	SCIELO
Kaolinite	6639	7624	216
Kaolinite/Adsorption	1150	1734	0
Kaolinite/TiO ₂	141	143	2
Kaolinite/TiO ₂ /Photocatalysis	25	19	0
Kaolinite/TiO ₂ /Dye	11	11	0
Kaolinite/TiO ₂ /Blue Coomassie Brilliant	0	0	0

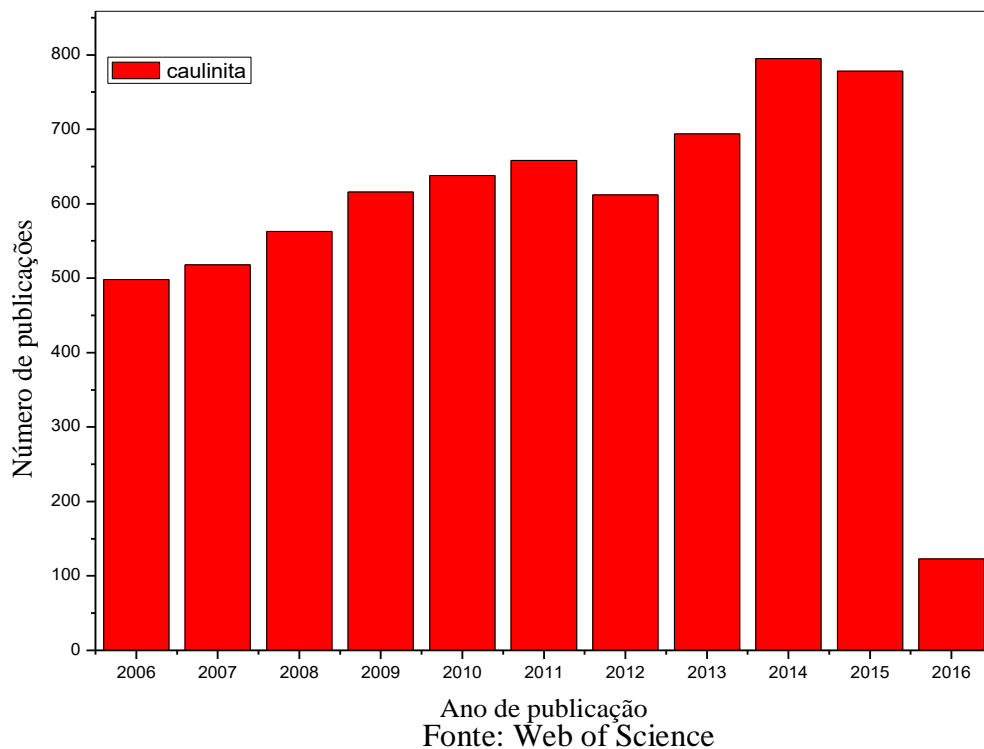
Fonte: Scopus, Web of Science e Scielo

A partir dos dados da Tabela 1, embora exista um grande número de publicações com o argilomineral, a elaboração de compósitos a partir da incorporação de TiO₂ na caulinita aplicada na remoção de corantes em meio aquoso, ainda é pouco estudada. Até então, nenhum artigo sobre a descoloração do corante azul de coomassie brilhante utilizando compósitos caulinita/TiO₂, foi publicado, ressaltando a importância deste trabalho.

Por deter o maior número de publicações entre as bases de dados, a pesquisa do número de artigos por ano, as aplicações da caulinita e a origem dos artigos foi extraída da base web of science.

A Figura 2 demonstra que houve um crescente interesse pelo estudo da caulinita durante o período avaliado. Os anos de 2014 e 2015 registraram o maior número de publicações.

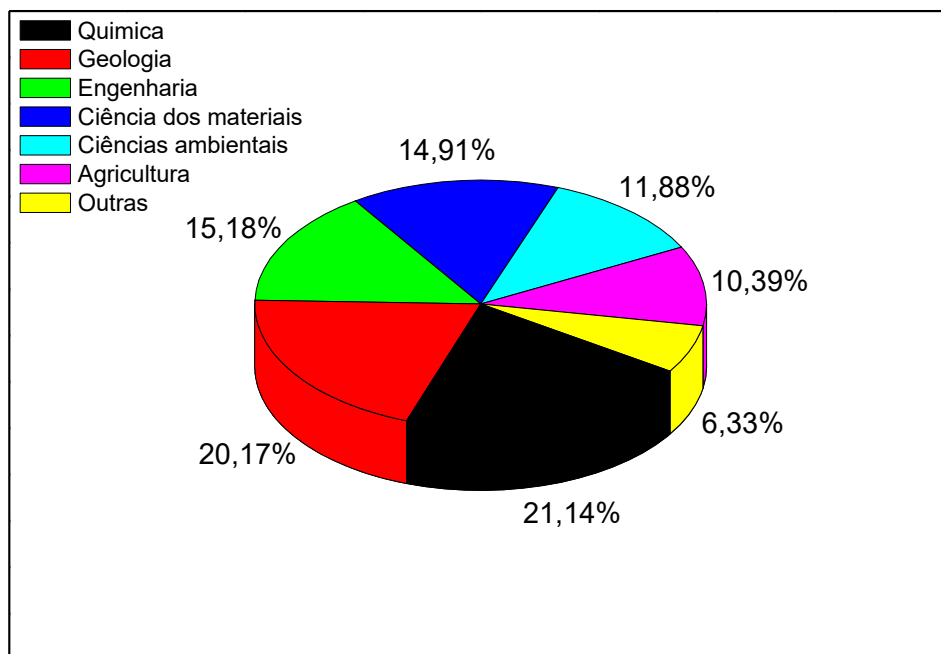
Figura 2 - Número de publicações de artigos relacionados à utilização de caulinita no intervalo de 2006 a 2016.



A Figura 3 representa as áreas em que a caulinita é mais estudada. Entre os trabalhos desenvolvidos na Química destaca-se o estudo da estrutura da caulinita a partir de modelos computacionais (LIU et al., 2016; TÁBOROSIA; SZILÁGYI, 2016), adsorção de metais (AMAYRI et al., 2016), poluentes orgânicos (PAZOS; CAMESELLE; SANROMÁN, 2008; CHAARI; MOUSSI; JAMOUISSI, 2015) e inorgânicos gasosos (DINGLU et al., 2016), síntese de zeólitas (BELVISO et al., 2015), fotocatalise (HAI et al., 2015), craqueamento de petróleo (WANG et al., 2016), entre outros. Em Geologia a maioria dos estudos é direcionada a caracterização de minerais provenientes de áreas que ocorrem prospecção geoquímica bem como da investigação de eras geológicas baseadas no estudo de sedimentos (HE et al., 2016; METELKA et al., 2015). Em Engenharia e Ciência dos Materiais grande parte dos trabalhos

é direcionada à caracterização da caulinita para investigação da atividade pozolânica, a partir da metacaulinita, uma fase menos cristalina do argilomineral obtida em altas temperaturas, material aplicado na produção de cimento (FAN et al., 2016; TIRONI et al., 2014), como também na fabricação de compósitos à base de celulose para a produção de papel (FAHMY; MOBARAK, 2008), materiais cerâmicos (FATIMAH et al., 2015) e refratários (ANDREWS et al., 2014). Em Ciências Ambientais a caulinita é utilizada principalmente na remediação de sistemas aquosos contendo poluentes como petróleo (LI; GUO; HU, 2016), fármacos (ZHAO et al., 2015; STURINI et al., 2015), agrotóxicos (POLCARO et al., 2007), micro-organismos patogênicos (BELLOU et al., 2015) e inúmeros outros. Na Agricultura, dentre as aplicações, é utilizada na retenção de fertilizantes no solo (SARKAR; DATTA; BISWAS, 2015) e bactérias (WU et al., 2014) e na remoção de contaminantes (GÉRARD, 2016). As demais áreas contemplam a Física, Toxicologia, Arqueologia, Microbiologia, Saúde e várias outras.

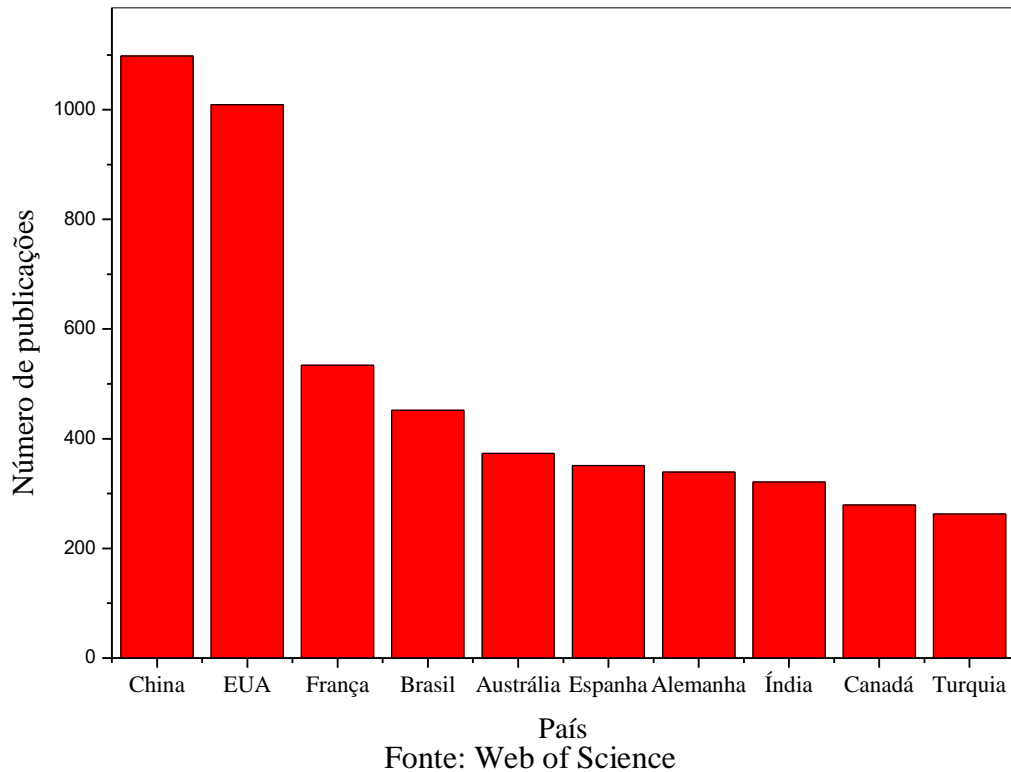
Figura 3 - Percentual de publicações por área.



Fonte: Web of Science

A Figura 4 demonstra a relação dos 10 países que mais publicaram artigos nos últimos 10 anos. Como em diversos outros trabalhos científicos, a China detém o maior número de publicações, em que a maioria, concentra-se nas áreas da Química, Engenharia e Ciência dos materiais. Os Estados Unidos, em segundo, concentram as publicações em Geologia, Ciências ambientais e Química. O Brasil aparece em quarto lugar e a maior parte dos artigos são publicados nas áreas da Agricultura, Química e Ciência dos materiais.

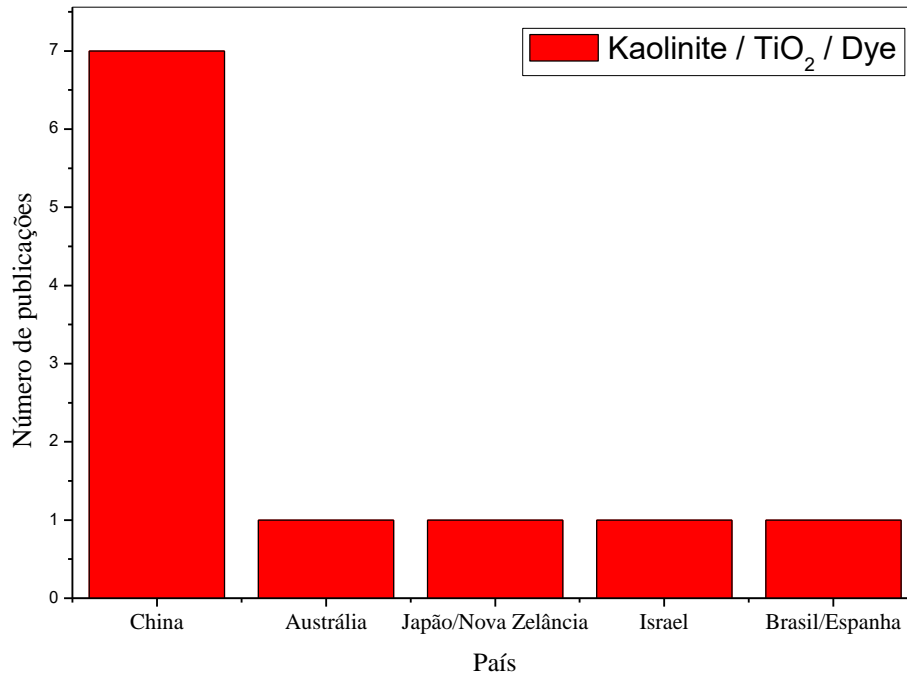
Figura 4 - Países com maior número de publicações.



Segundo Brasil (2009), as reservas brasileiras de caulim, cujo componente estrutural é a caulinita, somam 5,0 bilhões de toneladas, sendo que 93 % localizam-se na Amazônia, em três distritos caulíferos localizados nos Estados do Amazonas, município de Manaus (68 %), em Ipixuna do Pará, Estado do Pará (17 %), e no Estado do Amapá, 8 %. Os 7 % restantes, distribuem-se pelas demais regiões, com destaque para as do Sudeste e Sul. 90 % da produção é destinada para o mercado externo, o restante é utilizado na indústria de papel, cerâmica branca, cimento, pisos e azulejos.

A Figura 5 ilustra a origem dos artigos encontrados com as palavras-chave Kaolinite/TiO₂/Dye para a comparação dos resultados do estudo experimental realizado. A maioria das publicações são de instituições de pesquisa chinesas. Apenas um artigo brasileiro da Universidade de Franca – SP, em parceria com duas Universidade da Espanha (Salamanca e Narrava), foi encontrado.

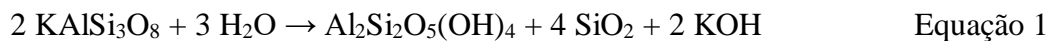
Figura 5- Origem dos artigos encontrados com as palavras-chave Kaolinite/TiO₂/Dye.



Fonte: Web of Science

3.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DA CAULINITA

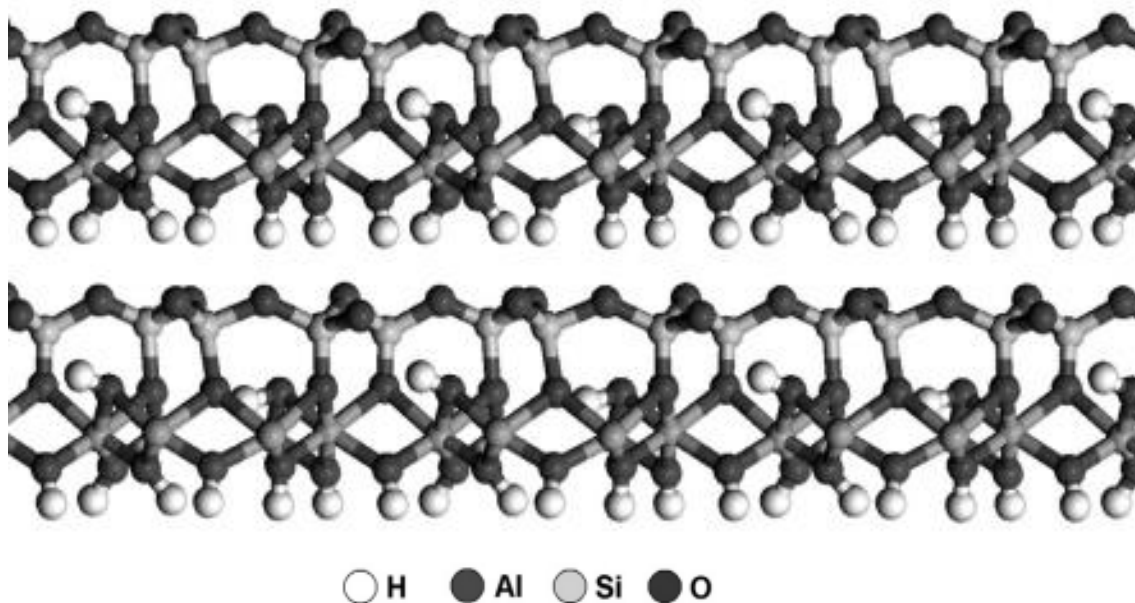
Minerais do grupo da caulinita são formados pela decomposição de feldspato por processos geológicos, segundo a Equação 1:



A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), cuja estrutura é demonstrada na Figura 6, é um filoaluminossilicato que se estrutura na forma de lamelas. Cada lamela é formada por uma folha de sílica com átomos de silício posicionados no centro dos tetraedros, nos quais os vértices são ocupados por átomos de oxigênio e por uma folha de alumina derivada da Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), na qual os átomos de alumínio estão posicionados nos centros dos octaedros e, nos vértices, estão posicionados seis átomos de oxigênio. 4/6 dos octaedros são ocupados e estão ligados pelas arestas, o que caracteriza a caulinita como dioctaédrica e 2/6 correspondem às duas hidroxilas (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

As duas folhas estão covalentemente ligadas através de átomos de oxigênio comuns formando a ligação Si-O-Al. As hidroxilas da superfície interna da folha octaédrica e os grupos silanol (SiO^- ou SiOH) e aluminol (AlO^- ou AlOH) presentes na borda do argilomineral, participam das ligações de hidrogênio com a superfície basal dos grupos siloxanos (SiO) da lamela adjacente, a qual possui carga negativa permanente devido a substituição isomórfica de Si^{4+} na folha de sílica tetraédrica por íons Al^{3+} , (GUPTA et al, 2011; KUMAR et al., 2016), mantendo a estrutura lamelar da argila. Essa substituição representa a baixa capacidade de troca iônica da caulinita que geralmente é de 0,02 molc/Kg (ISHIDA et al., 2012). As hidroxilas do interior das lamelas podem participar de eventuais reações quando expostas através dos buracos da folha de sílica, defeitos originados da coordenação dos tetraedros (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

Figura 6 - A estrutura da caulinita.



Fonte: Tokarcikova et al. (2014)

A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de 7,16 Å. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å, o espaço entre as lamelas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a intercalação de moléculas de água, cujo diâmetro é de 2,90 Å (COELHO; SANTOS, 2007).

Os grupos de base e de borda influenciam diretamente na capacidade de adsorção da caulinita. A superfície negativamente carregada dos grupos siloxano da folha tetraédrica induz a atração eletrostática com íons de carga positiva. As bordas das camadas possuem os grupos aluminol e silanol que possuem grupamentos hidroxila -OH com comportamento ácido-básico e responsáveis pela interação da caulinita com contaminantes em meio aquoso (HIZAL; APAK, 2006). A desprotonação dos grupos silanol contribuem para formar complexos de carga negativa. Os grupos aluminol são anfóteros e influenciados pelo valor do pH. Em pH abaixo de 4 são positivamente carregados em valores maiores possuem carga negativa (LIU; LIN; MILLER, 2015; PEACOCK; SHERMAN, 2004; HUERTAS; CHOU; WOLLAST, 1998).

Zhang et al. (2009), investigou a remoção de azobenzeno de solução aquosa utilizando caulinita natural como adsorvente sem nenhuma modificação prévia. Entre algumas das condições estudadas, concluíram que a adsorção aumenta com o decréscimo do pH da solução e que a remoção do azobenzeno está diretamente relacionada à sua alta afinidade Coulombiana e de van der Waals pelas superfícies dos grupos siloxano da superfície e aluminol da folha de gibbsita.

Da mesma forma, Vimonses et al. (2009), estudou a remoção do corante vermelho do congo, um corante aniônico, a partir de argilas caulínicas naturais. Variando a concentração de adsorvente e de corante, o pH e a temperatura, observou que a adsorção do corante é maior em soluções mais diluídas, em pH ácido e em temperatura ambiente (25 °C). O efeito do meio ácido favoreceu a interação eletrostática com o poluente, cujo percentual de remoção atingiu 85 %. Além disso, os materiais foram facilmente recuperados e reutilizados sem perder a capacidade de adsorção.

Dessa forma, devido a suas excelentes propriedades de adsorção, a caulinita tem sido utilizada na elaboração de catalisadores suportados, em que atua como matriz de suporte de óxidos semicondutores. A aquisição das propriedades adsorventes dos grupos reativos da caulinita e a presença de catalisadores, aprimoram a eficiência de remoção de poluentes orgânicos persistentes sob radiação UV.

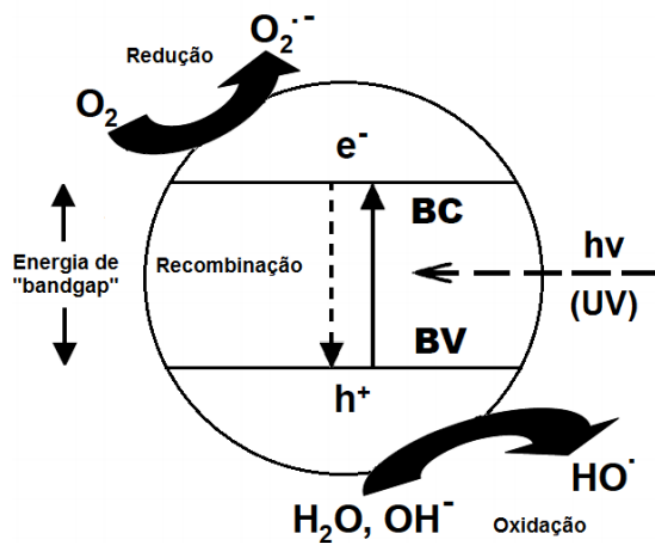
3.3 ÓXIDO DE TITÂNIO E MECANISMO DE FOTOATIVACÃO

O dióxido de titânio é um óxido semiconductor que tem recebido um grande número de publicações de cientistas de universidades e comunidades de pesquisa relacionadas ao estudo de reações fotocatalíticas para descontaminação ambiental. As suas excelentes propriedades fotocatalíticas, estabilidade térmica, o baixo custo além de possuir baixa toxicidade são características que justificam a sua aplicabilidade (XU; ZHANG, 2009).

A propriedade fotocatalítica do TiO_2 é originada a partir da sua estrutura de banda que inclui o *gap* de energia e as posições das bandas de valência (BV) e condução (BC). A conversão do poluente em fotoprodutos intermediários ou a completa mineralização ocorre quando o fotocatalisador absorve a luz com pequeno comprimento de onda, dependendo das propriedades ópticas do semiconductor, que em geral $\sim 387,5 \text{ nm}$ ($\lambda \leq hc/E_g \approx 1240/3,2 \text{ nm} = 387,5 \text{ nm}$; $h =$ Constante de Planck, $c =$ velocidade da luz, $E_g = \text{band gap}$). Em seguida, o par elétron(e^-)/lacuna(h^+) é originado pela transição do elétron da BV para a BC (WEN et al., 2015).

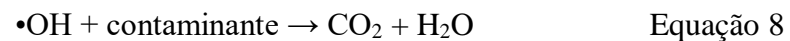
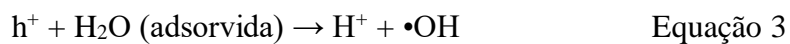
Os elétrons fotogerados na BC atingem rapidamente a superfície do fotocatalisador para iniciar reações de redução e a lacuna participa de reações de oxidação, conforme demonstra a Figura 7.

Figura 7 - Mecanismo de fotoativação heterogênea.



Fonte: Hewer (2006)

Na banda de condução, a transferência dos elétrons para as moléculas de oxigênio adsorvidas, podem gerar radicais superóxido $O_2^{\cdot-}$. Na banda de valência a presença de água ou íons hidroxila leva à formação de radicais hidroxila $\bullet OH$. Estas duas espécies podem conduzir à oxidação de contaminantes orgânicos persistentes. A fotogeração dos radicais é demonstrada nas reações a seguir (RAJESHWAR et al., 2008; HANAOR, SORRELL, 2011):



O óxido de titânio pode ser encontrado nas formas cristalinas anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). A fase rutilo, normalmente com *band gap* de energia de 3,0 eV, é conhecida por ter maior estabilidade térmica, enquanto as fases anatase e broquita, com *band gap* iguais a 3,21 e 3,13 eV, respectivamente, são metaestáveis e podem ser convertidas em rutilo quando aquecidas (BELTRA et al., 2006; HANAOR, SORRELL, 2011; MUTUMA et al., 2015). Por ser a fase mais ativa, a anatase é largamente utilizada em processos fotocatalíticos (SHI et al., 2012; LIU, M. et al., 2010; LIU, G. et al., 2010; PENG et al., 2005). Sua alta atividade está diretamente relacionada ao *band gap* de energia que reduz a recombinação do par elétron/lacuna (LI; GRAY, 2007).

A recombinação elétron/lacuna é um dos fatores que limitam o rendimento fotocatalítico do TiO_2 . A presença de fases mistas pode aprimorar a eficiência, uma vez que a transferência do elétron da banda de condução de uma fase para a banda de condução de outra fase retarda a recombinação (KAPLAN et al., 2016).

Em processos fotocatalíticos, o óxido de titânio é convencionalmente utilizado sob a forma de pó, já que a área de contato para a adsorção do contaminante é maior (HAN; BAI, 2009). Duas implicações importantes limitam o uso do TiO_2 na forma de pó: a primeira é que em suspensão, as partículas do semiconductor possuem baixa capacidade de absorver a radiação luminosa (HAN; BAI, 2010), a segunda, corresponde à perda considerável de

catalisador devido à dificuldade de separação da fase aquosa após o tratamento, sendo necessária a utilização de técnicas especiais que demandam tempo e dinheiro (KRÝSA et al., 2006).

A imobilização do TiO_2 em um suporte adequado é uma boa estratégia de evitar os inconvenientes mencionados. A incorporação possui vantagens significativas em comparação a amostra de TiO_2 em pó, tais como: a facilidade de recuperação do catalisador após o processo de fotocatalise, minimizando o custo do tratamento em aplicações práticas de grande escala, reduz a perda de catalisador, aumenta o tempo de contato do poluente a ser degradado na superfície do catalisador, além de conduzir à maior absorção da radiação luminosa (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013).

Um bom suporte catalítico deve apresentar os seguintes requisitos: a adesão do fotocatalisador ao suporte necessita ser forte e estável para evitar perdas por lixiviação e permitir que seja reutilizado em vários ciclos, deve proporcionar uma elevada área superficial, a atividade fotocatalítica não deve ser afetada com a formação das ligações do catalisador com o suporte, além de apresentar boa afinidade com as moléculas do poluente a ser degradado para facilitar a difusão e a adsorção (SALEIRO et al., 2010; SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013).

3.4 USO DE COMPÓSITOS CAULINITA/ TiO_2 NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO

Segundo dados do Blacksmith Institute (2012), a indústria têxtil é um dos maiores setores da economia em todo o mundo e produz cerca de 60 bilhões de quilogramas de tecido por ano, usando até 9 trilhões de litros de água. Este enorme uso da água é a componente chave da poluição. A água é usada no arrefecimento, na limpeza de equipamentos, na lavagem e processamento de corantes e produtos.

Quando lançados indiscriminadamente nos corpos receptores, esses resíduos, mesmo em baixas concentrações, podem afetar o ecossistema aquático, inibindo o crescimento de microorganismos que realizam a degradação bioquímica de poluentes orgânicos, diminuindo a concentração de oxigênio e alterando a coloração da água, que dificulta a penetração da luz, a qual é essencial para a manutenção de espécies da flora aquática dependentes da realização da

fotossíntese para sobreviver (HASSANI et al., 2014). Além disso, podem afetar a saúde humana, já que alguns corantes possuem em sua composição substâncias com potencial carcinogênico e mutagênico (SOLANO et al., 2015).

A degradação de corantes em efluentes industriais, sejam os utilizados na indústria têxtil ou em outras aplicações, tem recebido cada vez mais atenção. As técnicas físicas tradicionais (adsorção sobre carvão ativado, ultrafiltração, coagulação por agentes químicos e várias outras) têm sido empregadas na remoção de corantes em meio aquoso (DASGUPTA et al., 2015; GIANNAKOUDAKIS et al., 2016; LIANG et al., 2014). Esses métodos, no entanto, têm sucesso apenas em transferir o poluente da fase aquosa para outra fase criando assim, uma poluição secundária, que exigirá um tratamento posterior de resíduos sólidos e a regeneração do adsorvente irá adicionar mais custos para o processo (AKPAN; HAMEED, 2009).

Nesse sentido, existe uma tendência em adotar métodos de tratamento que permitam a completa mineralização de corantes ou a formação de intermediários de menor toxicidade. A oxidação química e a degradação microbiana (TURGAY et al., 2011), a degradação fotocatalítica a partir de compósitos com óxidos semicondutores como o TiO_2 (MIRANDA et al., 2015; ZHENG et al., 2015; SAHEL et al., 2014; DJELLABI et al., 2014; DVININOV et al., 2009), ZnO (HADJLTAIEF et al., 2015.; SHI-QIAN et al., 2014), CdS (CHEN et al., 2014), dentre outros, ancorados na superfície de suportes catalíticos ou de processo fenton e foto-fenton, são alguns exemplos (GAO; WANG; ZHANG, 2015; HADJLTAIEF et al., 2014.; MUTHUVEL; KRISHNAKUMAR; SWAMINATHAN, 2012).

Nos últimos 10 anos, trabalhos foram desenvolvidos envolvendo a elaboração de compósitos utilizando a caulinita como suporte catalítico para a incorporação de TiO_2 , proveniente da hidrólise de precursores como o tetraisopropóxido de titânio, tetracloreto de titânio, sulfato de titânio, butóxido de titânio IV, entre outros, e aplicados em reações fotocatalíticas para a remoção de corante em solução aquosa. No processo de síntese, o método sol-gel tem sido o mais adotado, pois possibilita a obtenção de sólidos em pó de alta pureza em escala nanométrica e em baixas temperaturas, além do controle estequiométrico e obtenção de materiais homogêneos (YOU et al., 2014).

Barbosa e colaboradores (2015), utilizando nanopartículas de TiO_2 obtidas a partir do precursor tetraisopropóxido de titânio, obtiveram excelentes resultados na descoloração dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, em meio aquoso, a partir de compósitos à

base de caulinita com óxido de titânio incorporado, obtidos a partir do método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas (100 a 1000 °C). Em todos os compósitos o percentual de remoção foi superior a 90 %, para ambos os poluentes, e o desempenho fotocatalítico foi melhor em relação a caulinita pura e ao óxido de titânio comercial, sendo o bom resultado atribuído à presença da fase anatase, que mesmo na temperatura de 1000 °C apresentou melhor cristalinidade. A estabilidade da fase mais ativa é explicada a partir da transformação da caulinita em uma fase menos cristalina e desordenada denominada metacaulinita, a qual foi obtida em temperaturas superiores a 400 °C.

Wang e colaboradores (2011), prepararam nanocompósitos de caulinita/TiO₂ pela hidrólise de TiCl₄ e verificou que a caulinita facilita a formação da fase anatase, bem como restringe a transformação para a fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação devido a interação do TiO₂ com a superfície do argilomineral, resultando na formação de ligações químicas Si-O-Ti. O compósito de melhor desempenho fotocatalítico removeu 45 % do corante alaranjado de metila após 7 horas de irradiação. Zhang, Gan e Zhang (2011), utilizando o mesmo precursor, TiCl₄, obtiveram compósitos em diferentes temperaturas de calcinação (50 a 400 °C), cujos óxidos incorporados apresentaram misturas binárias de fase anatase-rutilo e anatase-broquita e a mistura ternária anatase-rutilo-broquita e empregaram na descoloração dos corantes ácido vermelho G e 4-nitrofenol. O aumento significativo da área superficial específica em relação à caulinita, a formação de mesoporos e o efeito de sinergia das fases mistas anatase-broquita, que reduz a recombinação do par elétron-lacuna, favoreceram a total descoloração do ácido vermelho G após 90 min de irradiação e 90 % de descoloração do 4-nitrofenol, após 240 min de irradiação.

Shao e colaboradores (2015), estudaram a cinética de descoloração do corante azul de metileno em solução aquosa. Variando o pH, a concentração de caulinita e a temperatura de calcinação na síntese sol-gel a partir do precursor de TiO₂, oxicloreto de titânio (TiOCl₂), obteve compósitos com propriedades catalíticas. O compósito sintetizado em pH 4 e calcinado a 600 °C resultou na formação da mistura binária anatase-broquita e com propriedades texturais adequadas, o qual descoloriu quase 90 % da solução contendo o poluente após 70 min de irradiação UV.

A fotodegradação do corante Laranja ácido 7 foi investigada por Kutláková e colaboradores (2011), a partir de nanocompósitos elaborados pela mistura do argilomineral caulinita em diferentes dosagens do precursor oxissulfato de titânio (TiOSO₄). A partir das

imagens de microscopia eletrônica de varredura e do estudo da estrutura e da força de adesão usando modelos moleculares, foi confirmado que a incorporação do TiO_2 ocorre preferencialmente na borda da caulinita. Em comparação com as amostras de TiO_2 preparadas nas mesmas condições, todos os compósitos apresentaram melhor desempenho fotocatalítico. Após 60 min de irradiação, o compósito de melhor performance, descoloriu 70 % da solução aquosa contendo o corante.

Chong e colaboradores (2009), propuseram um novo método sol-gel de síntese de fotocatalisadores de caulinita/ TiO_2 pela hidrólise e condensação de butóxido de titânio IV, a partir da variação da concentração de ácido nítrico no processo de elaboração dos compósitos e verificou a atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho do congo. Após 6 h sob irradiação UV, na presença do melhor fotocatalisador, houve a completa descoloração do corante, comprovando a eficácia do método. Vimonses, Chong e Jin (2010), utilizaram metodologia semelhante variando a concentração de catalisador. A maior capacidade de adsorção, devido incorporação de TiO_2 , que aumentou a área superficial específica, além de ter melhorado a distribuição e o tamanho do diâmetro dos poros na superfície do argilomineral, resultou na descoloração de 90 % do corante do meio aquoso após 2 horas de irradiação, com o fotocatalisador na concentração de 10 g L^{-1} , resultado superior ao apresentado pelo TiO_2 comercial na concentração de 1 g L^{-1} .

Recentemente, Sia e colaboradores (2015) publicaram um trabalho em que adota algumas etapas do mesmo método sol-gel, mas utilizou solução de ácido clorídrico como hidrolizante e variou as temperaturas de calcinação entre 300-600 °C. Após 6 h de irradiação 99 % do corante foi degradado pelo fotocatalisador obtido a 300 °C. Em temperaturas mais elevadas, ocorre a transição de fase anatase → rutilo que reduz o desempenho fotocatalítico. Após 6 ciclos de reuso, o catalisador com melhor atividade fotocatalítica ainda apresentava excelente capacidade de remoção, indicando que houve forte ligação do TiO_2 na superfície do argilomineral.

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

A argila bruta natural conhecida por Tabatinga foi coletada no município de Santo Antônio do Tauá, Estado do Pará, Brasil, no balneário Barro Branco e identificada por difração de raios X como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Os reagentes ácido clorídrico (HCl, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH) foram adquiridos pela Vetec Química Fina Ltda. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 60 % m/v) e tetraisopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 99,9 %) foram obtidos pela Sigma-Aldrich. Dióxido de titânio comercial, TiO_2 , com pureza de 98% e relação de fases anatase:rutilo de 80:20 e o corante azul de comassie brilhante G-250 ($\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}_2$) foram adquiridos pela Vetec Química fina Ltda. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem purificação prévia.

4.2 Purificação da argila natural

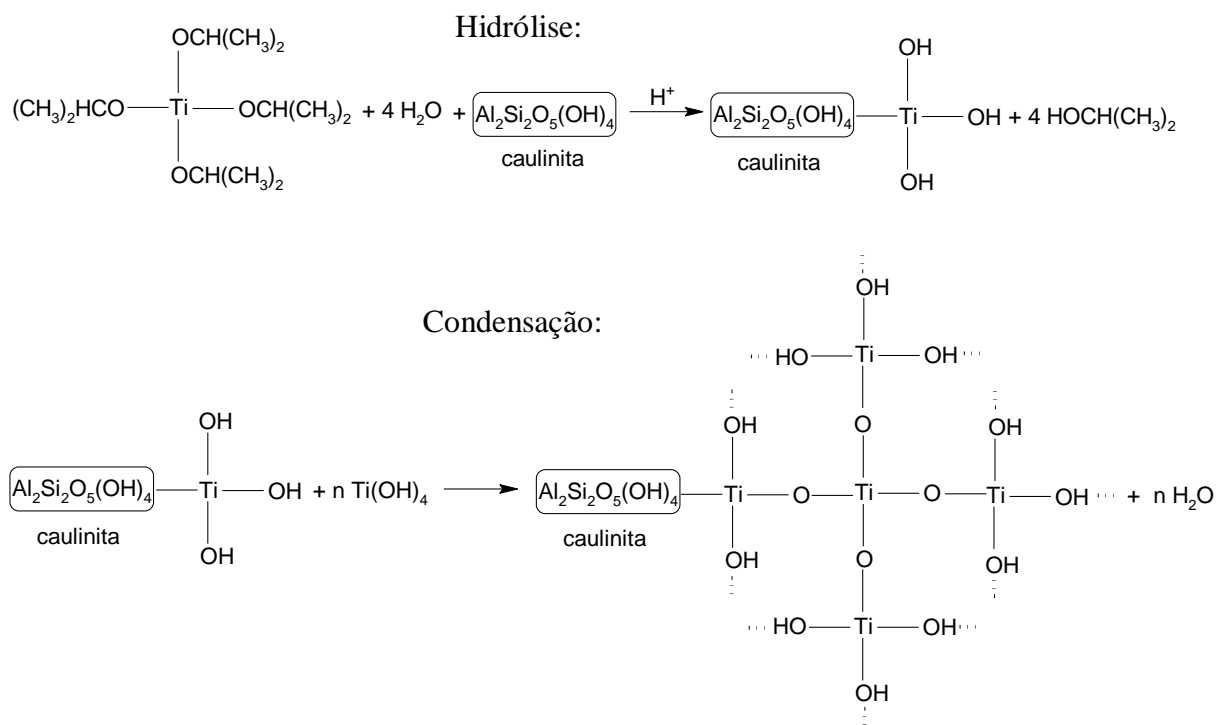
Inicialmente, parte da argila livre de umidade foi macerada com o auxílio de pistilo e almofariz de porcelana e, em seguida, peneirado em malha de 200 mesh para selecionar partículas com tamanho $\leq 74 \mu\text{m}$. 80,0 g da argila foram adicionados a uma solução de peróxido de hidrogênio 30% m/v para retirar qualquer resquício de material orgânico. A relação em massa de H_2O_2 para a argila foi de 3/1. A mistura foi mantida em agitação mecânica vigorosa por 24 horas em temperatura ambiente e o precipitado, posteriormente obtido por centrifugação, foi lavado exaustivamente com água deionizada. A argila umidificada foi seca em estufa a 75 °C por 48 horas. Após obtenção do pó por nova maceração a argila foi identificada por KB e armazenada para a elaboração dos compósitos. A letra K representa a palavra caulinita (kaolinite em inglês) e a letra B, ao primeiro nome do local de coleta.

4.3 Síntese dos compósitos

Uma quantidade de 10,0 g da caulinita purificada foi adicionada em 200,0 mL de água deionizada. A suspensão de argila, com pH correspondente a 4,54, foi mantida em temperatura de 60 ± 5 °C e sob agitação mecânica a 600 rpm por 4 h.

A suspensão de TiO_2 foi obtida pela hidrólise de 20,0 mL do precursor de nanopartículas tetraisopropóxido de titânio em solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A relação molar utilizada de $[\text{Ti}]/[\text{H}^+]$ foi de 1:2. Após 4 h de peptização sob temperatura de 60 ± 5 °C, a suspensão de TiO_2 foi adicionada, lentamente, na suspensão de caulinita em agitação contínua. A relação molar calculada foi de 6,76 mmol Ti/g de argila. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado para 2-2,5 pela adição de solução NaOH 1 mol L^{-1} . Neste intervalo de pH ocorre a precipitação das partículas de TiO_2 (BELESSI et al., 2007). As etapas de hidrólise e condensação do alcóxido estão contidas na Figura 8.

Figura 8 - Reações de hidrólise e condensação associadas à síntese sol-gel dos compósitos.



Fonte: Adaptado de Barbosa et al. (2015)

A mistura foi mantida sob agitação por 0,5 h e deixada em repouso por 4 h, momento em que há uma clara distinção de duas fases. O sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado em triplicata com água deionizada seguida de centrifugação a 4000 rpm por 10 min para remover íons cloreto e resíduos do alcóxido impregnados na superfície da argila. O sólido foi seco a 100 °C por 24 h, dividido em 4 frações e calcinado em mufla convencional sob ar estático nas temperaturas de 300, 500, 700 e 1000 °C por 2 h, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os compósitos obtidos foram nomeados por KBT-300, KBT-500, KBT-700 e KBT-1000. A letra T representa a presença de titânio nos materiais. Para efeito de comparação em algumas caracterizações e aplicação fotocatalítica, óxidos de titânio foram preparados sob as mesmas condições da síntese e denominados por TiO₂-300, TiO₂-500, TiO₂-700 e TiO₂-1000. Além disso, uma amostra da argila purificada foi calcinada a 1000 °C no mesmo patamar dos compósitos e nomeada por KB-1000, para a avaliação da mudança morfológica da caulinita.

4.4 Caracterização dos compósitos

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

A estrutura e a cristalinidade da caulinita, dos compósitos e dos óxidos de titânio foram obtidos por difração de raios X pelo método de pó em um equipamento da Shimadzu, modelo Labx–XRD 600, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com 2θ no intervalo entre 5° a 75°, operando a 40 kV e 30 mA com taxa de varredura de 2° min⁻¹.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para a detecção dos grupos funcionais característicos da caulinita e dos compósitos sintetizados foram obtidos em um espectrofotômetro modelo IR Prestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e um total de 32 varreduras. Para a realização das análises, as amostras

em pó foram diluídas em brometo de potássio (KBr) sólido, e em seguida prensadas, para a obtenção das pastilhas a serem analisadas.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS)

As imagens da superfície da argila purificada, dos compósitos e da amostra KB-1000 foram obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-EC) da FEI, modelo Quanta FEG 250, operando com a tensão de 20 kV e sob vácuo de análise de 10^{-5} Pa. Os espectros da composição elementar foram determinados pelo espectrômetro de raios X por dispersão em energia da EDAX Ametek, modelo APOLLO X com área de atividade de 10 mm².

4.4.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram medidas em -196 °C no intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 0,0 a 1,0, usando o instrumento Micromeritics ASAP 2020. Antes das medidas, todas as amostras foram degaseificadas sob vácuo durante 12 h a 50 °C. A área superficial específica das amostras foi calculada pelo procedimento padrão BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume de poros foi obtido pelo método t-plot, o volume e a distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método BJH (Barrett - Joyner - Halenda).

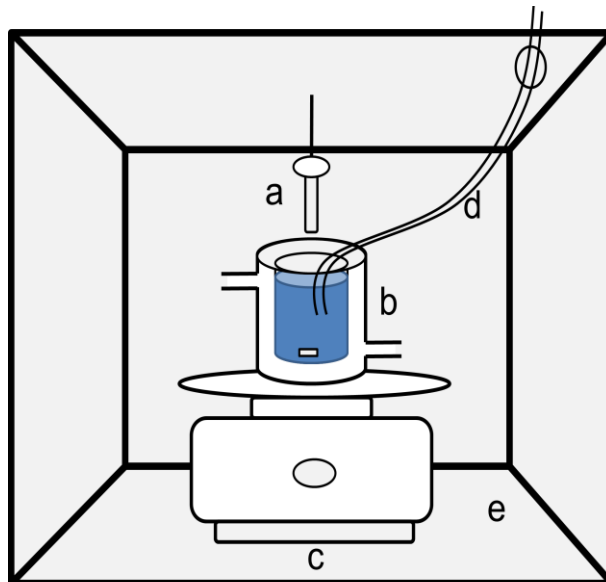
4.4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis (DRS)

Para calcular o *band gap* de energia (E_g) dos sólidos sintetizados foi utilizada a técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis. Os espectros de reflectância dos sólidos foram obtidos no espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa entre 200 e 800 nm. As coordenadas originais do espectro reflectância x comprimento de onda foram transformadas para a função de Kubelka-Munk (K) x energia do fóton ($h\nu$) ou em $(\alpha h\nu)^{1/2} \times h\nu$ (KOCÍ et al., 2009; SCHLESINGER et al., 2013). Os valores dos gaps foram estimados a partir da extrapolação da região linear dos espectros (AMBREEN et al., 2014).

4.5 Atividade fotocatalítica

Os experimentos de descoloração da solução do corante ACB foram realizados para avaliar a atividade fotocatalítica dos compósitos e dos óxidos calcinados em diferentes temperaturas e comparar com a caulinita pura e com o dióxido de titânio comercial. Para tanto foram utilizadas as concentrações de 0,4, 1,0 e 1,5 g L⁻¹ das amostras, previamente ativadas por 12 h a 70 °C, para eliminar substâncias fracamente adsorvidas e para preparar as suspensões em 170 mL de solução do corante ACB com concentração 5x10⁻⁵ mol L⁻¹ (pH medido correspondente a 6,53). Inicialmente, as suspensões foram agitadas na ausência de radiação UV por 15 min, para os óxidos de titânio, e por 30 min, para a caulinita e os compósitos para dispersar as amostras e atingir o equilíbrio de adsorção entre a superfície dos sólidos e as moléculas do corante. Os ensaios de descoloração referentes aos processos de fotocatalise heterogênea, foram realizados em uma câmara de radiação baseada no esquema experimental ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Esquema experimental da câmara de radiação. (a) Lâmpada de mercúrio, (b) reator com entrada e saída de água, (c) agitador, (d) cânula, (e) câmara de radiação.



Fonte: Autoria própria

Como fonte de radiação UV foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo com 125 W de potência, cuja intensidade foi monitorada por um radiômetro, 13,00±0,02 μW cm⁻², para todas as irradiações realizadas. A lâmpada foi posicionada no centro e mantida a 10 cm de distância da superfície da solução a qual, após o tempo de

equilíbrio de adsorção, foi transferida para o reator cilíndrico de borosilicato (200 mL) acoplado ao banho termostático e mantida sob agitação de 600 rpm e controle de temperatura ($25,0 \pm 1,0$ °C). Durante o período máximo de 120 minutos de exposição à radiação UV, em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min), foram coletadas alíquotas de 2,0 mL com o auxílio de uma seringa graduada conectada a uma cânula de silicone. Em seguida, as amostras da argila e dos compósitos foram removidas por centrifugação a 3500 rpm durante 5 min numa centrífuga de bancada NI 1812 da NOVA Instruments. Já os óxidos de titânio sintetizados e o comercial foram removidos da solução por filtração utilizando membrana de teflon não estéril com estrutura de polietileno (Millipore, porosidade 0,22 μm ; diâmetro 13 mm), devido à dificuldade em separar o catalisador da solução pelo método anterior. As mudanças nos espectros de absorção dos sobrenadantes, foram obtidos a partir do espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis da Agilent Technologies no intervalo de 200 a 800 nm. A descoloração fotocatalítica do ACB foi expressa em função da concentração relativa da solução de ACB (C/C_0) a partir da concentração após o equilíbrio de adsorção (concentração inicial C_0) e a concentração da solução de ACB (C) com o tempo t , no comprimento de máxima absorção em 586 nm. De forma semelhante, a eficiência de descoloração após os 120 min de reação foi calculada pela equação:

$$\eta (\%) = (1 - (C/C_0)) \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

As concentrações foram obtidas a partir da equação da reta da solução ACB em $\lambda_{\text{max}} = 586$ nm.

A equação $\ln(C/C_0) = kt$, a qual corresponde a relação linear entre o logaritmo da concentração relativa de ACB ($\ln C/C_0$) com o tempo (t) de irradiação foi utilizada para estimar as constantes de velocidade (k) das amostras submetidas às reações fotocatalíticas (SHAO et al., 2014).

4.5.1 Efeito da adição de H₂O₂

Para efeito de comparação da eficiência fotocatalítica, foi adicionado 1,0 mL de solução H₂O₂ 30% m/v aos 170 mL da solução ACB contendo o compósito de melhor desempenho fotocatalítico e na melhor concentração. As etapas posteriores são semelhantes às descritas anteriormente. A descoloração da solução ACB com a adição do mesmo volume de peróxido foi investigada na ausência do compósito.

4.5.2 Ciclos fotocatalíticos

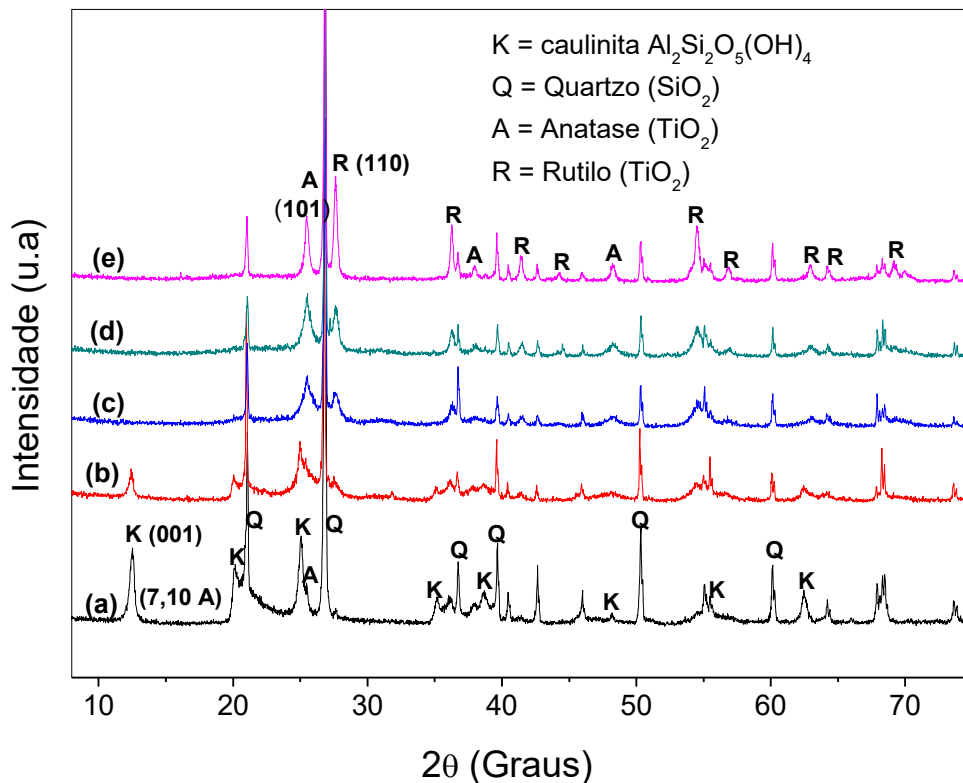
A estabilidade do compósito caulinita/TiO₂ de melhor desempenho fotocatalítico foi analisada por meio da realização de três ciclos consecutivos utilizando a relação massa/volume que apresentou melhor resultado. Alíquotas de 2,0 mL foram retiradas após a etapa de adsorção (t₀) e depois de transcorridos o tempo (t) de 120 min de reação. Após cada experimento, o compósito, removido por centrifugação, foi cuidadosamente lavado com água deionizada e seco por 12 h a 70 °C.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X (DRX)

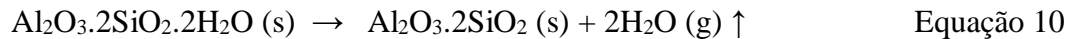
Os difratogramas da caulinita e dos compósitos estão contidos na Figura 10. Os difratogramas registrados foram comparados com os padrões disponíveis em banco de dados específicos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). As impurezas típicas da caulinita foram identificadas na amostra KB na forma de quartzo e TiO_2 (RAGHAVAN et al., 2008).

Figura 10 - Padrões de DRX da caulinita e dos compósitos calcinados em diferentes temperaturas. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, e) KBT-1000.



Os picos característicos da caulinita (KB) em especial os das posições $2\theta = 12,4^\circ$, $20,1^\circ$ e $24,9^\circ$, referentes, respectivamente, aos planos (001), (110) e (002) são mantidos na amostra KBT-300 após a síntese com o alcóxido precursor. A distância basal de $7,10 \text{ \AA}$ ainda é observada, demonstrando que a incorporação dos polications de titânio não ocupou o espaço interlamelar. Este resultado é esperado, uma vez que as significativas interações de hidrogênio que mantêm a estrutura lamelar, impedem a intercalação de substâncias maiores do que a reduzida distância entre as lamelas (BARBOSA et al., 2015).

A partir de 500 °C, ocorre a transformação da caulinita em uma fase menos cristalina conhecida por metacaulinita, devido à desidroxilação dos grupos Al-OH, resultando no desaparecimento dos picos supracitados. Conforme Xu et al. (2015), em temperaturas superiores a 450 °C, a perda de massa é atribuída à formação de água e ocorre de acordo com a equação:



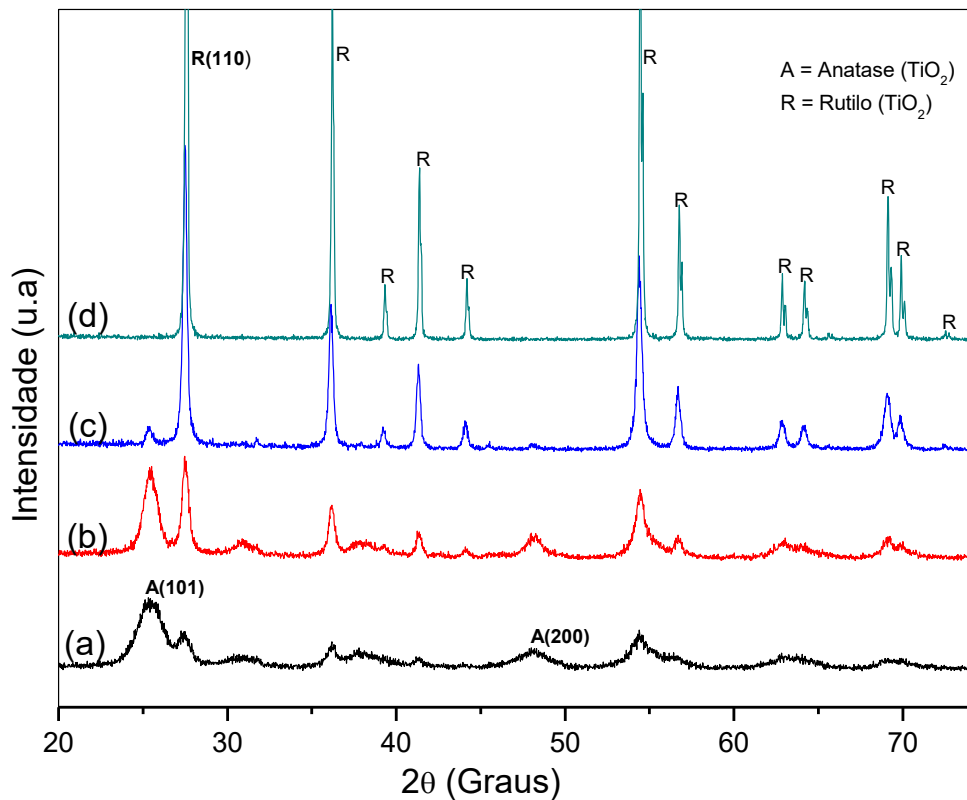
Na metacaulinita, as folhas tetraédricas formadas por ligações Si-O permanecem em sua maioria inalteradas, enquanto as folhas octaédricas formadas por ligações Al-O se rearranjam em um padrão tetraédrico menos organizado, o que pode conduzir a um acentuado potencial de reação e formação de novas ligações (KAKALI et al., 2001; TOKARCÍKOVÁ et al., 2014). Os padrões dos compósitos revelam também uma redução na intensidade dos picos em algumas posições nas demais fases cristalinas da caulinita e de quartzo. A explicação mais provável é a deposição de policações de titânio na superfície do argilomineral (KUTLÁKOVÁ et al., 2011; ZHANG et al., 2011), uma vez que a síntese sol-gel com isopropóxido de titânio e o tratamento térmico dos compósitos resultou na formação da fase mista anatase ($2\theta = 25,3^\circ; 37,8^\circ$ e 48°) e rutilo ($2\theta = 27,5^\circ; 36,2^\circ; 41,3^\circ; 44,16^\circ; 54,4^\circ; 56,8^\circ; 62,9^\circ; 64,2^\circ$ e $69,1^\circ$).

Para efeito de comparação, os difratogramas dos óxidos de titânio calcinados nas mesmas temperaturas dos compósitos estão representados na Figura 11. É possível observar que várias posições das fases anatase e rutilo nos difratogramas dos óxidos de titânios são coincidentes com as dos compósitos, comprovando que houve a incorporação de TiO_2 na estrutura do argilomineral. Nos óxidos, até 700 °C as fases mistas anatase e rutilo são observadas com predominância da segunda. A cristalinidade da fase anatase no óxido TiO_2 -700 diminuiu como efeito do tratamento térmico. A literatura reporta que a partir de 600 °C ocorre a transformação irreversível da fase anatase para a fase rutilo (HANAOR; SORRELL, 2011; SANSIVIERO; DE FARIA, 2015).

A 1000 °C a fase anatase não aparece no difratograma e a cristalinidade da fase rutilo é intensificada, como consequência da transformação mencionada. Nos compósitos, no entanto, o aumento da temperatura de calcinação tem como efeito a elevação da cristalinidade

de ambas as fases de TiO_2 e apresentam maior intensidade na amostra KBT-1000, evidenciando que a metacaulinita estabiliza as fases mais ativas do TiO_2 . Esta estabilidade pode ser atribuída à interação química da estrutura do TiO_2 com os grupos siloxano e silanol da caulinita, a qual suprime a transformação da fase anatase para rutilo devido à formação de ligações Ti-O-Si (VIMONSES; CHONG; JIN, 2010; WANG et al., 2011).

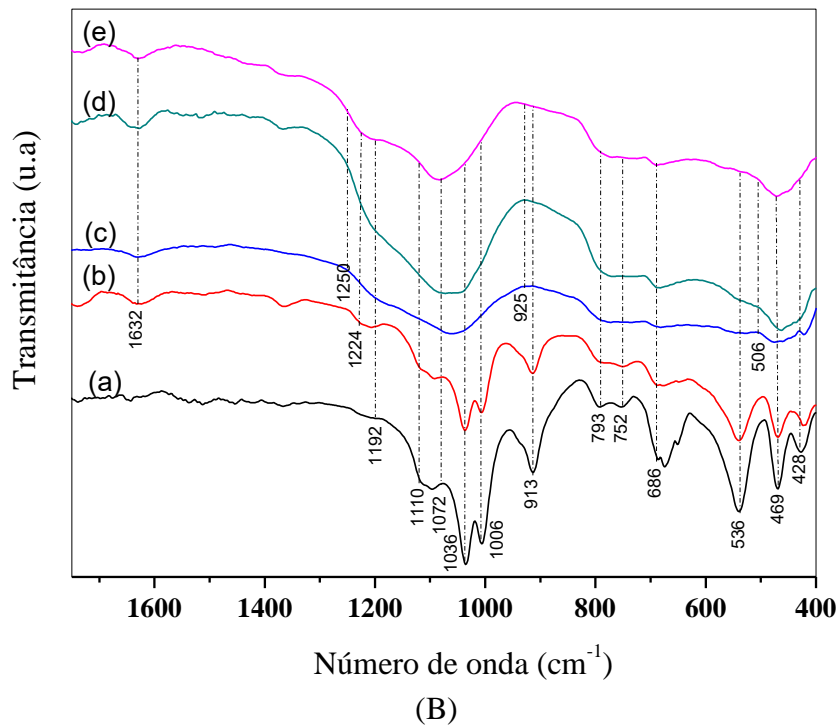
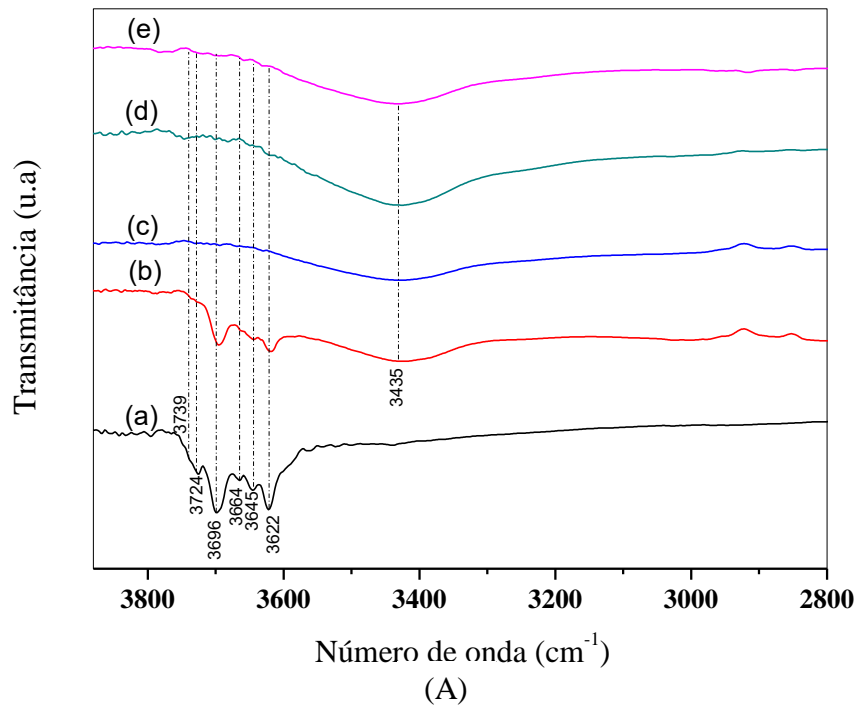
Figura 11 - Padrões de DRX dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas. (a) TiO_2 -300, (b) TiO_2 -500, (c) TiO_2 -700, (d) TiO_2 -1000.



5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 12 (A e B) representa os espectros de absorção na região do infravermelho da caulinita e dos compósitos. Para melhorar a visualização das bandas características dos materiais, o intervalo entre 1750 e 2800 cm^{-1} foi suprimido, uma vez que não fornece nenhuma informação relevante dos materiais.

Figura 12 - Espectros de FTIR da caulinita e dos compósitos nas regiões 2800-3880 cm^{-1} (A) e 400-1750 cm^{-1} (B). (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000.



As vibrações de estiramento e flexão de grupos -OH de moléculas de água adsorvidas na superfície dos compósitos estão presentes nas posições 3435 e 1632 cm^{-1} . No espectro da caulinita, as bandas em 1006 e 1036 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento das ligações Si-O-Si da camada de siloxano (VOLZONE; ORTIGA., 2011). As bandas de deformação em 428, 793, 1110 cm^{-1} e a banda de baixa intensidade em 3739 cm^{-1} ,

correspondem às ligações dos grupos silanol, Si-OH (FROST; KRISTOF, 2004). As vibrações da ligação compartilhada Si-O-Al entre a folha tetraédrica e octaédrica é evidenciada nas frequências 752, 686 e 536 cm^{-1} (KUTLÁKOVÁ et al., 2011).

As bandas com números de onda 3645, 3664 e 3696 cm^{-1} indicam vibrações de estiramento de grupos hidroxila aluminol, Al-OH, da superfície interna da caulinita, termo normalmente utilizado na literatura. As bandas de estiramento em 3622 e 3724 cm^{-1} e a banda de deformação angular em 913 cm^{-1} referem-se a grupos hidroxila, Al-OH, presentes no interior da lamela (FROST; KRISTOF, 2004).

O espectro da amostra KBT-300 demonstra que houve pouca alteração nas bandas referentes à hidroxila dos grupos aluminol da superfície interna da caulinita após as etapas de síntese com o precursor e posterior calcinação. O desaparecimento da banda em 3724 cm^{-1} e a redução das bandas características dos grupos silanol e aluminol na amostra KBT-300, evidenciam a interação das partículas de TiO_2 com as hidroxilas dos grupos mencionados. Tal evidência e o efeito da temperatura de calcinação que induz a formação de ligação química, explica a redução da intensidade dos picos nas posições referentes à caulinita no difratograma da mesma amostra.

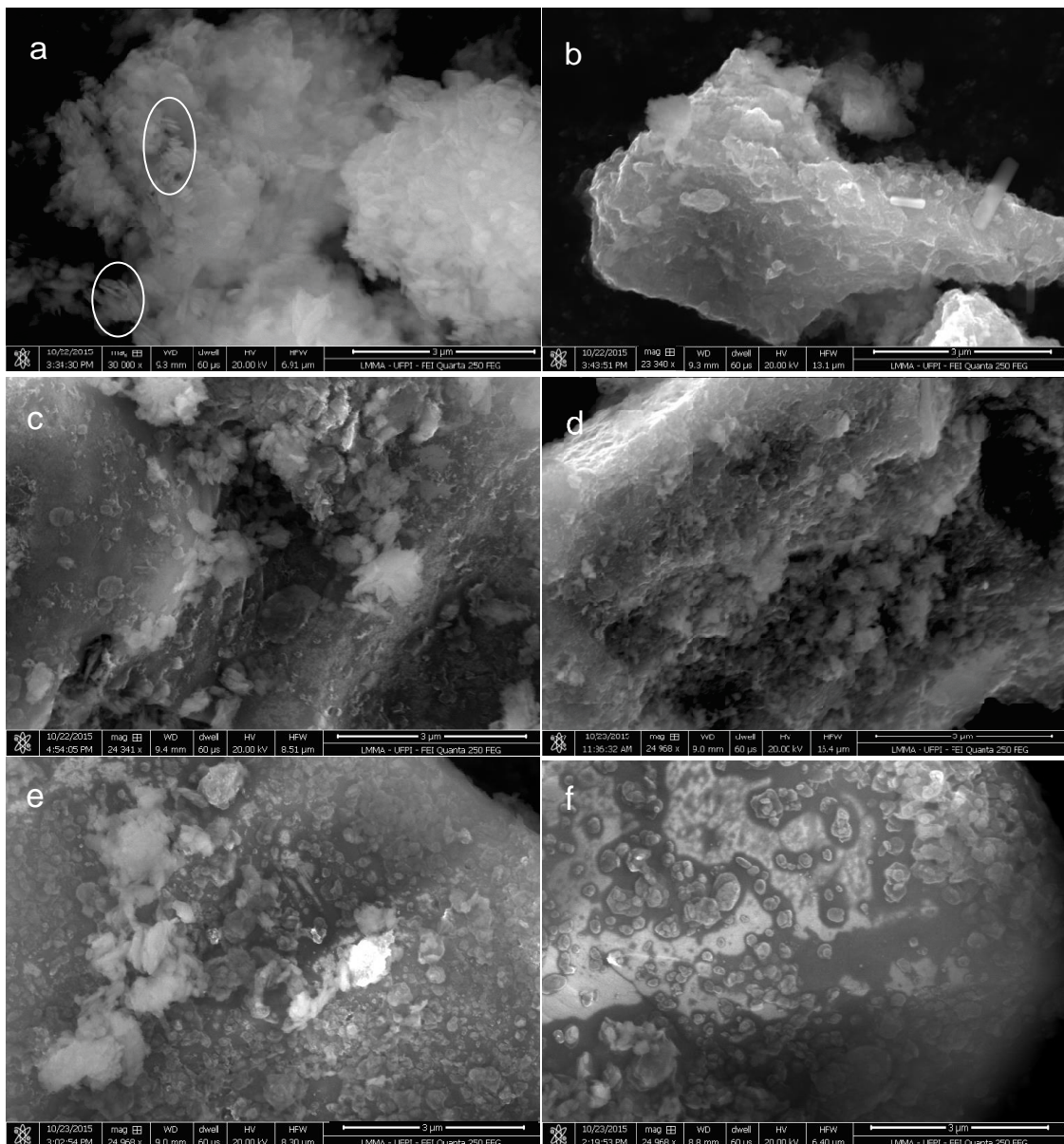
Após calcinação a 500 °C é evidenciada a formação da fase amorfa metacaulinita nos compósitos, já que as bandas características dos grupos hidroxila, Al-OH, da caulinita no intervalo 3622-3696 cm^{-1} e em 913 cm^{-1} desaparecem, confirmando os resultados de DRX. Além disso, a estrutura das bandas é alterada no intervalo de 400-1250 cm^{-1} originando duas bandas largas como resultado da desordem na estrutura do argilomineral, provocada pela formação da metacaulinita. A primeira aparece no intervalo entre 400-506 cm^{-1} e a segunda entre 925-1250 cm^{-1} . Essa constatação pode ser atribuída à incorporação de titânio na estrutura do argilomineral a partir dos policátions de titânio (Ti-OH) e ao tratamento térmico, o qual facilita a conversão dos grupos silanol (Si-OH), observado pelo desaparecimento das bandas em 428, 1110 e 3739 cm^{-1} para formar ligações Si-O-Si, Ti-O-Si e Ti-O-Ti.

A presença de anatase foi evidenciada na frequência de 1224 cm^{-1} referente a vibrações de deformação Ti-O-H (BEZRODNA, 2004). A 1000 °C é observada a presença de sílica amorfa nas bandas largas em 469, 1072 e 1192 cm^{-1} (VAN DER MAREL; BEUTELSPACHER, 1977; KUTLÁKOVÁ et al., 2011; VOLZONE; ORTIGA., 2011).

5.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstradas na Figura 13, na escala de 3 μm , revelam a mudança na morfologia da superfície da caulinita com a síntese e calcinação dos compósitos.

Figura 13 - Imagens de MEV da caulinita purificada (a), dos compósitos KBT-300 (b), KBT-500 (c), KBT-700 (d), KBT-1000 (e) e da amostra KB-1000 (f).



Inicialmente, as estruturas características do argilomineral apresentam-se na forma de placas arredondadas. Em algumas regiões da superfície da caulinita é possível observar o empilhamento das placas. Após a síntese dos compósitos as placas não são mais observadas, o que pode ser atribuído à deposição de partículas de óxido de titânio, às quais são evidenciadas na superfície da amostra KBT-300 com o aparecimento de estruturas na forma de bastões cilíndricos.

A 500 e 700 °C, observa-se a formação de agregados de TiO_2 na superfície do argilomineral. Com o tratamento térmico nota-se a aglomeração gradativa das partículas de TiO_2 . A superfície da amostra KB-1000 aparece claramente menos rugosa do que a caulinita e no compósito KBT-1000, uma região mais volumosa indica que ocorreu a aglomeração das partículas de TiO_2 .

As Figuras 14 e 15 demonstram a distribuição dos elementos Si, Al e Ti e os espectros de raios X por dispersão em energia (EDS) na caulinita e no compósito KBT-300, respectivamente.

Figura 14 - Distribuição e espectros de EDS dos elementos na caulinita purificada.

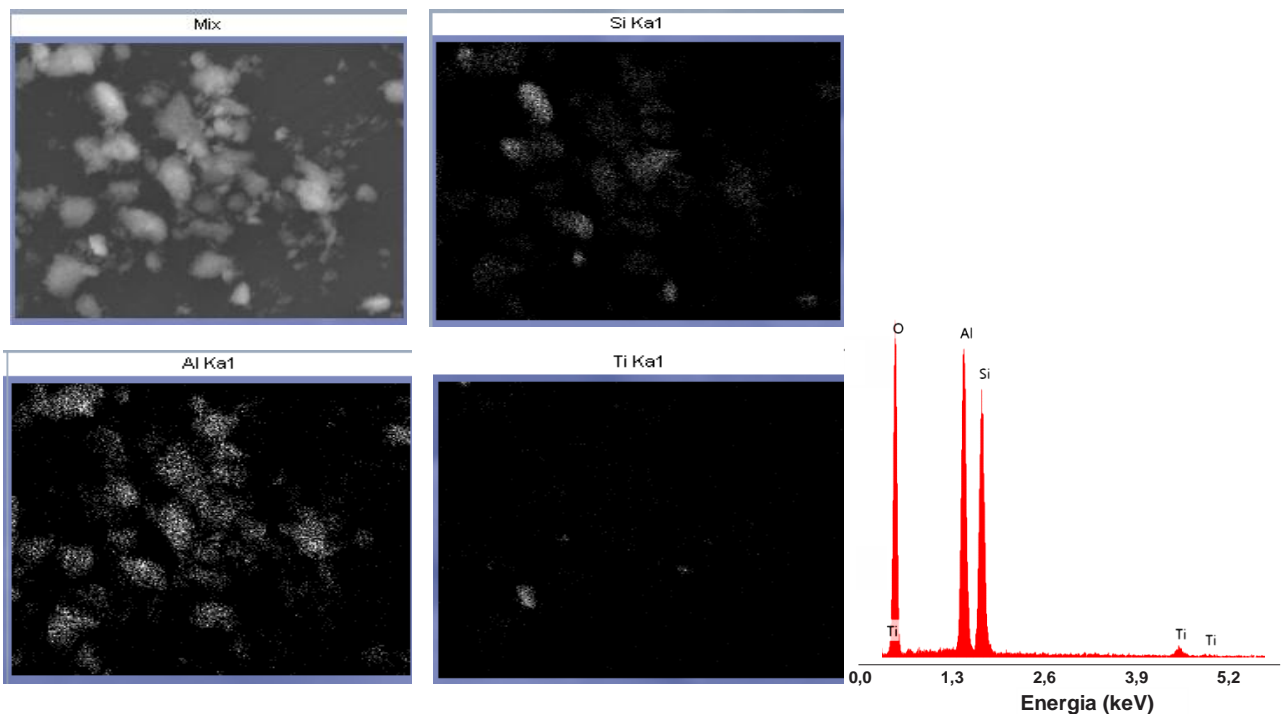
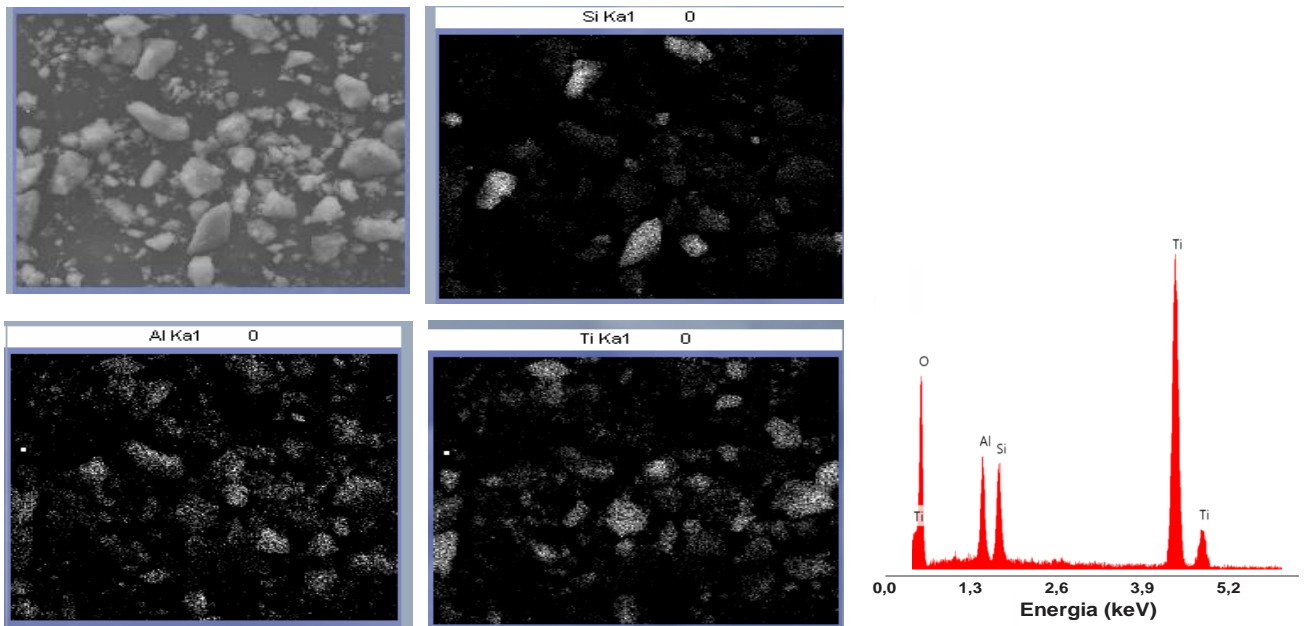


Figura 15 - Distribuição e espectros de EDS dos elementos no compósito KBT-300.



As imagens do compósito e os espectros de EDS comprovam a homogeneidade da distribuição e o aumento significativo de titânio quando comparada à caulinita purificada. A Tabela 2 demonstra os valores em porcentagem atômica dos elementos constituintes da caulinita e do compósito evidenciando que a incorporação do TiO_2 no argilomineral foi satisfatória e que este valor se aproxima do valor calculado.

Tabela 2 - Composição elementar da caulinita e da amostra KBT-300.

Elemento	% Atômico			
	Si	Al	Ti	O
Caulinita	9,63	11,3	0,3	78,8
KBT-300	3,8	4,5	16,3	75,4

5.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

A análise textural é indispensável para avaliar a capacidade de adsorção de um material, uma vez que constitui uma etapa essencial da catálise heterogênea. A Tabela 3 resume os resultados da área superficial específica (BET), volume de poro e diâmetro médio de poro (BJH) da caulinita purificada, dos compósitos e dos óxidos de titânio.

Tabela 3 - Área superficial, volume de poro e diâmetro médio de poros das amostras.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
KB	19,8	0,131	25,70
KBT-300	88,4	0,168	6,31
KBT-500	52,6	0,174	11,32
KBT-700	41,7	0,165	13,84
KBT-1000	15,0	0,094	19,32
TiO ₂ -300	194,6	0,268	4,18
TiO ₂ -500	77,0	0,250	9,77
TiO ₂ -700	18,5	0,122	31,23
TiO ₂ -1000	2,7	0,012	34,51

Em todos os compósitos, exceto na amostra KBT-1000, a área superficial específica apresentou um aumento considerável em relação à caulinita. A explicação mais provável está relacionada à incorporação dos policátions de titânio na superfície do argilomineral, a qual conduziu à formação de novas estruturas porosas capazes de adsorver N₂ (ZHANG et al., 2011).

A aglomeração das partículas de TiO₂, vista nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como o aumento da cristalinidade das fases anatase e rutilo observadas nos

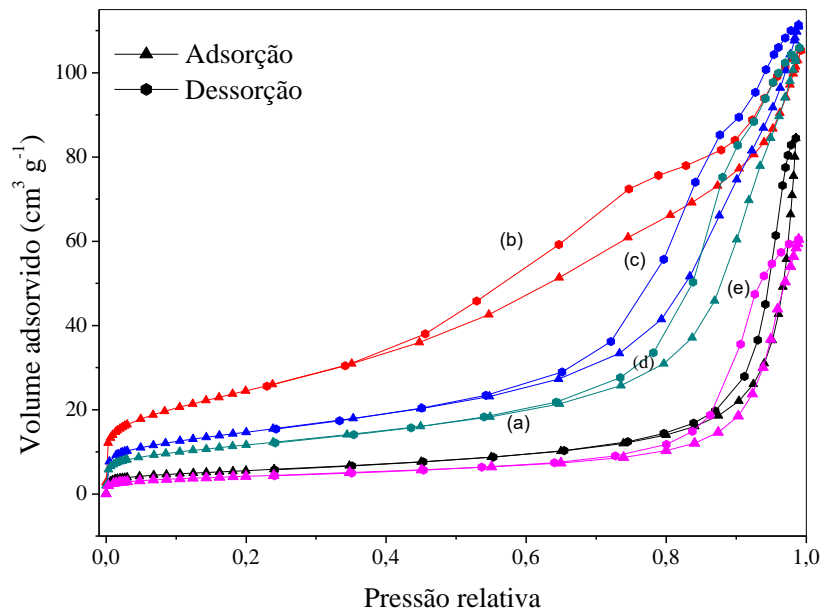
picos de DRX, é comprovada nos resultados de BET, uma vez que o aumento de temperatura promove o crescimento das partículas do óxido incorporado e, dessa forma, há redução da área superficial específica dos compósitos (CHONG et al., 2009), comprometendo a capacidade de adsorção. A perda da estrutura octaédrica da folha de alumina, como resultado da desidroxilação, é outro fator associado à redução da área superficial, já que a estrutura lamelar é rompida devido à perda das hidroxilas interna que mantém as lamelas unidas por interações de hidrogênios.

Trabalhos de outros pesquisadores que variaram a temperatura de calcinação (200 a 1000 °C) relatam áreas superficiais entre 84,0 e 7,0 m² g⁻¹ de compósitos à base de caulinita com TiO₂ incorporado, obtidos a partir do método sol-gel, utilizando como precursores de partículas de óxido de titânio, tetraisopropóxido de titânio, butóxido de titânio e tetracloreto de titânio (CHONG et al., 2009; BARBOSA et al., 2015; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011). Nesse sentido, os resultados em estudo demonstram que a síntese apresentada neste trabalho foi mais favorável em obter materiais com maior capacidade de adsorção.

Outra constatação importante é a redução significativa da área superficial dos óxidos de titânio, o que explica o aumento da cristalinidade das fases com a elevação da temperatura (NILCHI et al., 2010; SHAO et al., 2014). Nos compósitos a redução é menos pronunciada, indicando que a combinação do óxido de titânio incorporado à superfície da caulinita pode promover maior eficiência de adsorção.

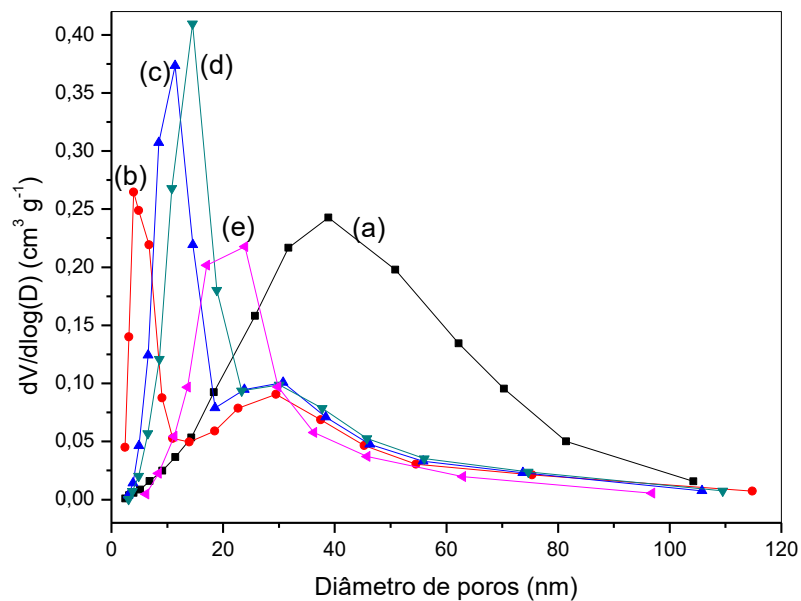
Os resultados evidenciam também que com o avanço da sinterização o diâmetro médio de poros aumenta por conta da intra-agregação de poros menores, resultando em poros mais largos (SHAO et al., 2009) e, conseqüentemente, o volume de poro diminui. Esses resultados condizem com a condensação capilar observada nas isotermas da Figura 16, as quais para todas as amostras, se assemelham às isotermas do Tipo IV, características de materiais mesoporosos. O loop de histerese aparece no intervalo de pressão relativa de $0,36 < P/P_0 < 0,99$ indicando a presença de macroporos. Para as amostras KB e KBT-1000, que possuem menor porosidade, a condensação capilar ocorre em pressões relativas mais altas. Todos os materiais, possuem loop de histerese H3, segundo a classificação IUPAC, devido à presença de meso e macroporos.

Figura 16 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da caulinita e dos compósitos. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000.



A Figura 17 evidencia que a incorporação de TiO_2 concentrou os diâmetros de poro no intervalo entre 2 a 50 nm, faixa na qual caracteriza materiais mesoporosos, diminuindo o diâmetro médio de poro em relação à caulinita. No entanto, diâmetros de poro superior a 50 nm foram observados, o que confirma a presença de macroporos.

Figura 17 - Distribuição do diâmetro de poros da caulinita e dos compósitos. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000.



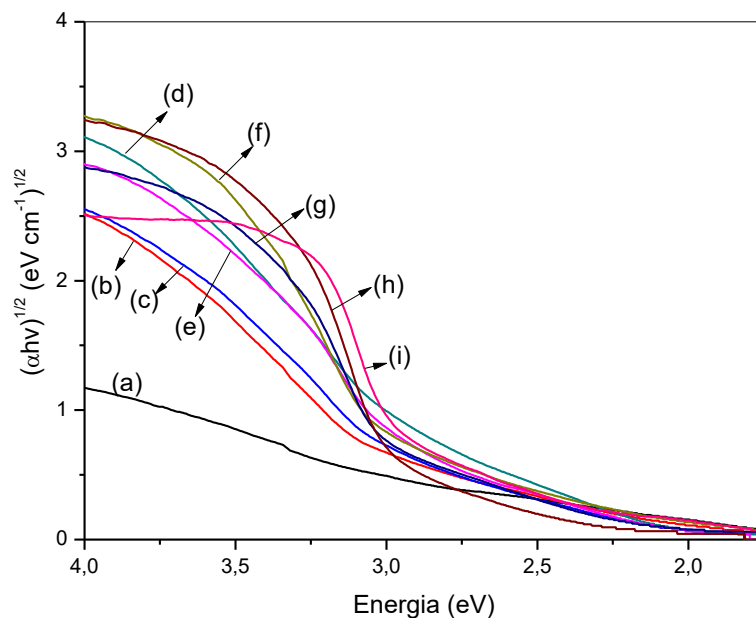
5.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis (DRS)

A Tabela 4 representa os valores dos gaps de energia das amostras obtidos a partir da extrapolação da região linear dos espectros de UV-Vis de reflectância difusa contidos no gráfico da Figura 18.

Tabela 4 - *Band gap* de energia dos compósitos dos óxidos de titânio sintetizados.

Amostra	Gap (eV)
KBT-300	2,63
KBT-500	2,60
KBT-700	2,45
KBT-1000	2,39
TiO ₂ -300	2,78
TiO ₂ -500	2,74
TiO ₂ -700	2,86
TiO ₂ -1000	2,76

Figura 18 - Espectros de UV-vis de reflectância difusa das amostras. (a) KB, (b) KBT-300, (c) KBT-500, (d) KBT-700, (e) KBT-1000, (f) TiO₂-300, (g) TiO₂-500, (h) TiO₂-700, (i) TiO₂-1000.



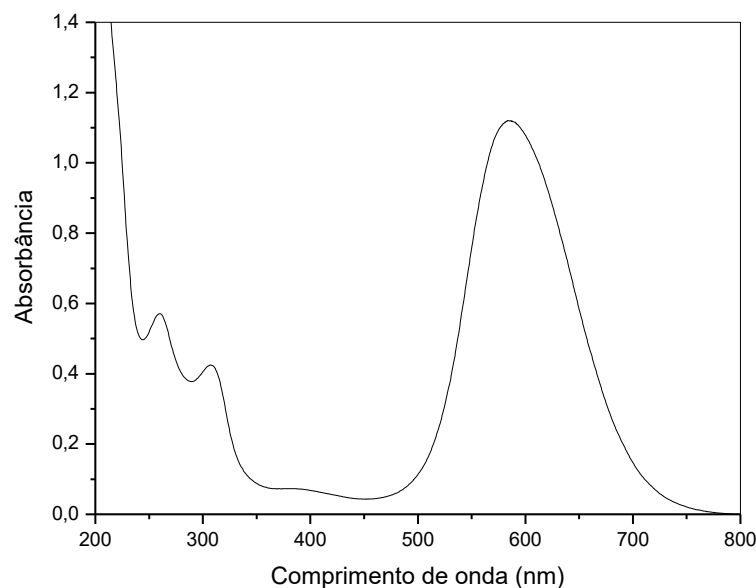
Todos os compósitos apresentaram menor energia de transição eletrônica em comparação aos óxidos de titânio calcinados nas mesmas temperaturas. Essa observação demonstra que a interação da caulinita com as partículas de TiO_2 incorporadas, conduz ao aprimoramento das propriedades ópticas dos compósitos. Outra evidência observada é que o aumento da temperatura de calcinação diminui o *band gap* de energia dos compósitos. A explicação mais provável está relacionada ao aumento da cristalinidade e a maior quantidade da fase rutilo, que possui menor energia de absorção do que a fase anatase. Os valores de *band gap* encontrados neste estudo, para os compósitos e para os óxidos de titânio puros, foram menores em relação ao óxido de titânio comercial, que normalmente é de 3,2 eV, e em comparação a outros trabalhos reportados na literatura (KUTLÁKOVÁ et al., 2011; ZHANG et al., 2011; AGARTAN et al., 2015; ATITAR et al., 2015; XU; ZHANG, 2009; SHAO et al., 2015), o que reafirma a eficácia do método adotado em obter materiais que podem ser aplicados em processos de fotocatalise.

5.6 Descoloração fotocatalítica

5.6.1 Atividade fotocatalítica dos compósitos

A Figura 19 demonstra o espectro de absorção da solução do corante ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 19 - Espectro de absorção do corante ACB ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).



A investigação inicial do corante revela três bandas de máxima absorção em 586, 306 e 260 nm. A primeira pode ser atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ as quais originam a cor característica do corante e as outras duas de maior energia podem ser atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da estrutura aromática conjugada do corante (BUKALLAH; RAUF; ASHRAF, 2007; RAUF; ASHRAF; ALHADRAMI, 2005).

As Figuras 20, 21 e 22 representam os gráficos da redução da concentração relativa (C/C_0) do corante ACB em função do tempo dos experimentos da fotólise e com os materiais caulinita purificada, os compósitos e o TiO_2 comercial, respectivamente, nas concentrações de 0,4, 1,0 e 1,5 g L^{-1} . Os percentuais de descoloração estão resumidos na Tabela 5.

Figura 20 – Redução da concentração relativa da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtida pela reação fotocatalítica na presença da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO_2 comercial na concentração 0,4 g L^{-1} .

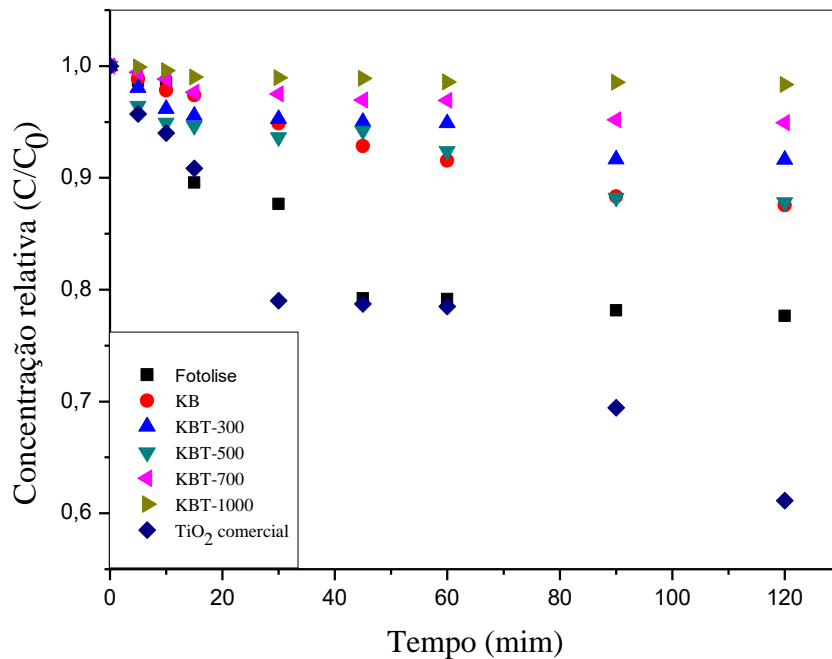


Figura 21 - Redução da concentração relativa da solução ACB 5×10^{-5} mol L⁻¹ obtida pela reação fotocatalítica na presença da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO₂ comercial na concentração 1,0 g L⁻¹.

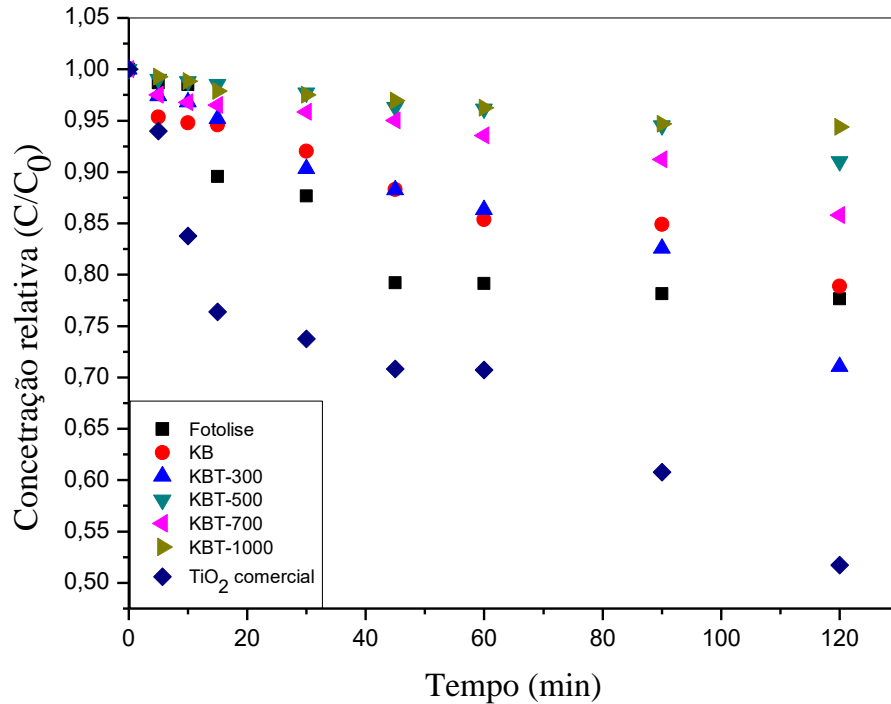


Figura 22- Redução da concentração relativa da solução ACB 5×10^{-5} mol L⁻¹ obtida pela reação fotocatalítica na presença da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO₂ comercial na concentração 1,5 g L⁻¹.

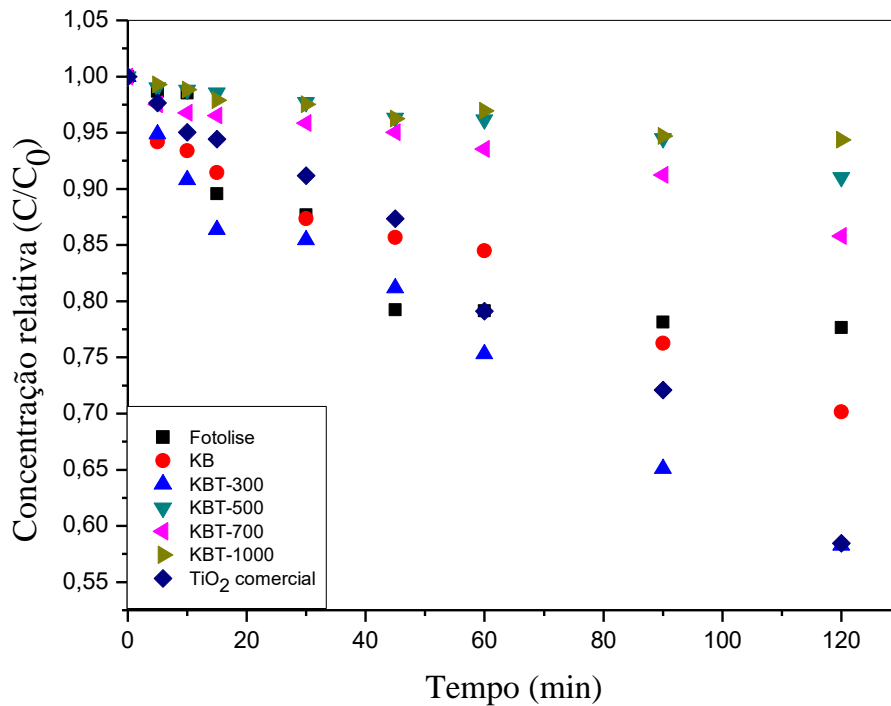


Tabela 5 - Influência da concentração da caulinita (KB), dos compósitos e do TiO₂ comercial na descoloração da solução ACB 5×10^{-5} mol L⁻¹ em 120 min de irradiação.

Concentração g L ⁻¹	% Descoloração					
	KB	KBT-300	KBT-500	KBT-700	KBT-1000	TiO ₂ comercial
0,4	12,54	8,44	12,26	5,12	3,17	39,14
1,0	21,31	29,34	8,44	12,77	5,57	48,60
1,5	30,12	42,20	9,03	14,28	5,66	41,78

Inicialmente, observa-se que para quase todas os materiais o percentual de descoloração é proporcional ao aumento da concentração, uma vez que a quantidade de sítios ativos aumenta. O compósito KBT-500 apresentou maior eficiência de remoção na menor concentração. A explicação mais provável é que, para esse sistema, a lixiviação de partículas de TiO₂ fracamente aderidas na superfície da caulinita pode ter promovido o espalhamento da luz na solução, dificultando a passagem de radiação (CAKL; JIRÁNCOVÁ; KERTÈSZ, 2014). O efeito do espalhamento de luz também é verificado com o TiO₂ comercial, que possui melhor desempenho na concentração de 1,0 g L⁻¹.

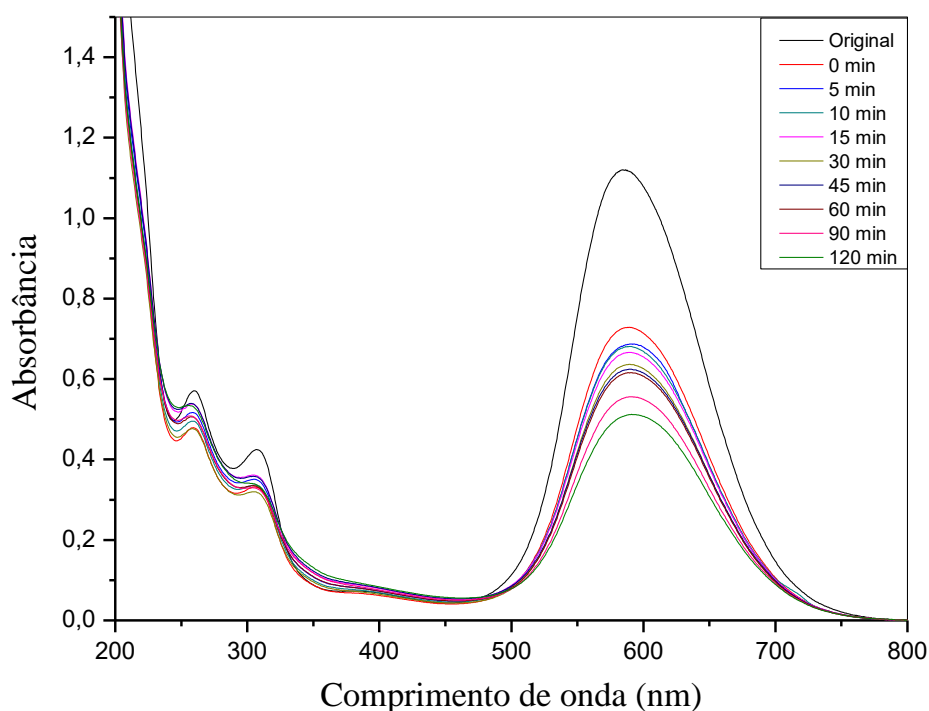
Após 120 min, apenas sob a presença de irradiação UV, a solução do corante ACB apresentou um percentual de descoloração de 22,50 %.

Mesmo com área superficial específica maior do que KB e apresentando as fases anatase e rutilo, além de possuir valores de *band gap* de energia apropriados para aplicação em fotocatalise, os compósitos KBT-500 e KBT-700 apresentaram baixo desempenho fotocatalítico. A temperatura de calcinação, embora aumente a cristalinidade das fases ativas de TiO₂, reduz a capacidade de adsorção desses compósitos. Dois fatores associados à mudança de fase caulinita → metacaulinita podem explicar esse resultado. O primeiro relaciona-se com o desaparecimento das vibrações características dos grupos silanol (SiOH), em temperaturas a partir de 500 °C, devido à desordem provocada pela formação de metacaulinita. O átomo de nitrogênio da molécula de ACB é positivamente carregado. Na ausência dos grupos silanol, que são negativamente carregados por conta da desprotonação em solução aquosa, resultando em SiO⁻, a interação eletrostática torna-se reduzida. O segundo fator corresponde à perda das hidroxilas do interior das lamelas, as quais devido aos defeitos

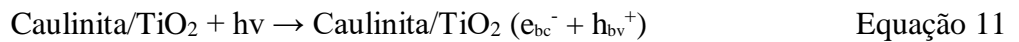
criados na coordenação entre os tetraedros de silício podem expor esses grupos para interagir por meio de ligações de hidrogênio com os sítios dos grupos $-SO_3^-$ negativamente carregados da molécula de corante (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; SARI et al., 2007; ZHANG et al., 2009). Com o baixo rendimento de adsorção a molécula de corante não alcança os sítios ativos do compósito contendo as espécies oxidantes, inviabilizando, dessa forma, o processo de descoloração. Embora tenha apresentado as fases nas formas mais cristalinas de anatase e rutilo, o compósito KBT-1000 apresentou a menor eficiência fotocatalítica devido à menor área superficial, maior diâmetro de poro e a pouca afinidade eletrostática com o composto orgânico.

Neste estudo, os resultados confirmam a dependência dos grupos basais siloxanos, também negativamente carregados como resultado da substituição isomórfica, e dos grupos silanol e aluminol da borda da caulinita em aumentar a difusão e a capacidade de adsorção das moléculas de ACB. A caulinita purificada promoveu mais de 30 % de descoloração do corante após 120 min de irradiação na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$. O decréscimo significativo das bandas de absorção da solução original observado na Figura 23, comprova a afinidade que os grupos da caulinita possuem pelas moléculas do corante ACB. Como grande parte do corante foi adsorvida, a solução tornou-se mais diluída, favorecendo a degradação fotocatalítica das moléculas.

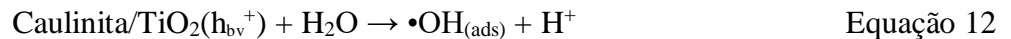
Figura 23 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do corante ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a amostra KB a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ após 120 min de irradiação.



No compósito KBT-300, além do aumento significativo da área superficial específica, da estrutura predominantemente mesoporosa, que facilita a difusão das moléculas do corante para os poros do compósito, e baixo *gap* de energia, o percentual de descoloração aumentou também, por conta da ação conjunta da participação dos grupos supracitados e das fases amorfas de TiO₂ anatase e rutilo. Na presença da radiação UV, elétrons da banda de valência do catalisador incorporado a caulinita são fotoexcitados e promovidos para a banda de condução, o que resulta na formação do par elétron-lacuna (e_{bc}⁻/h_{bv}⁺) como mostra a Equação 11:

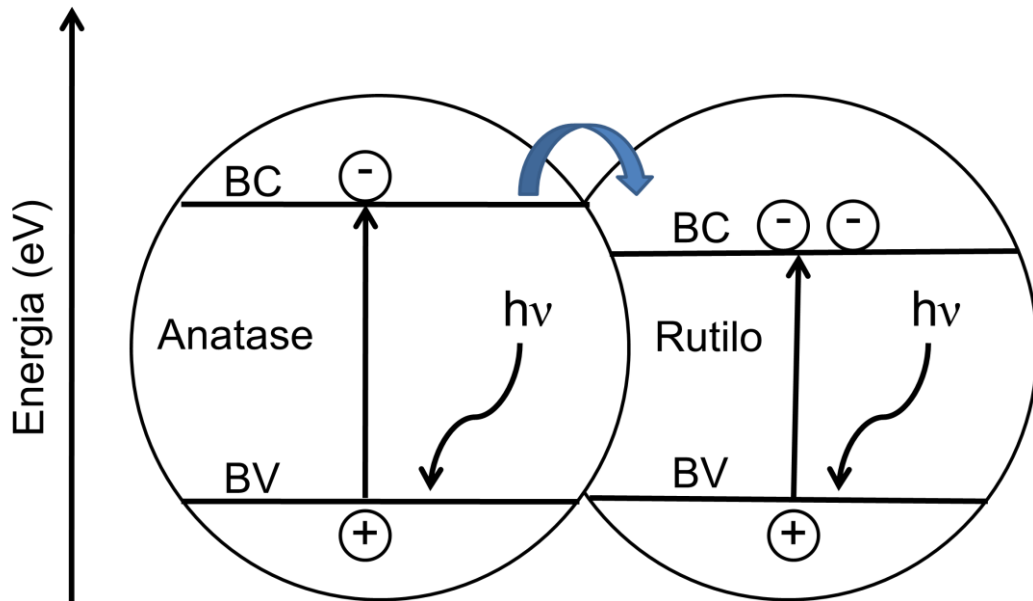


Esses dois centros eletroquímicos geram radicais hidroxila •OH e radicais íons superóxidos que participam das reações fotocatalíticas. O radical hidroxila •OH é gerado a partir da oxidação de moléculas do solvente (água) adsorvidas na superfície do catalisador provocada pelas lacunas deficientes em elétrons segundo a equação:



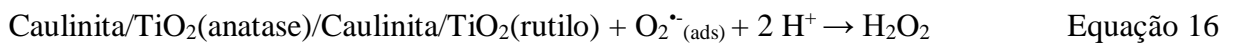
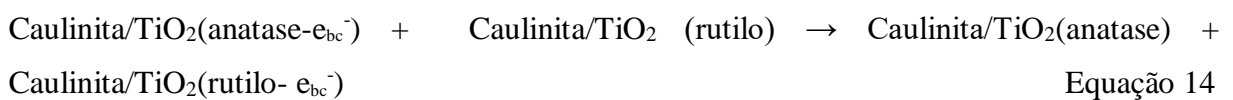
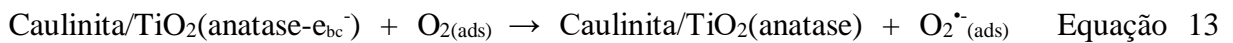
Como o compósito apresenta fase binária anatase e rutilo, pode ocorrer os processos de heteroconjugação, em que os elétrons da banda de condução da fase anatase são transferidos para a banda de condução da fase rutilo, conforme demonstra a Figura 24, diminuindo a recombinação do par e_{bc}⁻/h_{bv}⁺, e formar radicais ânions superóxidos a partir de moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do compósito (RAJESHWAR et al., 2008; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011).

Figura 24 - Esquema do mecanismo de heteroconjugação das fases de TiO₂ anatase e rutilo.



Fonte: Adaptado de Zhang, Gan e Zhang (2011)

As Equações (13 a 17) a seguir representam a formação dos radicais •OH a partir das fases mistas do TiO₂ anatase e rutilo:

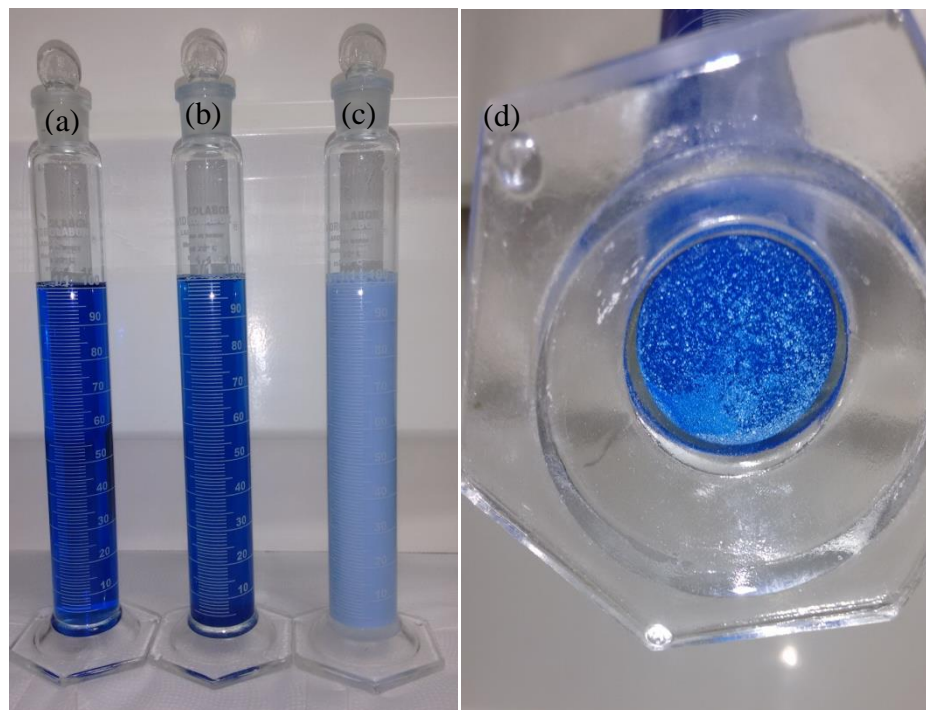


Essas espécies reativas adsorvidas nos sítios ativos do catalisador podem promover a quebra de ligações do corante ACB conduzindo à descoloração da solução e à formação de intermediários de menor peso molecular.

Em comparação com a amostra KBT-300, o dióxido de titânio comercial apresentou um elevado percentual de descoloração mesmo na menor concentração, já que a proporção em

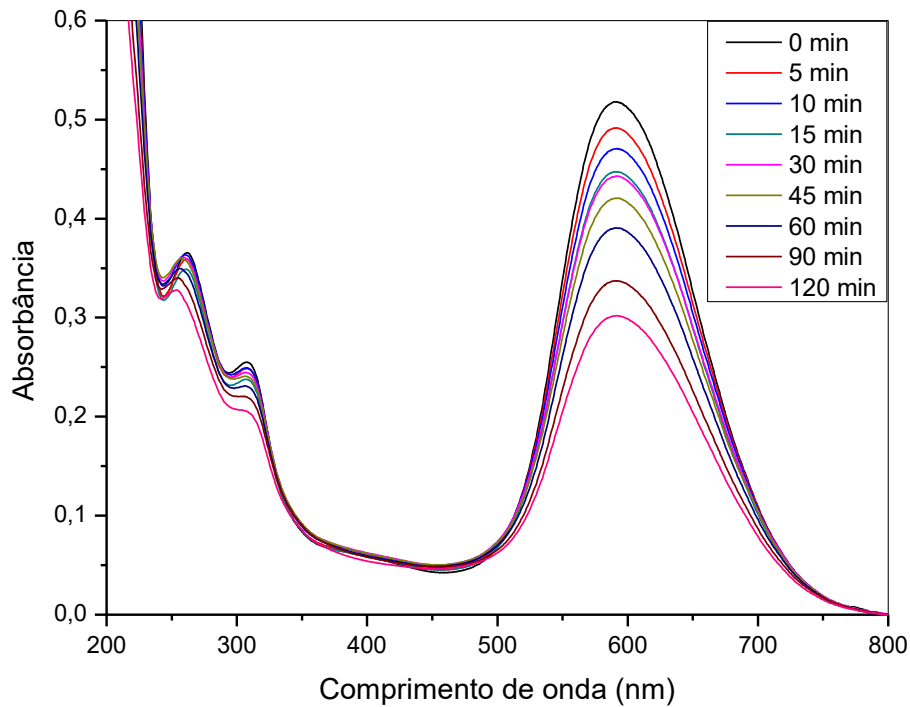
massa do fotocatalisador TiO_2 é significativamente maior. Uma desvantagem que deve ser citada em relação ao uso do TiO_2 comercial é dificuldade em reutilizá-lo, uma vez que sua recuperação por filtração e centrifugação é bastante demorada. A Figura 25 ilustra a mudança de coloração que a solução do corante ACB apresenta na presença do TiO_2 comercial em suspensão na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Esta evidência traduz a dificuldade em separar as partículas coloidais de TiO_2 da fase aquosa, a qual neste trabalho só foi possível utilizando filtração por membrana. Na presença do composto KBT-300 não há modificação da coloração, pois os óxidos estão incorporados na superfície da caulinita, podendo ser facilmente removidos por centrifugação e reutilizados em outros ciclos de fotocatalise.

Figura 25 - Ilustração da solução de ACB sem catalisador (a), com o composto KBT-300 (b), com TiO_2 comercial (c), composto KBT-300 decantado (d).



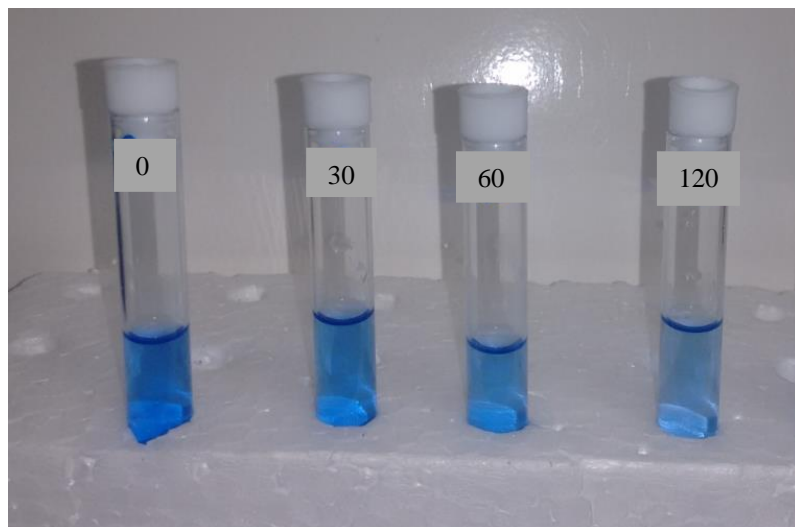
Os espectros de absorção característicos dos grupos cromóforos no $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ que representam a redução da concentração do corante ACB a partir da reação fotocatalítica com o composto KBT-300 estão contidos na Figura 26. O deslocamento das bandas originamente em 306 e 260 nm indicam a formação intermediários.

Figura 26 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do corante ACB 5×10^{-5} mol L⁻¹ com o compósito KBT-300 a 1,5 g L⁻¹ após 120 min de irradiação.



As imagens referentes à descoloração da solução do corante ACB contendo o compósito na concentração de 1,5 g L⁻¹ com o tempo de irradiação estão ilustradas na Figura 27, confirmando a redução na intensidade das bandas referentes aos grupos cromóforos em 586 nm.

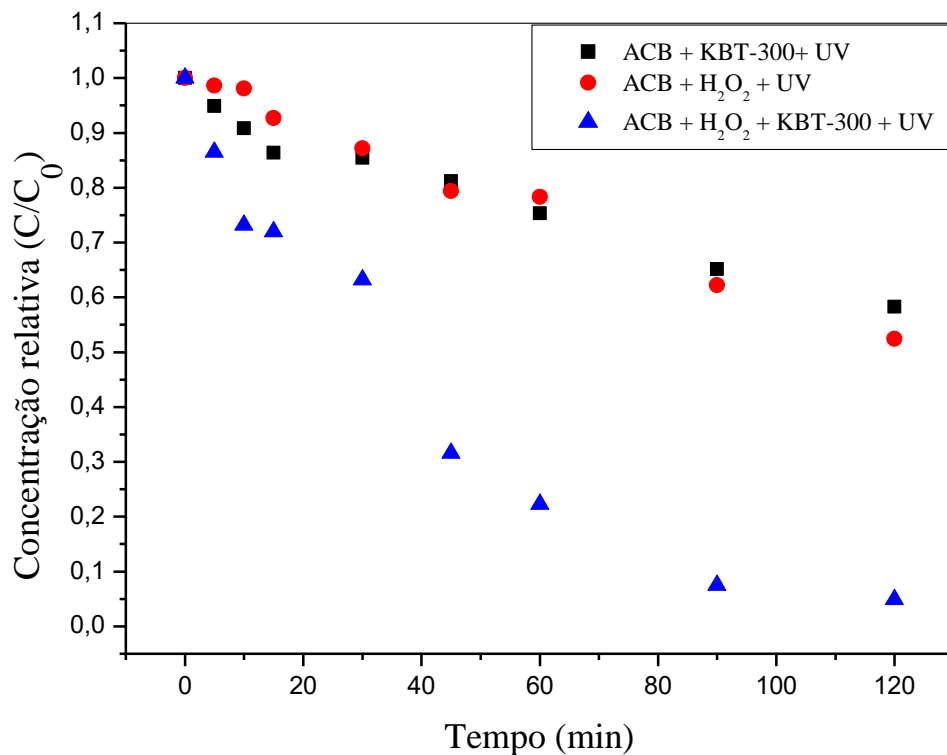
Figura 27 – Redução da intensidade de coloração da solução ACB na presença do compósito KBT-300 a 1,5 g L⁻¹.



5.6.2 Efeito da adição de H₂O₂

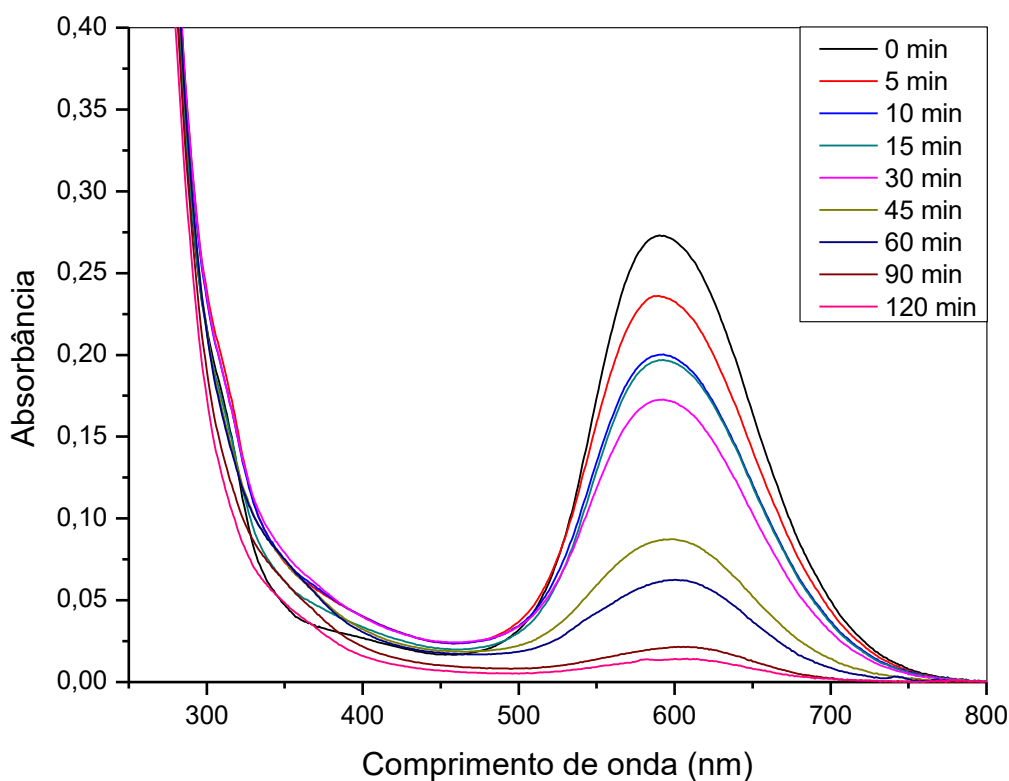
O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante bastante utilizado em processos fotocatalíticos para intensificar a degradação de poluentes orgânicos. A Figura 28 demonstra que a adição de H₂O₂ à solução do corante ACB contendo o compósito KBT-300 na concentração de 1,5 g L⁻¹ aumentou, consideravelmente, o percentual de descoloração para 97,31 %. Na ausência do compósito, reação fotoquímica, a descoloração foi de 48,09 %. A explicação para esses resultados está relacionada ao aumento da concentração de radicais hidroxila •OH adsorvidos na superfície do catalisador, gerados pela quebra da ligação HO-OH, sob radiação UV. Como a adsorção do corante ocorre espontaneamente por interação eletrostática dos grupos siloxano, silanol e aluminol da caulinita com os grupos carregados do corante, os radicais oxidantes presentes nos sítios ativos reagem com as moléculas de ACB resultando na descoloração (HADJLTAIEF et al., 2014).

Figura 28 - Redução da concentração relativa da solução ACB com adição de H₂O₂ na presença e na ausência do compósito KBT-300 a 1,5 g L⁻¹ após 120 min de irradiação.

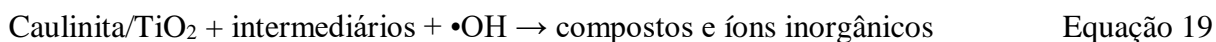
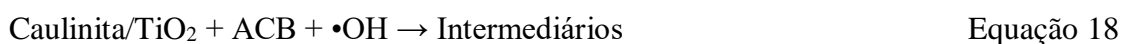


A Figura 29 apresenta o espectro de absorção da solução ACB na presença de peróxido e do compósito KBT-300 na concentração de 1,5 g L⁻¹.

Figura 29 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de H_2O_2 na presença da amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

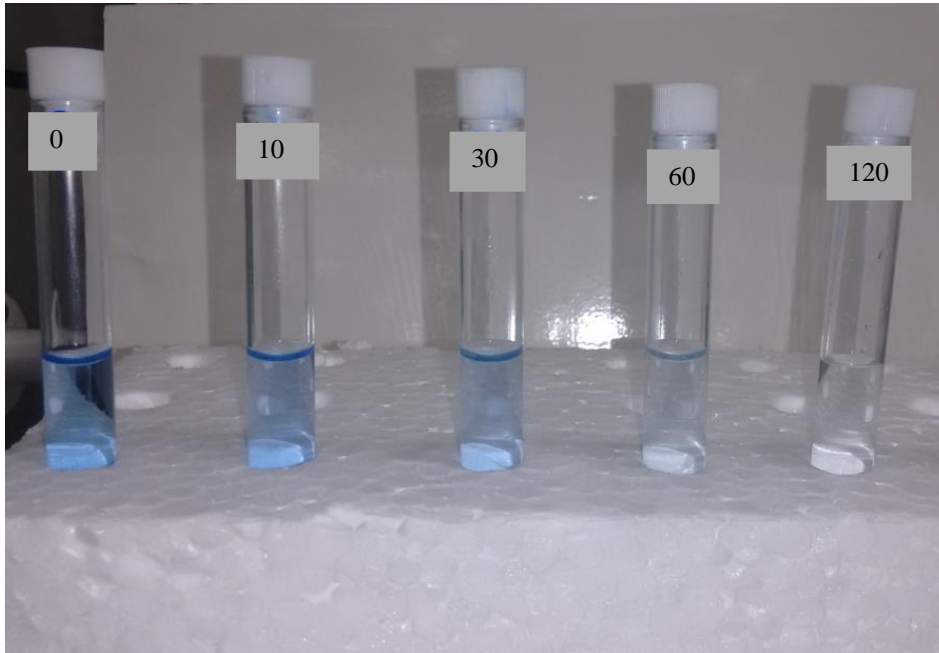


Além da redução da intensidade no máximo de absorção em 586 nm, as bandas relacionadas às transições características dos anéis aromáticos em 306 e 260 nm desaparecem, o que sugere a degradação das moléculas do corante pelos radicais hidroxila gerando intermediários não aromáticos e compostos inorgânicos segundo as Equações 18 e 19:



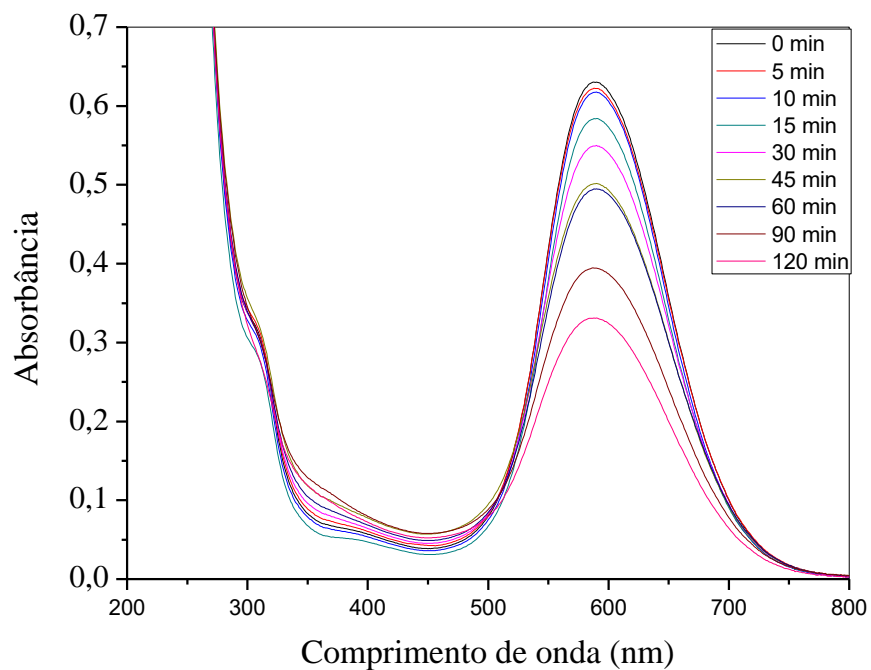
A Figura 30 ilustra, claramente, a redução da intensidade da cor da solução com o tempo de exposição à radiação UV, comprovando a diminuição da banda relacionada aos grupos cromóforos em 586 nm.

Figura 30 - Redução da intensidade de coloração da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o tempo de irradiação e com a adição de H_2O_2 na presença da amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$.



Para efeito de comparação, a Figura 31 apresenta o espectro de absorção da solução ACB após a adição de H_2O_2 e na ausência do composto KBT-300.

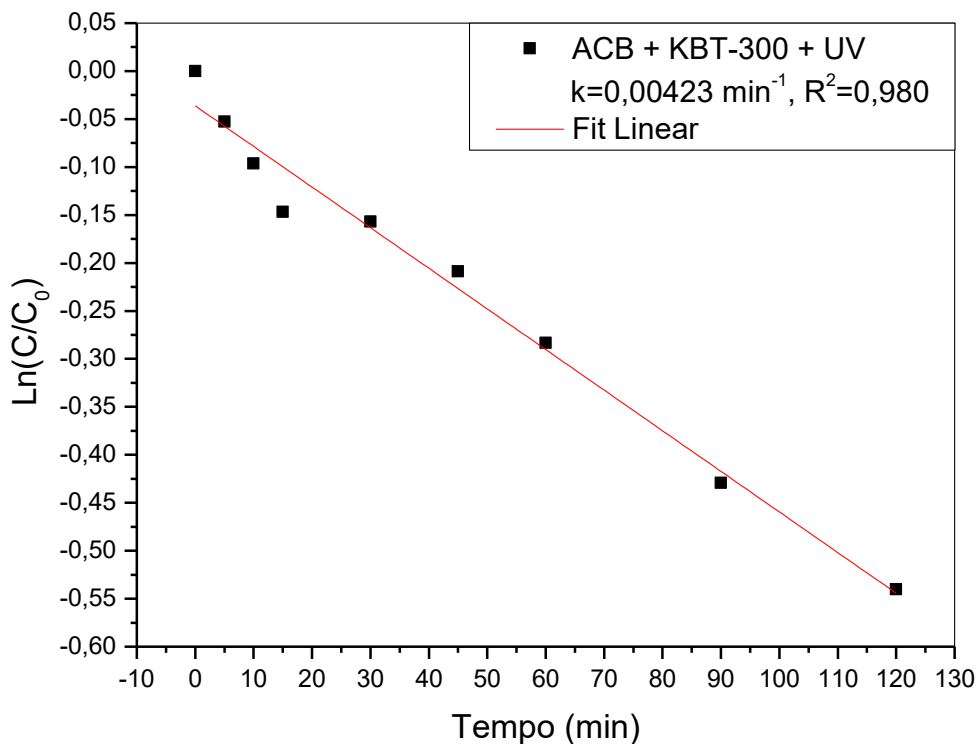
Figura 31 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de H_2O_2 na ausência da amostra KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$.



A presença do oxidante H_2O_2 em solução comprova a degradação do corante, uma vez que os máximos de absorção relacionados aos anéis aromáticos, não são observados. No entanto, a presença dos grupos auxocromos, que conferem a coloração característica do corante, ainda é evidenciada em 586 nm, o que reforça as propriedades catalíticas do compósito KBT-300.

As Figura 32 corresponde à correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa $\ln(C/C_0)$ contra o tempo de reação das soluções ACB contendo o compósito KBT-300 na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

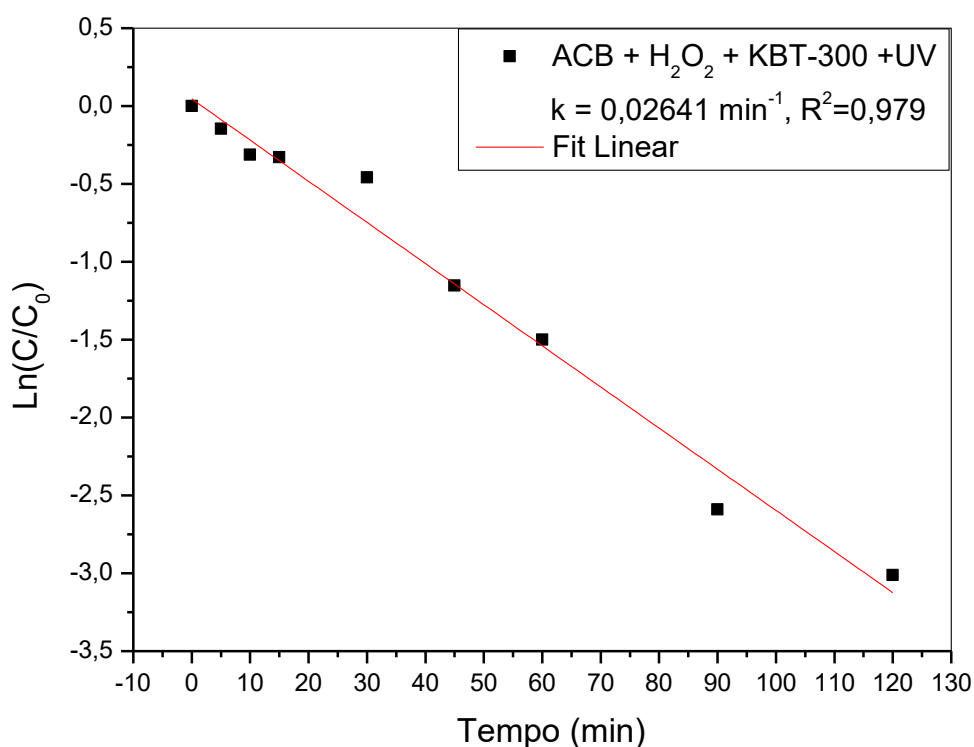
Figura 32 - Correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa da solução ACB ($\ln(C/C_0)$) contra o tempo de reação (até 120 min) com a amostra KBT-300 a $1,5 \text{ gL}^{-1}$ na ausência de H_2O_2 .



A cinética de fotodescoloração com o compósito KBT-300 obedece uma reação de pseudo-primeira ordem, uma vez que as moléculas de água, solvente da solução, participam das reações fotocatalíticas para formar radicais hidroxila. O valor estimado da constante de velocidade obtida a partir da regressão linear foi de $0,00423 \text{ min}^{-1}$ sem H_2O_2 .

Com o oxidante, Figura 33, a constante de velocidade aumentou mais de 6 vezes o que sugere a maior probabilidade de interação das moléculas do corante com os radicais hidroxila, devido ao aumento da concentração dessas espécies no meio reacional. Dessa forma, a cinética de descoloração é favorecida reduzindo a concentração do corante ACB na solução.

Figura 33 - Correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa da solução ACB ($\ln(C/C_0)$) contra o tempo de reação (até 120 min) com a amostra KBT-300 a $1,5 \text{ gL}^{-1}$ na presença do oxidante H_2O_2 .



5.6.3 Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio

Para efeito de comparação com os compósitos, a atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio calcinados nas mesmas temperaturas foi avaliada nas mesmas condições de reação. As Figuras 34, 35 e 36 representam os gráficos da redução da concentração relativa (C/C_0) do corante ACB em função do tempo, dos experimentos realizados com as amostras dos óxidos de titânio e do óxido de titânio comercial nas concentrações $0,4$, $1,0$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Os percentuais de descoloração estão resumidos na Tabela 6.

Figura 34- Redução da concentração relativa da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtida pela reação fotocatalítica na presença dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO_2 comercial na concentração de $0,4 \text{ g L}^{-1}$.

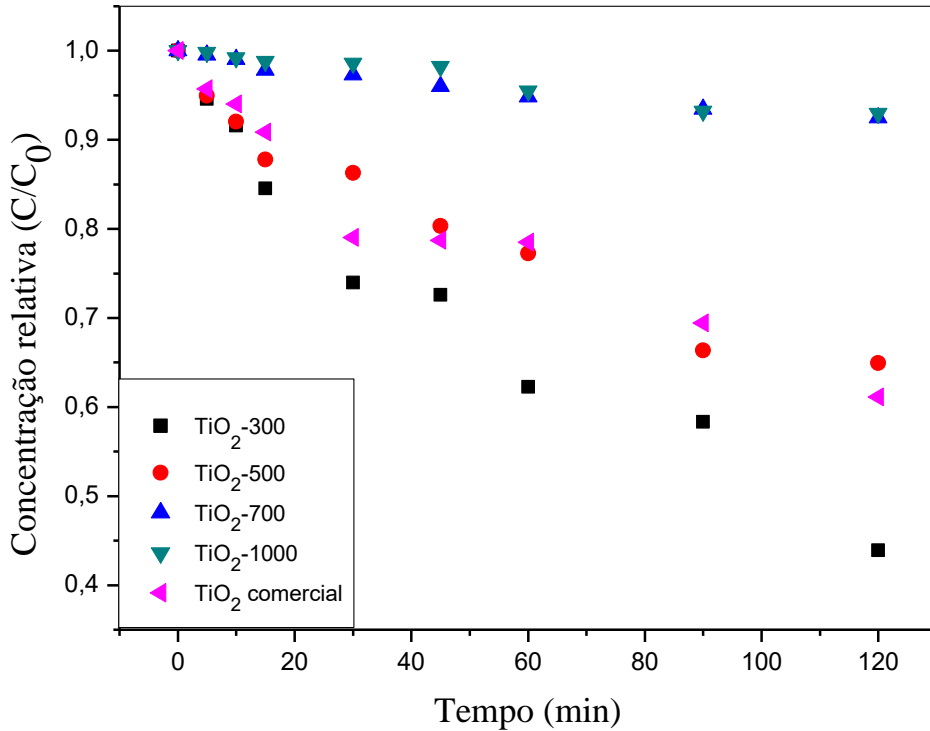


Figura 35 - Redução da concentração relativa da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtida pela reação fotocatalítica na presença dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO_2 comercial na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

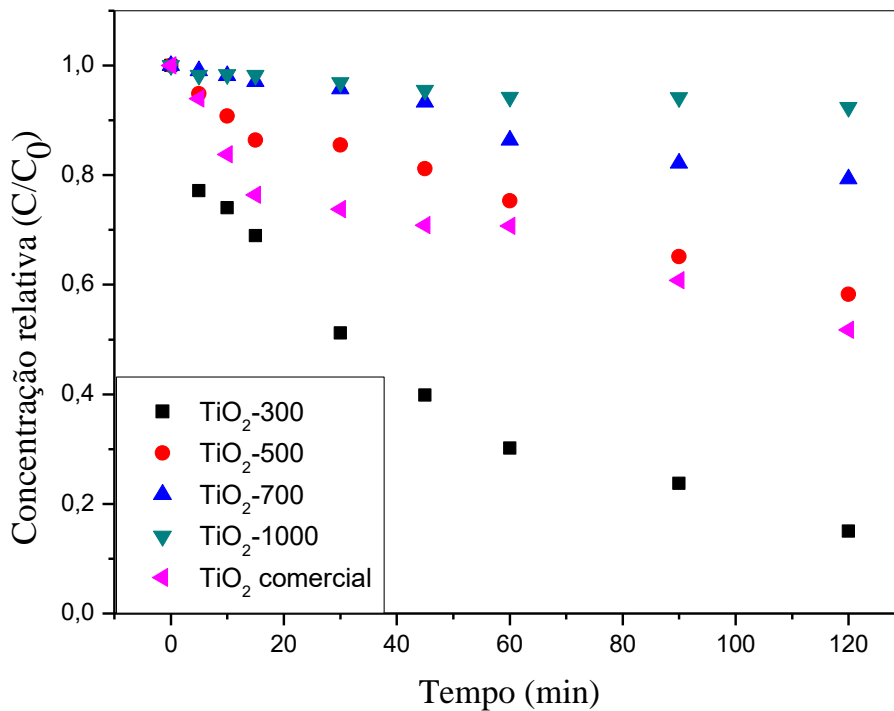


Figura 36 - Redução da concentração relativa da solução ACB 5×10^{-5} mol L⁻¹ obtida pela reação fotocatalítica na presença dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO₂ comercial na concentração de 1,5 g L⁻¹.

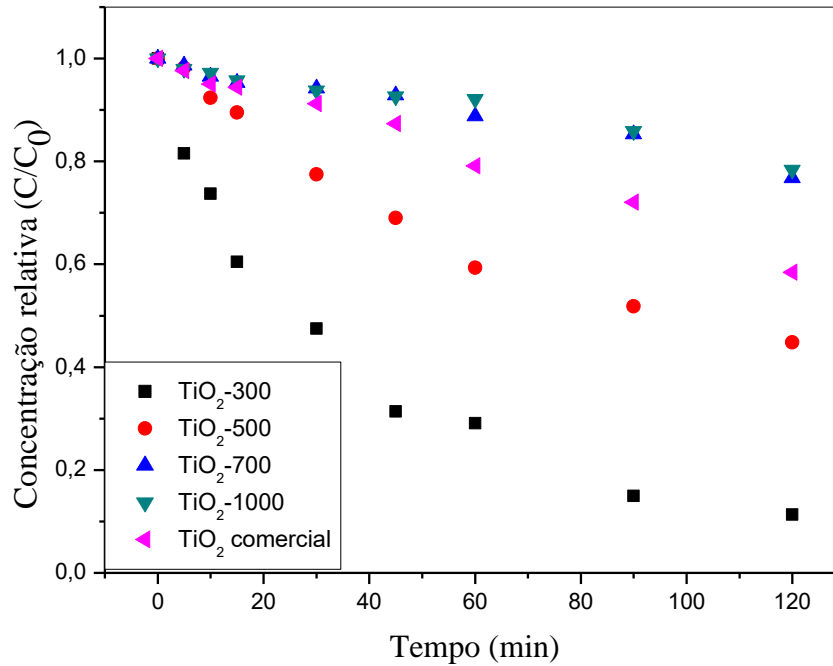


Tabela 6 - Influência da concentração dos óxidos de titânio calcinados em diferentes temperaturas e do TiO₂ comercial na descoloração da solução ACB 5×10^{-5} mol L⁻¹ em 120 min de irradiação.

Concentração g L ⁻¹	% Descoloração				
	TiO ₂ -300	TiO ₂ -500	TiO ₂ -700	TiO ₂ -1000	TiO ₂ comercial
0,4	56,73	35,37	7,54	7,08	39,14
1,0	86,55	42,20	20,76	7,65	48,60
1,5	90,65	55,79	23,43	21,80	41,78

Os resultados contidos na Tabela 6 demonstram que os óxidos apresentaram melhor desempenho de descoloração da solução do corante ACB em relação aos compostos e que o percentual de descoloração aumenta com o aumento da concentração dos óxidos em solução.

Os maiores valores dos gaps de energia, a maior cristalinidade das fases anatase e rutilo das amostras calcinadas até 700 °C, que intensifica o efeito sinérgico de transferência dos elétrons da banda de condução da fase anatase para a banda de condução da fase rutilo,

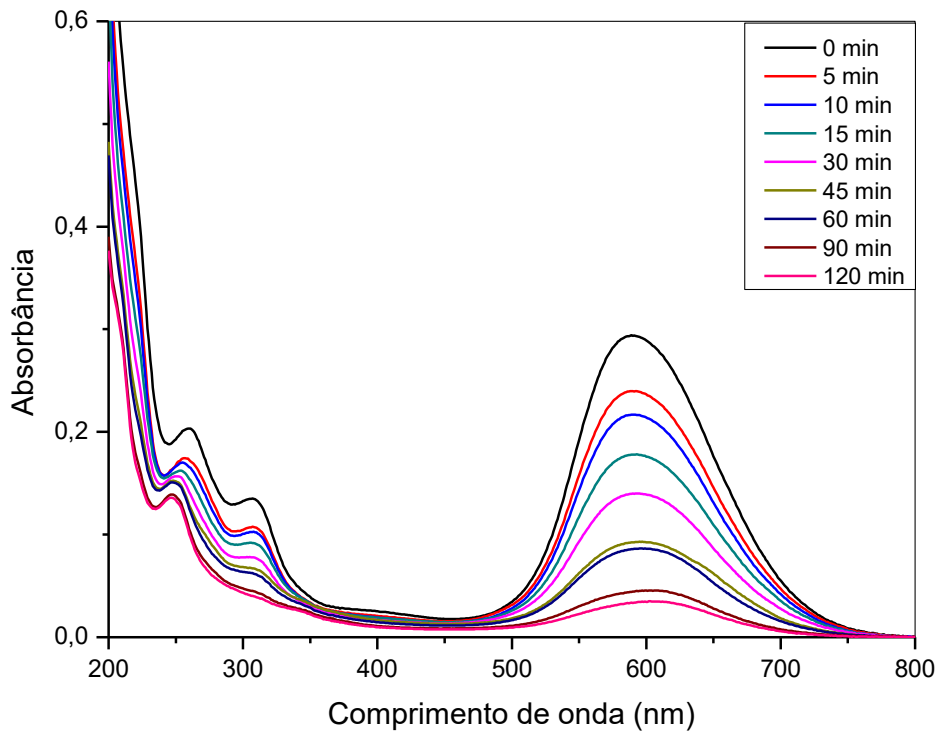
evitando a recombinação do par elétron-lacuna, além da quantidade significativamente maior de óxido de titânio em solução, podem explicar o melhor rendimento de reação.

A amostra TiO₂-300 a 1,5 g L⁻¹ apresentou um percentual de descoloração superior a 90 %, obtendo a melhor performance fotocatalítica, embora as fases anatase e rutilo tenham aparecido menos cristalinas no difratograma em relação as amostras TiO₂-500 e TiO₂-700, que apresentaram a mesma mistura de fases. No entanto, para o óxido calcinado a 300 °C a maior área superficial específica, o volume e o diâmetro médio de poro adequado contribuíram para a maior remoção do corante. Na concentração de 1,5 g L⁻¹ o percentual de descoloração em relação ao óxido de titânio comercial foi cerca de 2 vezes maior.

Com o aumento da temperatura de calcinação, o percentual de descoloração da solução diminuiu como consequência da redução da área superficial específica dos óxidos e do volume de poro, e do aumento do diâmetro médio de poro que diminui o tempo de permanência das moléculas de ACB no interior dos poros facilitando a sua dessorção. A 1000 °C, o efeito de sinergia das duas fases não existe, uma vez que o óxido apresenta exclusivamente a fase rutilo. Além disso, a área superficial é muito reduzida, o que explica o menor rendimento fotocatalítico.

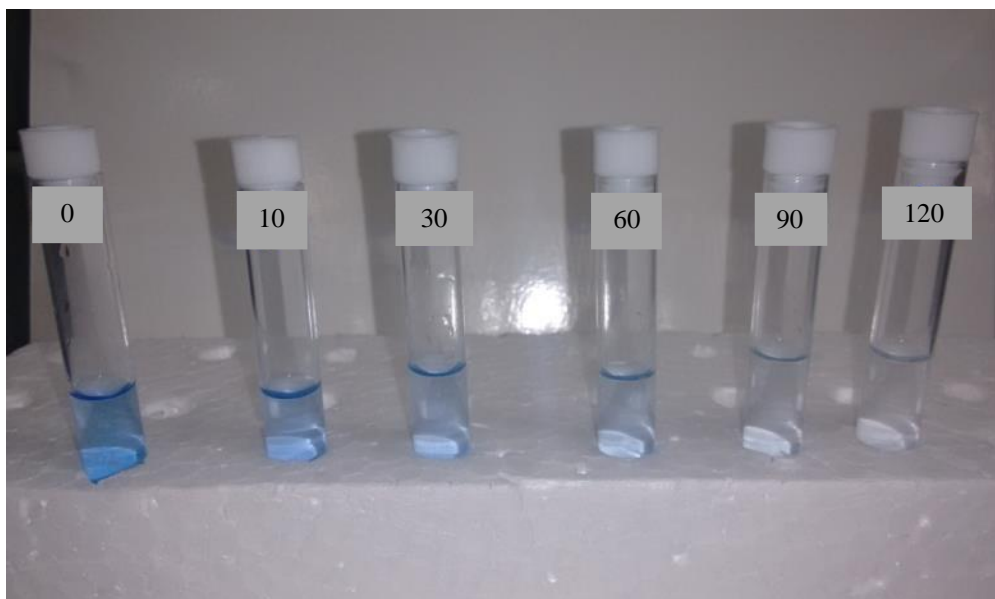
Os espectros de absorção, que representam a redução da concentração do corante ACB em solução provocada pela ação fotocatalítica da amostra TiO₂-300 na concentração 1,5 g L⁻¹, estão contidos na Figura 37. Uma outra evidencia importante é o deslocamento das bandas originalmente em 260 e 306 nm, o que demonstra a degradação das moléculas do corante formando espécies químicas intermediárias. Após 120 min a banda em 306 nm desapareceu, sugerindo a menor formação de intermediários com estruturas aromáticas.

Figura 37 - Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a amostra $\text{TiO}_2\text{-300}$ a $1,5 \text{ g L}^{-1}$.



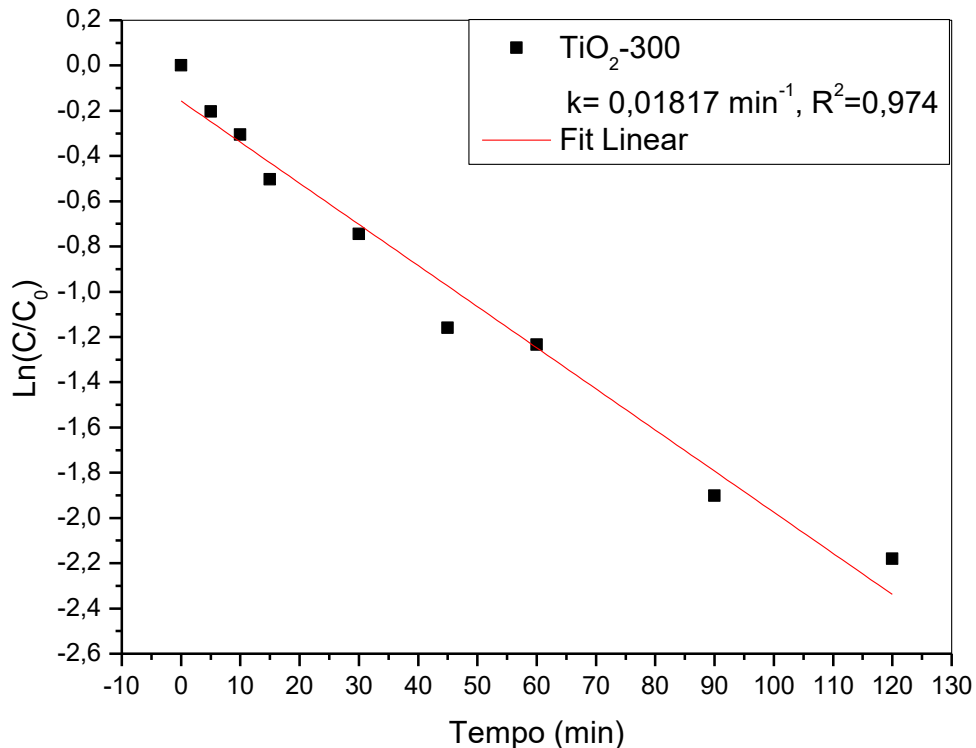
No decorrer do tempo máximo de exposição de 120 min é possível observar, a partir da Figura 38, a descoloração da solução o que comprova a redução da intensidade das bandas de absorção em 586 nm.

Figura 38 - Redução da intensidade de coloração da solução ACB $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o tempo de irradiação na presença da amostra $\text{TiO}_2\text{-300}$ a $1,5 \text{ g L}^{-1}$.



A correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa $\ln(C/C_0)$ contra o tempo de reação da solução ACB contendo a amostra TiO_2 -300 na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ está representada na Figura 39. A constante de velocidade para essa reação é significativamente superior à do compósito KBT-300 na mesma concentração. Algumas observações importantes devem ser levadas em consideração para o uso dos óxidos sintetizados. A primeira é que embora o desempenho fotocatalítico da amostra de óxido de titânio sintetizado tenha sido melhor em relação ao compósito e que estequiometria de reação tenha sido compatível com o valor calculado, o baixo rendimento da síntese limita sua utilização, uma vez que demanda uma grande quantidade de precursor. A segunda, corresponde à mesma dificuldade de separação apresentada pelo óxido de titânio comercial, além da perda de catalisador, e conseqüentemente, seu reuso torna-se inviável. Dessa forma, embora, cineticamente, o desempenho fotocatalítico dos óxidos tenha sido mais favorável, numa aplicação em grande escala, que demande maiores quantidades dos óxidos, o processo torna-se economicamente inviável.

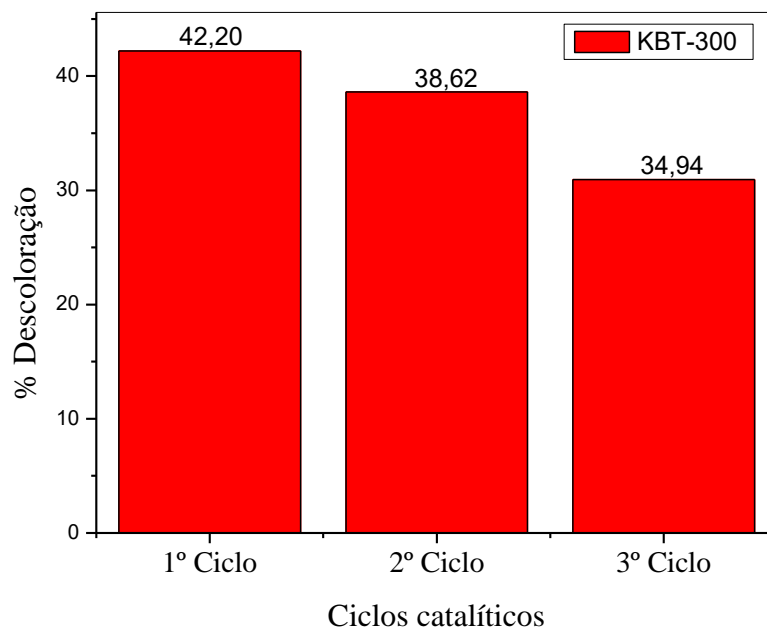
Figura 39 - Correlação linear entre o logaritmo da concentração relativa da solução ACB ($\ln(C/C_0)$) contra o tempo de reação (até 120 min) com a amostra TiO_2 -300 a $1,5 \text{ gL}^{-1}$.



5.6.4 Ciclos fotocatalíticos

O compósito KBT-300, que apresentou os melhores resultados de descoloração da solução ACB em relação aos demais compósitos, foi reutilizado em três ciclos consecutivos de fotocatalise, mantendo a relação massa/volume em $1,5 \text{ g L}^{-1}$. A Figura 40 demonstra que houve perda de eficiência catalítica de 8,5 e 17,2 % no segundo e terceiro ciclos, respectivamente, com o reuso do compósito. Tal evidência pode estar associada a perdas do TiO_2 incorporado na superfície do argilomineral por lixiviação durante o processo de lavagem para a remoção das moléculas de corante adsorvidas. Contudo, após o terceiro ciclo, o percentual de descoloração é superior ao observado pela caulinita purificada na mesma concentração, indicando a permanência do óxido de titânio aderido à superfície da argila. Esse resultado sustenta a ideia de utilização do compósito em relação aos óxidos de titânio sintetizados e ao comercial, uma vez que a oportunidade de reutilizá-lo torna o processo de remoção do poluente mais barato.

Figura 40 - Percentual de descoloração da solução ACB com o compósito KBT-300 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ em 120 min após 3 ciclos consecutivos de reação fotocatalítica.



6.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a mistura da suspensão de TiO_2 , obtida pela hidrólise do precursor tetraisopropóxido de titânio, com a caulinita natural purificada resultou na formação de compósitos com propriedades catalíticas.

Os resultados de DRX comprovaram a formação das fases mistas anatase e rutilo, que são mantidas e a cristalinidade intensificada com o aumento da temperatura de calcinação, devido à formação de metacaulinita, como resultado da desidroxilação a partir de 500 °C.

A partir dos resultados obtidos nos testes fotocatalíticos, os óxidos de titânio sintetizados apresentaram melhor desempenho na descoloração da solução do corante ACB do que os compósitos obtidos nas mesmas condições, o óxido de titânio comercial e a caulinita devido a maior quantidade de catalisador utilizada. O óxido TiO_2 -300, na maior concentração, descoloriu a solução em mais de 90 %. Nos compósitos, a atividade fotocatalítica está diretamente relacionada a presença dos grupos silanol e aluminol da caulinita, que possui excelente capacidade de adsorção.

Entre os compósitos elaborados, a amostra KBT-300 na concentração de 1,5 g L⁻¹ apresentou a melhor performance, devido a maior área superficial específica e porosidade conveniente, à presença dos grupos silanol e aluminol da caulinita, que se mantiveram até a temperatura de 500 °C, da distribuição homogênea das partículas de TiO_2 na superfície do argilomineral, da sinergia entre as fases amorfas de TiO_2 , anatase e rutilo, e valor de gap de energia apropriado.

A ação fotocatalítica e a cinética de reação do mesmo compósito são bastante intensificadas pela adição de H_2O_2 que, em conjunto, resultou no aumento significativo do percentual de descoloração da solução.

O reuso do compósito mostrou ser eficaz após o terceiro ciclo de fotocatalise, com razoável estabilidade. Dessa forma, este estudo demonstrou que o compósito KBT-300, sobretudo, na presença do agente oxidante mencionado, pode ser usado como alternativa para a descontaminação de poluentes orgânicos persistente em meio aquoso como o corante ACB.

REFERÊNCIAS

AGARTAN, L.; DERY, K.; PARK, J.; OZTURK, A. Effect of initial water content and calcination temperature on photocatalytic properties of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 4, p.12788-12797, 2015.

AKPAN, U. G., HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 520-529, 2009.

AMAYRI, S.; FRÖHLICH, D. R.; KAPLAN, U.; TRAUTMANN, N.; REICH, T. Distribution coefficients for the sorption of Th, U, Np, Pu, and Am on Opalinus Clay. **Radiochimica Acta**, v. 104, p. 33-40, 2016.

AMBREEN, S.; PANDEY, N. D.; MAYER, P.; PANDEY, A. Characterization and photocatalytic study of tantalum oxide nanoparticles prepared by the hydrolysis of tantalum oxo-ethoxide Ta₈(μ₃-O)₂(μ-O)₈(μ-OEt)₆(OEt)₁₄. **Beilstein journal of nanotechnology**, v.5, p. 1082–1090, 2014.

ANDREWS, A.; NSIAH-BAAFIA, E.; GAWUB, S. K. Y.; OLUBAMBI, P. A. Synthesis of high alumina refractories from lithomargic clay. **Ceramics International**, v. 40, p. 6071-6075, 2014.

ATITAR, M. F.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; BAHNEMANN, D.; AFANASEV, D.; EMELINE, A. V. Mesoporous TiO₂ nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 417–424, 2015.

BARBOSA, L. V.; MARCAL, L.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; GIL, A.; KORILI, S. A.; CIUFFI, K. J.; DE FARIA, E. H. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. **Catalysis Today**, v. 246, p. 133–142, 2015.

BELESSI, V.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOY, I.; KATSOULIDIS, A.; POMONIS, P.; PETRIDIS, D.; ALBANIS, T. Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 292-299, 2007.

BELLOU M. I.; SYNGOUNA, V. I.; TSELEPI, M. A.; KOKKINOS, P.; PAPPARODOPOULOS, S. C.; VANTARAKIS, A.; CHRYSIKOPOULOS, C. V. Interaction

of human adenoviruses and coliphages with kaolinite and bentonite. **Science of the Total Environment**, v. 517, p. 86–95, 2015.

BELTRAN, A.; GRACIA, L.; ANDRES, J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 23417-23423, 2006.

BELVISO, C.; GIANNOSSA, L. C.; HUERTAS, F. J.; LETTINO, A., MANGONE, A.; FIORE, S. Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, p. 35-47, 2015.

BEZRODNA, T.; PUCHKOVSKA, G.; V. SHYMANOVSKA, J.; RATAJCZAK, B. H. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface. **Journal of Molecular Structure**, v. 700, p. 175–181, 2004.

BRASIL. Contrato nº 48000.003155/2007-17: desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Relatório Técnico 39: Perfil do Caulim. **Ministério de Minas e Energia – MME: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM**, Brasília, ago. 2009, p. 50.

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.

CHAARI, I.; MOUSSI, B.; JAMOSSI, F. Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p.720-727, 2015.

CHEN, D.; DU, Y.; ZHU, H.; DENG, Y. Synthesis and characterization of a microfibrinous TiO₂–CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 285-291, 2014.

CHONG, M. N.; VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.; SAINT, C. Synthesis and characterisation of novel titânia impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 233–242, 2009.

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

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v.147 p. 55-72, 2015.

DINGLU, W.; WEN, J.; XIAOQIANG, L.; NIANXIANG, Q.; YING, X. Theoretical study about effects of H₂O and Na⁺ on adsorption of CO₂ on kaolinite surfaces. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 32, p. 118-126, 2016.

DJELLABI, R.; GHORAB, M. F.; CERRATO, G.; MORANDI, S.; GATTO S.; OLDANI, V.; DI MICHELE, A.; BIANCHI, C. L. Photoactive TiO₂-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 295, p. 57-63, 2014.

DVININOV, E.; POPOVICI, E.; PODE, R.; COCHECI, L.; BARVINSCHI, P.; NICA, V. Synthesis and characterization of TiO₂-pillared Romanian clay and their application for azoic dyes photodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1050-1056, 2009.

FAHMY, T. Y. A.; MOBARAK, F. Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 751-755, 2008.

FAN, Y.; ZHANG, S.; WANG, Q.; SHAH, S. P. The effects of nano-calcined kaolinite clay on cement mortar exposed to acid deposits. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 486-495, 2016.

FATIMAH, I.; SAHRONI, I.; PUTRA, H. P.; NUGRAHA, M. R.; HASANAH, U. A. Ceramic membrane based on TiO₂-modified kaolinite as a low cost material for water filtration. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 207-211, 2015.

FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 553-560, 2011.

FROST, R. L.; KRISTOF, J. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation. **Clay surfaces: fundamental and applications**, v. 1, p. 184-215, 2004.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29-36, 2015.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química. Nova**, v. 26, p. 30-35, 2003.

GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils - A myth revisited. **Geoderma**, v. 262, p. 213-226, 2016.

GIANNAKOUDAKIS, D. A.; KYZAS, G. Z.; AVRANAS, A.; LAZARIDIS, N. K. Multi-parametric adsorption effects of the reactive dye removal with commercial activated carbons. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 381-389, 2016.

GUPTA, V.; HAMPTON, M. A.; STOKES, J. R.; NGUYEN, A. V.; MILLER, J. D. Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, p. 95-103, 2011.

HADJLTAIEF, H. B.; DA COSTA, P.; BEAUNIER, P.; GÁLVEZ, M. E.; ZINA, M. B. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. **Applied Clay Science**, v. 912, p. 46-54, 2014.

HADJLTAIEF, H. B.; GALVEZ, M. E.; ZINA, M. B.; DA COSTA, P. TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 2, p. 1-9, 2014.

HADJLTAIEF, H. B.; GALVEZ, M. E.; ZINA, M. B.; DA COSTA, P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 25-33, 2015.

HAI, Y.; LI, X.; WU, H.; ZHAO, S.; DELIGEER, W.; ASUHA, S. Modification of acid-activated kaolinite with TiO₂ and its use for the removal of azo dyes. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 558-567, 2015.

HAJJAJI, W.; GANIYU, S. O.; TOBALDI, D. M.; ANDREJKOVIČOVÁ, S.; PULLAR, R. C.; ROCHA, F.; LABRINCHA, J. A. Natural Portuguese clayey materials and derived TiO₂-containing composites used for decolouring methylene blue (MB) and orange II (OII) solutions. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 91-98, 2014.

HAN, H.; BAI, R. Buoyant Photocatalyst with greatly enhanced visible-light activity prepared through a low temperature hydrothermal method. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p. 2891–2898, 2009.

HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. **Separation and Purification Technology**, v. 73, p.142–150, 2010.

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

HASSANI, A.; ALIDOKHT, L.; KHATAEE, A.R.; KARACA, S. Optimization of comparative removal of two structurally diferente basic dyes using coal as a low-cost and available adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1597-1607, 2014.

HE, J.; DING, W.; ZHANG, J.; LI, ANG.; ZHAO, WEI.; DAI, P. Logging identification and characteristic analysis of marine-continental transitional organic-rich shale in the Carboniferous-Permian strata, Bohai Bay Basin. **Marine and Petroleum Geology**, v. 70, p. 273-293, 2016.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v.53, p. 115-129, 1999.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. 109 fls. (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

HIZAL, J.; APAK, R. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 1-13, 2006.

HUERTAS, F. J.; CHOU, L.; WOLLAST, R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 417–431, 1998.

ISHIDA, K.; SAITO, T.; AOYAGI, N.; KIMURA, T.; NAGAISHI, R.; SHINYA, N. TANAKA, S. Surface speciation of Eu³⁺ adsorbed on kaolinite by time-resolved laser

fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 374, p. 258-266, 2012.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 73–80, 2001.

KAPLAN, R.; ERJAVEC, B.; DRAZIC, G.; GRDADOLNIK, J.; PINTAR, A. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 465–474, 2016.

KERTÈSZ, S.; CAKL, J.; JIRÁNCOVÁ, H. Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment. **Desalination**, v. 343, p. 106–112, 2014.

KOČÍ, K.; OBALOVÁ, L.; MATEJOVÁ, L.; PLACHÁ, D.; LACNÝ, Z.; JIRKOVSKÝ, J.; SOLCOVÁ, O. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 494-502, 2009.

KRÝSA, J.; WALDNER, G.; MESTÁNKOVÁ, H.; JIRKOVSKÝ, J.; GRABNER, G. Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer: roles of adsorption processes and mechanistic complexity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 290–301, 2006.

KUMAR, N.; ZHAO, C.; KLAASSEN, A.; VAN DEN ENDE, D.; MUGELE, F.; SIRETANU, I. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 175, p. 100–112, 2016.

KUTLÁKOVÁ, K. M.; TOKARSKÝ, J.; KOVAR, P.; VOJTESKOVA, S.; KOVAROVA, A.; SMETANAC, B.; KUKUTSCHOVA, J.; CAPKOVA, P.; MATEJKA, V. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 212–220, 2011.

LEONEL, E. C.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; DOS REIS, M. J.; CALEFI, P. S. Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite. **Cerâmica**, v. 60, p. 267-272, 2014.

LI, C.; WANG, J.; GUO, H.; DING, S. Low temperature synthesis of polyaniline–crystalline TiO₂–halloysite composite nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 458, p. 1-13, 2015.

LI, G.; GRAY, K. A. The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials. **Chemical Physics**, v. 339, p.173-187, 2007.

LI, G.; GUO, S.; HU, J. The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 1286, p. 191-197, 2016.

LIANG, C. Z.; SUN S. P.; LI, F. Y.; ONG, Y. K.; CHUNG, T. S. Treatment of highly concentrated waste water containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 306-315, 2014.

LIU, G.; SUN, C.; YANG, H. G.; SMITH, S. C.; WANG, L.; LU, G. Q.; CHENG, H. M. Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 46, p. 755-757, 2010.

LIU, J.; GAIKWAD, R.; HANDE, A.; DAS, S.; THUNDAT, T. Mapping and Quantifying Surface Charges on Clay Nanoparticles. **Langmuir**, v. 31, p. 10469-10475, 2016.

LIU, J.; LIN, C. L.; MILLER, J. D. Simulation of cluster formation from kaolinite suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 38-47, 2015.

LIU, M.; PIAO, L.; ZHAO, L.; JU, S.; YAN, Z.; HE, T.; ZHOUA, C.; WANG, W. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, p.1664-1666, 2010.

LÜ, X.; LI, D.; HUANG, Y.; ZHANG, Y. Application of a modified Coomassie brilliant blue protein assay in the study of protein adsorption on carbon thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 201 p. 6843–6846, 2007.

LU, Z.; REN, M.; YIN, H.; WANG, A.; GE, C.; ZHANG, Y.; YU, L.; JIANG, T. Preparation of nanosized anatase TiO₂-coated kaolin composites and their pigmentary properties. **Powder Technology**, v. 196, p. 122-125, 2009.

METELKA, V.; BARATOUX, L.; JESSELL, M. W.; NABA, S. Visible and infrared properties of unaltered to weathered rocks from Precambrian granite-greenstone terrains of the West African Craton. **Journal of African Earth Sciences**, v.112, p. 570-585, 2015.

MING, H. Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration – a DRIFT spectroscopic study. **Clay Minerals**, v. 39, p. 349-362, 2004.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; MOURA, L. G.; MOUNTEER, A. H.; ALMEIDA, M. F. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225-235, 2015.

MUTHUVEL, I.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Solar active fire clay based hetero-Fenton catalyst over a wide pH range for degradation of Acid Violet 7. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 529-535, 2012.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015.

NILCHI, A.; JANITABAR-DARZI, S.; MAHJOUR, A.R.; RASOULI-GARMARODI, S. New TiO₂/SiO₂ nanocomposites-phase transformations and photocatalytic studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 36, p. 25-30, 2010.

PAZOS, M.; CAMESELLE, C.; SANROMÁN, M. A. Remediation of dye-dolluted kaolinite by combination of electrokinetic remediation and electrochemical treatment. **Environmental Engineering Science**, v. 25, p. 419- 428, 2008.

PEACOCK, C. L.; SHERMAN, D. M. Surface complexation model for multisite adsorption of copper(II) onto kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 69, p. 3733-3745, 2004.

PENG, T.; ZHAO, D.; DAI, K.; SHI, W.; HIRAO, A. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 4947-4952, 2005.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S. Electrokinetic removal of 2,6-dichlorophenol and diuron from kaolinite and humic acid-clay system. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p. 505-512, 2007.

RAGHAVAN, P.; CHANDRASEKHAR, S.; VOGT, V.; GOCK, E.; SURESH, N. Additional investigations on the separation of titaniferous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation - Part I. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 33-42, 2007.

RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p.171-192, 2008.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S.; ALHADRAMI, S. N. Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H₂O₂. **Dyes and Pigments**, v.66, p. 197-200, 2005.

SAHEL, K.; BOUHENT, BELKHADEM, M.; FERCHICHI, F. M.; DAPPOZZE, F.; GUILLARD, C.; FIGUERAS, F. Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. **Applied Clay Science**, v.95 p. 205-210, 2014.

SAI, T. H.; DAI, S.; JIN, B.; BIGGS, M.; CHONG, M. N. Hybridising nitrogen doped titania with kaolinite: A feasible catalyst for a semi-continuous photo-degradation reactor system. **Chemical Engineering Journal**, v. 279 p. 939-947, 2015.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANSIVIERO, M. T. C.; DE FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, v. 38, p. 55-59, 2015.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 283-291, 2007.

SARKAR, S.; DATTA, S. C.; BISWAS, D. R. Effect of Fertilizer Loaded Nanoclay/Superabsorbent Polymer Composites on Nitrogen and Phosphorus Release in Soil. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences**, v. 85, p. 415-421, 2015.

SCHLESINGER, M.; WEBER, M.; SCHULZE, S.; HIETSCHOLD, M.; MEHRING, M. Metastable β -Bi₂O₃ nanoparticles with potential for photocatalytic water purification using visible light irradiation. **Chemistry Open**, v.2, p.146-155, 2013.

SHAO, G. N.; ENGOLE, M.; IMRAN, S. M.; JEON, S. J.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: Effect of the preparation method and their photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 98-107, 2015.

SHAO, G. N.; ENGOLE, M.; IMRAN, S. M.; JEON, S. J.; KIM, H. T.; ABBAS, N.; HAIDER, M. S.; KANG, S. J. 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.

SHAO, G. S.; WANG, F. Y.; REN, T. Z.; LIU, Y. P.; YUAN, Z. Y. H. Hierarchical mesoporous phosphorus and nitrogen doped titania materials: Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, p. 61-67, 2009.

SHAOMIN, L.; WENQI, G.; CHUNHUA, B.; YI, Q.; YONGQIN, G.; BIHUA, X.; CHENG, W. Preparation of TiO₂/kaolinite nanocomposite and Its photocatalytic activity. **Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science**, v. 21, p.12-15, 2006.

SHI, W.; YANG, W.; LI, Q.; GAO, S.; SHANG, P.; SHANG, J. K. The synthesis of nitrogen/sulfur co-doped TiO₂ nanocrystals with a high specific surface area and a high percentage of {001} facets and their enhanced visible-light photocatalytic performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 1-9, 2012.

SHI-QIAN, L.; PEI-JIANG, Z.; WAN-SHUN, Z.; SHENG, C.; HONG, P. Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 227-234, 2012.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 178-195, 2013.

SOLANO, A. M. S.; MARTÍNEZ-HUITLEA, C. A.; GARCIA-SEGURA, S.; EL-GHENYMY, A.; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye. **Electrochimica Acta**, v. 1, p. 1-11, 2015.

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

STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, F.; RIVAGLI, E.; PRETALI, L.; MALAVASI, L.; PROFUMO, A.; FASANI, E.; ALBINI, A. Sunlight photodegradation of marbofloxacin

and enrofloxacin adsorbed on clay minerals. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 299, p. 103-109, 2015.

SU, R.; BECHSTEIN, R.; SØ, L.; VANG, R. T.; SILLASSEN, M.; ESBJØRNSSON, B.; PALMQVIST, A.; BESENBACHER, F. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 24287-24292, 2011.

TÁBOROSIA, A.; SZILÁGYI, R. Behaviour of the surface hydroxide groups of exfoliated kaolinite in the gas phase and during water adsorption. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 2523-2535, 2016.

The World's Worst Pollution Problems: Assessing Health Risks at Hazardous Waste Sites. Disponível em: < <http://www.worstpolluted.org/files/FileUpload/files/2012%20WorstPolluted.pdf>>. Acesso em 28 fev. 2016.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 468-476, 2014.

TOKARCIKOVÁ, M.; TOKARSKY, J.; CABANOVÁ, K.; MATEJKA, V.; KUTLÁKOVÁ, K. M.; SEIDLEROVÁ, J. The stability of photoactive kaolinite/TiO₂ composite. **Composites: Part B**, v. 67, p. 262-269, 2014.

TOKARSKÝ, J.; ČAPKOVÁ, P.; BURDA, J.V. Structure and stability of kaolinite/TiO₂ nanocomposite: DFT and MM computations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 18, p. 2689-2698, 2012.

TONG, T.; ZHANG, J.; TIAN, B.; CHEN, F.; HE, D. Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment. **Materials Letters**, v. 62, p. 2970-2972, 2008.

TURGAY, O.; ERSOZ, G.; ATALAY, S.; FORSS, J.; WELANDER, U. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 26-33, 2011.

VAN DER MAREL, H.W.; BEUTELSPACHER, H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. **Clay Minerals**, v. 12, p. 279-280, 1977.

VIMONSES, V.; CHONG, M. N.; JIN, B. Evaluation of the physical properties and photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 201-209, 2010.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 465-472, 2009.

VOLZONE, C.; ORTIGA, J. SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2590-2595, 2011.

WANG, C.; SHI, H.; ZHANG, P.; LI, Y. Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 646-649, 2011.

WANG, H.; DONG, Y.; ZHU, M.; LI, X.; KELLER, A.A.; WANG, T.; LI, F. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments. **Water Research**, v. 80, p. 130-138, 2015.

WANG, Z.; LIU, X.; WANG, Y.; LIU, L.; WANG, H.; DENG, S.; SUN, Y. Studies on the co-pyrolysis characteristics of oil shale and spent oil shale. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p. 1707-1714, 2016.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ Nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 2049-2070, 2015.

WHITE, C. E.; PROVIS, J. L.; RILEY, D. P.; KEARLEY, G. J.; DEVENTER, J. S. J. V. What is the structure of kaolinite? Reconciling theory and experiment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p.6756- 6765, 2009.

WU, H.; CHEN, W.; RONG, X.; CAI, P.; DAI, K.; HUANG, Q. Adhesion of *Pseudomonas putida* onto kaolinite at different growth phases. **Chemical Geology**, v. 390, p.1-8, 2014.

XU, H.; ZHANG, L. Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO₂ nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 1785-1790, 2009.

XU, H.; ZHANG, L.; Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO₂ nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 1785-1790, 2009.

XU, X.; LAO, X.; WU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; LI, K. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 76-86, 2015.

YOU, Y. F.; XU, C. H.; XU, S. S.; CAO, S.; WANG, J. P.; HUANG, Y. B.; SHI, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, p.8659-8666, 2014.

ZHANG, G.; QIN, X. Efficient photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by the TiO₂/tourmaline composites. **Materials Research Bulletin**, v.48, p. 3743-3749, 2013.

ZHANG, X.; HONG, H.; GUAN, Z. L.; JUNFANG, L. S. Removal of azobenzene from water by kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 1064-1069, 2009.

ZHANG, Y.; GAN, H.; ZHANG, G. A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 936-943, 2011.

ZHAO, Y.; GU, X.; LI, S.; HAN, R.; WANG, G. Insights into tetracycline adsorption onto kaolinite and montmorillonite: experiments and modeling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 17031-17040, 2015.

ZHENG, P.; DUA, Y.; CHANG, P. R.; XIAOFEI, M. Amylose–halloysite–TiO₂ composites: Preparation, characterization and photodegradation. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 256-261, 2015.