



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE TiO₂ SUPORTADO EM
SEPIOLITA PELO MÉTODO SOL-GEL

Wemerson Vieira de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina - Piauí

2017

WEMERSON VIEIRA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE TiO₂ SUPORTADO EM
SEPIOLITA PELO MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADORA: Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima

COORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina-Piauí

2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

O48s Oliveira, Wemerson Vieira de.
Síntese, caracterização e aplicação de TiO₂ suportado em sepiolita pelo método Sol-Gel [manuscrito] / Wemerson Vieira de Oliveira. -- 2017.
95 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Teresina, 2017.

“Orientação: Prof^a. Dr^a. Josy Anteveli Osajima.”

“Coorientação: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.”

1. Fotocatálise. 2. Dióxido de Titânio. 3. Argilomineral. 4. Água - Descontaminação. I. Título.

CDD 628.166

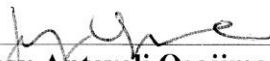
WEMERSON VIEIRA DE OLIVEIRA

“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE TIO₂ SUPORTADO EM SEPIOLITA PELO MÉTODO SOL-GEL”


Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 23/02/2017

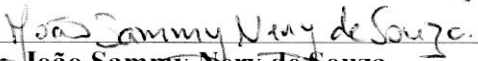
Banca Examinadora:



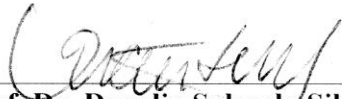
Prof. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



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



Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Draulio Sales da Silva
Universidade Estadual Vale do Acaraú
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

In memória a Joara Gomes Leal, grande amiga falecida ainda no Ensino Médio em 2007.

Sinceramente eu tenho saudades!

AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço ao Deus criador da vida pela força e generosidade concedida para vencer os obstáculos nessa trajetória;
- ✓ À minha orientadora, Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima, por sua dedicação, competência, paciência, confiança, amizade e orientação no decorrer deste trabalho;
- ✓ Ao coorientador, Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho, que sempre tem buscado o melhor para o desenvolvimento das atividades dos mestrandos;
- ✓ Ao prof. Dr. João Sammy Nery de Sousa e a Profa Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos pela contribuição e participação na banca de qualificação;
- ✓ Aos demais professores do Programa;
- ✓ Aos técnicos do LIMAV pela colaboração;
- ✓ Aos funcionários do LIMAV: Kelson, Kilson e Raimundo pela colaboração nas atividades relativas ao programa de Mestrado em Ciências dos Materiais;
- ✓ Aos meus colegas da turma de Mestrado: Alan Íkaro, Suziete, Priscila, Raquel, Ângela, Ernane e Idglan pela amizade e colaborações;
- ✓ As colegas de Laboratório Fran, Raquel, Layane e Fabrícia pelo apoio;
- ✓ Aos meus familiares, especialmente à minha mãe Sandra Mota Vieira de Oliveira, meu pai José Benedito de Oliveira e meus irmãos Layara e Alexandre;
- ✓ Aos meus alunos amigos Sanny Pinheiro, Jonas Viegas e Emerson Júnior;
- ✓ Aos meus amigos Ronildo Costa, Rudson Nascimento, Ana Catarine e Antônia Lima;
- ✓ Aos amigos Pibidianos Marcos Araújo, Elane Manuele, Lina Maria, Valéria Denise, Fernanda Cristina, Carla Martins, Jadielson, Clebert Cunha, Charles Rodrigues, Luciano Soares e Lina Maria;
- ✓ À Keila, Raimunda e Luana Nascimento, pessoas que estarão sempre em minha memória.

- ✓ À Ivoneide, Alda e seu Manoel, companheiros de profissão durante o período de trabalho na ACEP.
- ✓ As minhas professoras de Graduação Tecla Dias Torres e Ana Lúcia Nunes Falcão de Oliveira, pelo apoio durante a Graduação em Química.
- ✓ Aos colegas de profissão da Escola Cidadão Cidadã.
- ✓ À Valdelice, Valdênia e a todos que foram colegas de turma de Licenciatura em Química da UFPI turma 2009.2.
- ✓ Ao CNPq, CAPES e à Universidade Federal do Piauí;
- ✓ A todos que direta ou indiretamente participaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Obrigado!

Se não houver frutos, valeu a beleza das flores;

Se não houver flores, valeu a sombra das folhas;

Se não houver folhas, valeu a intenção da semente.

Henfil

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
INTRODUÇÃO.....	1
REFERÊNCIAS.....	3
1 CAPÍTULO 1: USO DA SEPIOLITA PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA: UMA REVISÃO.....	5
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. MÉTODO.....	11
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
3.1 ANÁLISE DOS ARTIGOS	12
3.2 ANÁLISE DAS PATENTES	19
4. CONCLUSÃO	26
5. REFERÊNCIAS.....	27

CAPÍTULO 2: FOTODEGRADAÇÃO DA EOSINA AMARELA UTILIZANDO TiO ₂ SUPPORTADO EM SEPIOLITA PELO MÉTODO SOL-GEL	32
RESUMO	34
ABSTRACT.....	35
1. INTRODUÇÃO.....	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1 MATERIAIS E REAGENTES	40
2.2 TRATAMENTO DA ARGILA	40
2.3 INCORPORAÇÃO DO TiO ₂ À ARGILA	41
2.4 CARACTERIZAÇÕES	42
2.4.1 Difração de raios X (DRX)	42
2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	42
2.4.3 Análise termogravimétrica (TG)	42
2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	42
2.4.5 Espectrofotometria UV-vis	43
2.5 TESTES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE	43
2.5.1 Sistema de radiação.....	43
2.5.2 Fotólise da eosina amarela	44
2.5.2 Fotocatálise heterogênea da eosina amarela	44

2.5.2 Teste de degradação da eosina com sepiolita pura	46
2.5.2 Efeito do pH.....	46
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E COMPÓSITO SINTETIZADO	47
3.1.1 Análise da difração de raios X (DRX) para a sepiolita e Sep-TiO ₂	47
3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	48
3.1.3 Análise termogravimétrica para a sepiolita e para o compósito Sep-TiO ₂	51
3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a sepiolita e Sep-TiO ₂	54
3.2 TESTES DE DEGRAÇÃO DO CORANTE	58
3.2.1 Fotólise e fotocátalise da eosina amarela e teste de degradação com sepiolita pura.	58
3.2.2 Efeito do pH.....	65
4. CONCLUSÃO	68
5. REFERÊNCIAS	69
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
ANEXOS.....	76
ANEXO A.....	77

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 (ARTIGO I)

Figura 1 – Estrutura da célula unitária da sepiolita.....	9
Figura 2 – Percentual de artigos publicados por área de pesquisa.....	13
Figura 3 – Quantidade de artigos publicados por países nos últimos vinte anos.....	14
Figura 4 – Quantidade de artigos publicados por anos.....	14
Figura 5 – Distribuição dos artigos conforme substrato utilizado para a atividade fotocatalítica.....	16
Figura 6 – Evolução anual das patentes.....	21
Figura 7 – Percentual de patentes por países.....	21
Figura 8 – Classificação internacional das patentes.....	22

CAPÍTULO 2 (ARTIGO II)

Figura 1 – Fórmula estrutural da eosina amarela.....	39
Figura 2 – Procedimento experimental da síntese do composto Sep-TiO ₂	41
Figura 3 – Esquema experimental da câmara de radiação. I-Lâmpada de mercúrio sem bulbo (125 W), II- reator fotoquímico, III - agitador magnético (700 rpm), IV - plataforma elevatória, V - banho termostático (25 °C).....	43
Figura 4 – Difractogramas da sepiolita (a) e do composto Sep-TiO ₂ (b).....	48
Figura 5 – Espectro de infravermelho para a Sepiolita (a) e para o composto Sep-TiO ₂ (b).....	50
Figura 6 – Curva termogravimétrica de decomposição da sepiolita.....	52
Figura 7 – Resumo das reações que ocorrem durante o aquecimento da sepiolita.....	52
Figura 8 – Curva termogravimétrica de decomposição do composto Sep-TiO ₂	53

Figura 9 – Fotografia obtida por MEV para amostra de TiO ₂	54
Figura 10 – Fotografia obtida por MEV para amostra de sepiolita.....	55
Figura 11 – Fotografia obtida por MEV para o compósito Sep-TiO ₂	55
Figura 12 – Representação esquemática da formação do TiO ₂ na superfície da sepiolita.....	56
Figura 13 – Superfície da sepiolita pura. (A) MEV da superfície e (B) espectro de EDS para a área analisada.....	57
Figura 14 – Superfície do compósito Sep-TiO ₂ . (A) MEV da superfície e (B) espectro de EDS para a área analisada.....	57
Figura 15 – Espectros de absorção de EA para fotólise após irradiação UV de 0 a 150 minutos.....	58
Figura 16 – Espectros de absorção de EA para fotocatalise após radiação UV de 0 a 150 minutos. (A) 0,5 g.L ⁻¹ , (B) 1,0 g.L ⁻¹ e (C) 1,5 g.L ⁻¹ de fotocatalisador.....	59
Figura 17 – Comparação da fotólise e fotocatalise com Sep-TiO ₂ em três diferentes concentrações na degradação da eosina amarela.....	60
Figura 18 – Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO ₂	61
Figura 19 – Taxas de degradação do corante EA em intervalos de tempo de 0 a 150 minutos.....	63
Figura 20 – Taxa de degradação versus tempo de irradiação para fotólise, fotocatalise com sepiolita (1,0 g.L ⁻¹) e fotocatalise com Sep-TiO ₂ (1,0 g.L ⁻¹).....	64
Figura 21 – Concentração versus tempo de irradiação para os experimentos de fotólise e fotocatalise com sepiolita e Sep-TiO ₂ na concentração de 1,0 g.L ⁻¹	65
Figura 22 – Efeito do pH na fotocatalise da eosina amarela (2,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) com 1,0 g.L ⁻¹ de Sep-TiO ₂	67

Figura 23 – Taxa de degradação versus tempo de irradiação na fotocatalise da eosina amarela ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de Sep-TiO₂ para pH ácido, neutro e básico.....67

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 (ARTIGO I)

Tabela 1. Quantidade de artigos encontrados nas bases Scopus, Web of Science e Scielo.....	12
Tabela 2. Quantidade de artigos publicados por área de pesquisa.....	13
Tabela 3. Substratos utilizados para teste da atividade fotocatalítica dos materiais.....	15
Tabela 4. Relação dos corantes empregados como modelo de poluentes nos testes fotocatalíticos em que a sepiolita foi utilizada como suporte catalítico para o TiO ₂	16
Tabela 5. Quantidade de patentes encontrados nas bases Espacenet, Web of Science e USPTO.....	19
Tabela 6. Patentes por número, inventores, depositantes, classificação, país e ano.....	20
Tabela 7. Material patentado, método de síntese e substrato de degradação.....	23

CAPÍTULO 2 (ARTIGO II)

Tabela 1. Atribuição das bandas de FTIR presentes no espectro da sepiolita.....	50
Tabela 2. Porcentagem de degradação do corante eosina amarela com diferentes concentrações de catalisador.....	62
Tabela 3. Percentual de degradação de EA em 150 min de irradiação.....	64
Tabela 4. Percentual de degradação de EA em pH ácido, neutro e básico.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EA = Eosina amarela

POA's = Processos oxidativos avançados

TiO₂ = Dióxido de titânio

Sep-TiO₂ = compósito constituído por sepiolita e dióxido de titânio

ESPACENET = Escritório Europeu de Patentes

SciELO = Scientific Electronic Library Online

USPTO = Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos

Sep = Sepiolita

nm = nanômetro

pH = potencial hidrogeniônico

UV = ultravioleta

WIPO = organização mundial da propriedade intelectual

•OH = radical hidroxila

e⁻ = elétron

h⁺ = lacuna

hν = fóton de energia

DRX = difração de raios X

FTIR = Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

TG = Análise Termogravimétrica

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

UV-vis = Espectrofotometria na região do ultravioleta e visível

k = constante de velocidade

eV = elétron-volt

RESUMO

O uso de fotocatalisadores para degradação de matéria orgânica tem sido foco de estudo para o tratamento e descontaminação de água. A tecnologia com o emprego de processos fotocatalíticos pode provocar a mineralização total de compostos orgânicos simples e até mesmo de substâncias recalcitrantes. Alguns fotocatalisadores podem apresentar baixa eficiência fotocatalítica devido à baixa superfície de contato, entretanto a eficiência destes materiais pode ser melhorada através da síntese de compósitos com argilominerais. Nesse contexto, buscou-se neste trabalho preparar um compósito formado pelo fotocatalisador TiO_2 e o argilomineral sepiolita e, posteriormente, investigar a atividade fotocatalítica do material na degradação do corante eosina amarela. Através do estudo prospectivo constatou-se que o dióxido de titânio e a sepiolita têm sido materiais promissores em processos de remoção de contaminantes. Os testes realizados com o compósito formado por TiO_2 e sepiolita (Sep- TiO_2) com concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ apresentou uma taxa de degradação de 69,13% do corante à $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em um período de 150 min.

Palavras-chave: Fotocatálise. Dióxido de titânio. Argilomineral

ABSTRACT

The photocatalysts use for organic matter degradation has been the study focus for water treatment and decontamination. The technology with the photocatalytic processes use can cause the simple organic compounds total mineralization and even recalcitrant substances. Some photocatalysts may have low photocatalytic efficiency due to the low contact surface, however these materials efficiency can be improved through the composites synthesis with clay minerals. In this context, this work aimed to prepare a composite formed by the TiO₂ photocatalyst and the sepiolite clay and then investigate the photocatalytic material activity the in the yellow eosin dye degradation the. Through the prospective study it was verified that titanium dioxide and sepiolite have been promising materials in processes of removal of contaminants. Tests with TiO₂ and Sepiolite (Sep-TiO₂) with a concentration of 1.0 gL⁻¹ showed a degradation rate of 69.13% of the dye in 2.0x10⁻⁵ mol.L⁻¹ in a Period of 150 min.

Keywords: Photocatalysis. Titanium dioxide. Argilomineral.

1 INTRODUÇÃO

Anualmente, são produzidas 700.000 toneladas de corantes e pigmentos em todo o mundo, dos quais 20% são utilizados na área industrial para tingimento de tecidos têxteis, papéis, impressão, couro, alimentos e plásticos. Corantes sintéticos são a principal fonte de poluentes orgânicos (Khan, *et al.* 2017). Essas substâncias apresentam estruturas aromáticas complexas, podendo ser tóxicos, não biodegradáveis, cancerígenos (Jothirani, *et al.* 2016). Efluentes industriais contendo corantes em alta concentração podem gerar graves problemas de saúde nos seres humanos, entre eles: câncer, tumores, alergias, irritação de pele, problemas cardíacos e mutações (Liu, *et al.* 2013; Debnath, *et al.* 2015).

A eosina amarela (EA) é um corante aniônico hidrofílico e de cor levemente rosa. É aplicado para colorir lâminas microscópicas contendo bactérias de espécies Gram, células do sangue e também é utilizado em diversos campos industriais como pigmento. Informações sobre toxicidade confirmam, como efeitos nocivos deste corante, irritação na pele e danos aos olhos, fígado e rins (Anitha, Kumar e Kumar, 2016).

Existem diferentes métodos para remoção ou degradação de contaminantes do ambiente, tais como adsorção, ozonização, cloração, floculação, osmose reversa, oxidação eletroquímica, biodegradação e fotocatalise (Rajesh, *et al.* 2016; Zadeh e Dashtbozorg, 2016).

Os processos oxidativos avançados (POA's) demonstram ser uma técnica com elevado potencial para degradação de moléculas resistentes. Baseiam-se na produção de radicais altamente reativos (Liu, *et al.* 2016; Expósito, *et al.* 2017). Os radicais têm uma vida curta e reagem rapidamente podendo mineralizar poluentes orgânicos. Um dos POA's mais interessantes consiste no uso de semicondutores como fotocatalisadores. O

semicondutor TiO_2 tem sido extensivamente estudado devido apresentar elevada foto-reatividade, boa estabilidade, baixo custo e boa capacidade de geração dos pares elétron-lacuna quando irradiado por luz ultravioleta. Os pares elétron-lacuna favorece a formação de radicais que reagem e contribuem para a degradação de moléculas orgânicas (Naeem e Ouyang, 2013; Zhang, *et al.* 2017).

Baseando-se nessa perspectiva, a presente dissertação apresenta no primeiro capítulo uma revisão sobre o uso da sepiolita para aplicação fotocatalítica e no segundo capítulo é reportado à fotodegradação do corante eosina amarela empregando TiO_2 suportado em sepiolita (Sep- TiO_2).

2 REFERÊNCIAS

Anitha, T., Kumar, P. S., e Kumar, K. S. (2016). Synthesis of nano-sized chitosan blended polyvinyl alcohol for the removal of Eosin Yellow dye from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 13, 127–136.

Denath, S., Ballav, N., Nyoni, H., Maity, A., e Pillay, K. (2015) Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocompósito. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 330–342.

Expósito, A. J., Patterson, D. A., Mansor, W. S. W., Monteagudo, J. M., Emanuelsson. E., Sanmartín, I., e Durán, A. (2017). Antipyrine removal by TiO₂ photocatalysis based on spinning disc reactor technology. *Journal of Environmental Management*, 187, 504-512.

Jothirani, R., Kumar, P. S., Saravanan, A., Narayan, A. S., e Dutta, A. (2016). Ultrasonic modified corn pith for the sequestration of dye from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 39, 162–175.

Liu, B., Wang, D., Yu, G., e Meng, X. (2013). Adsorption of Heavy Metal Ions, Dyes and Proteins by Chitosan Composites and Derivatives – A Review. *Oceanic and Coastal Sea Research*, 3, 500-508.

Khan, S. B., Hou, M., Sguang, S., e Zhang, Z. (2017). Morphological influence of TiO₂ nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*, 400, 184–193.

Liu, Y., He, X., Fu, Yongsheng., e D, Dionysios. (2016). Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1317–1327.

Naeem, K., e Ouyang, F. (2012). Influence of supports on photocatalytic Degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Sciences*, 25(2), 399–404.

Rajesh, R., Iyer, S., Ezhilan, J., Kumar, S. S., e Venkatesan,R. (2016). Graphene oxide supported copper oxide nanoneedles: An efficient hybrid material for removal of toxic azo dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 166, 49–55.

Zadeh, A. S. K., e Dashtbozorg, A. (2016). Facile chemical synthesis of nanosize structure of Sr₂TiO₄ for degradation of toxic dyes from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 921–926.

Zhang, Z., Zuo, G., Lu, X., Tang, C., Cao, S., Yu, M. (2017) Anatase TiO₂ sheet-assisted synthesis of Ti³⁺ self-doped mixed phase TiO₂ sheet with superior visible-light photocatalytic performance: Roles of anatase TiO₂ sheet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 774–782.

**CAPÍTULO 1: USO DA SEPIOLITA PARA APLICAÇÃO
FOTOCATALÍTICA: UMA REVISÃO.**

**USO DA SEPIOLITA PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA: UMA
REVISÃO.**

Wemerson Vieira de Oliveira¹, Josy Anteveli Osajima¹, Edson Cavalcanti da Silva Filho¹

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório
Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia-CT,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

RESUMO

Devido às diversas propriedades úteis que possuem, as argilas têm sido foco de estudo em diversos centros de pesquisas. Os argilominerais como palygorskita e sepiolita apresentam morfologia fibrosa com estrutura cristalina de elevada área superficial. A elevada porosidade da sepiolita permite o seu uso como material para suporte catalítico em processos de fotocatalise. Com base nesse conhecimento, o presente trabalho teve como foco realizar um estudo prospectivo e sistemático sobre a utilização da sepiolita em processos fotocatalíticos. Para pesquisa das publicações científicas foram utilizados os bancos de dados da Web of Science, Scopus e Scielo e para a busca de patentes foram utilizadas as bases de dados do Escritório Europeu de Patente (ESPACENET), Web of Science e Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos (USPTO). Os artigos apresentaram alguns métodos para obtenção de compósitos constituídos por sepiolita e TiO_2 , sendo o método sol-gel o mais utilizado. Os materiais sintetizados apresentaram elevada eficiência na degradação de contaminantes. Na pesquisa realizada foram encontradas nove patentes referentes ao uso da sepiolita e TiO_2 para síntese de compósitos e degradação de poluentes. De acordo com os depositantes os materiais apresentam elevada eficiência catalítica. Os resultados da revisão mostram que a sepiolita é um material promissor como suporte catalítico para o dióxido de titânio por apresentar elevada área superficial, sendo assim útil para a degradação de corantes.

Palavras-Chave: Argila. TiO_2 . Corante.

ABSTRACT

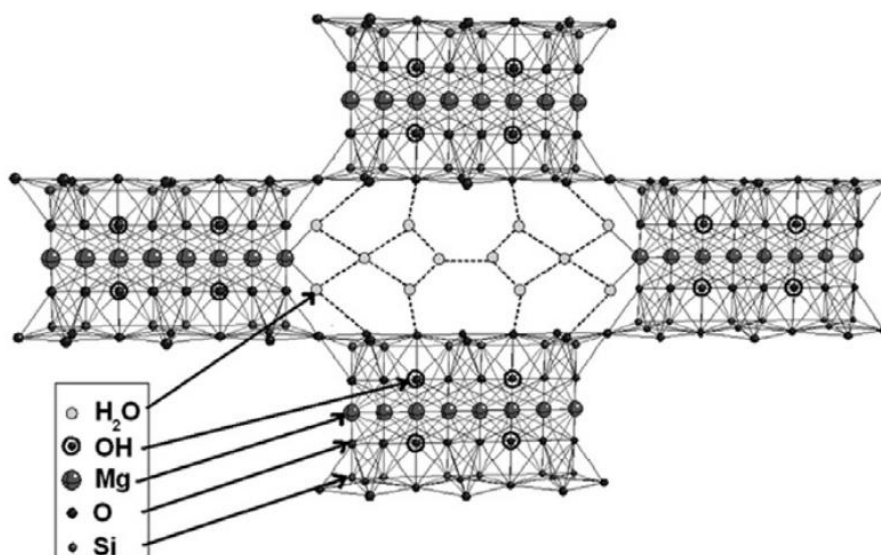
Due to the diverse useful properties they possess, clays have been the focus study in several research centers. The clay minerals as palygorskite and sepiolite present fibrous morphology with crystalline high surface area structure. The sepiolite high porosity allows its use the material for catalytic support in photocatalysis processes. Based on this knowledge, the present work focused on a prospective and systematic study on the sepiolite use in photocatalysis processes. The Science Web, Scopus and Scielo databases were used to search the scientific publications. The European Patent Office (ESPACENET), Science Web and United States Patents and Trademarks Office (USPTO) databases were used for patents research. . The articles presented some methods to obtain sepiolite and TiO₂ composites, being the sol-gel method the most used. The synthesized materials presented high efficiency in contaminant degradation. In the research were found nine patents referring to sepiolite and TiO₂ use for composites synthesis and degradation of pollutants. According to the depositors the materials have high catalytic efficiency. The review results show that sepiolite is a promising material as a catalytic support for titanium dioxide because it has a high surface area and is therefore useful for dyes degradation.

Keywords: Clay. TiO₂. Dye.

1. INTRODUÇÃO

A sepiolita (Sep), $(\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$, é um argilomineral natural de morfologia fibrosa cuja estrutura é composta por duas folhas de sílica tetraédrica descontínuas que empacotam uma folha central de óxido/hidróxido de magnésio. A descontinuidade na camada tetraédrica dá origem à presença de túneis na estrutura da argila (Darder, *et al.* 2017; Ma, Wu e Zhang, 2017). A estrutura geral da sepiolita é formada pela alternância de blocos e túneis que crescem na direção da microfibra. Os blocos são compostos de duas folhas de sílica tetraédrica e uma folha central octaédrica contendo magnésio. As dimensões das fibras da sepiolita podem variar entre 0,2 e 4 mm de comprimento, 10 e 30 nm de largura e 5 e 10 nm de espessura (Wu, *et al.* 2017).

Figura 1 – Estrutura da célula unitária da sepiolita.



Fonte: Alkan e Kizilcan (2015, p. 2068).

Levando em consideração a sua abundância, não toxicidade, baixo custo e estrutura com poros peculiares (grupo silanol e canais interiores), a sepiolita pode ser um material promissor para uma vasta gama de aplicações, entre as quais destacam-se:

adsorção de resíduos, carreador de fertilizantes, suporte catalítico, peletização de ração animal e purificação de águas contaminadas. (Xu, *et al.* 2017) . A sepiolita é um argilomineral com alta capacidade adsorvente de corantes e também é amplamente utilizada na indústria de perfuração de petróleo (Zhang, *et al.* 2017). A área superficial específica e a porosidade da sepiolita podem ser aumentadas por ativação ácida. Se o tratamento for muito agressivo os cátions Mg^{2+} da folha octaédrica serão completamente dissolvidos, enquanto as folhas tetraédricas formarão um gel de sílica amorfa insolúvel na solução do ácido. No entanto, se o tratamento com ácido for controlado (concentração e temperatura), é possível aumentar a área superficial e preservar a estrutura da argila (Ahrubesh, *et al.* 2017). Dentre estudos envolvendo a sepiolita incluem-se testes de adsorção de íons metálicos como Pb(II) e Cu(II), testes retardadores de chama e além disso, a sepiolita pode ser também utilizada como um excelente suporte catalítico para degradação de corantes orgânicos (Eren, Gumus e Ozbay, 2010; Xu, *et al.* 2010; Zhang, Whang e Zhang, 2011; Gao, *et al.* 2013; Liu, *et al.* 2015).

A fotocatalise heterogênea realizada com o semicondutor TiO_2 foi inicialmente descoberta por Fujishima e Honda em 1972 e pesquisas para remoção de poluentes orgânicos utilizando o dióxido de titânio têm sido focada por décadas. O TiO_2 apresenta inúmeras vantagens como fotocatalisador, no entanto, a separação de suas partículas em sistemas é um grande desafio. Já a argila sepiolita apresenta elevada capacidade de adsorção de metais pesados e poluentes orgânicos e mostra eficiente capacidade de remoção (Li, *et al.* 2015).

O presente trabalho tem por objetivo investigar o uso do argilomineral sepiolita e do TiO_2 para aplicação fotocatalítica na degradação de corantes, bem como definir o impacto destas pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a indústria e aplicação das mesmas.

2. MÉTODO

Foram utilizados os bancos de dados *Web Of Science*, *Scopus* e *Scielo* para a revisão bibliográfica. A pesquisa constituiu uma busca sistemática por artigo utilizando-se as seguintes palavras-chave: *sepiolite*, *TiO₂*, *dye* e *yellow eosin*. As palavras-chave foram utilizadas em combinação iniciando-se com a primeira e posteriormente com duas, três e depois com as quatro. Foram considerados os artigos que tinham como foco o uso da sepiolita e TiO₂ com intervalo de publicação entre 1997 e 2017. O levantamento foi realizado em janeiro de 2017. Os artigos foram escolhidos mediante a leitura, análise do título, resumo e palavras-chave. Para uma avaliação mais detalhada foram considerados os artigos com uso da sepiolita e do TiO₂ para uso em atividades fotocatalíticas. Foram excluídos capítulos de livros, artigos de revisão e artigos com estudos que não tratavam sobre a fotocatalise de substâncias.

O estudo prospectivo acerca de patentes publicadas, emitidas ou depositadas foi feita nos bancos de dados do Escritório Europeu de Patente (ESPACENET), Web of Science e Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos (USPTO). As palavras-chave empregadas para a busca de patentes foram as mesmas utilizadas para realizar a busca de artigos. Para a busca realizada, as palavras-chave foram escritas em inglês. O levantamento de dados foi realizado em janeiro de 2017 e não houve restrição de tempo para a busca das patentes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DOS ARTIGOS

A **Tabela 1** apresenta as combinações de palavras-chave utilizadas e o número de artigos encontrados em cada base de dados para publicações realizadas no período de 1997 até 2017.

Tabela 1. Quantidade de artigos encontrados nas bases Scopus, Web of Science e Scielo.

Palavras-chave	Scopus	Web of science	Scielo
<i>Sepiolite</i>	1488	1785	11
<i>Sepiolite and TiO₂</i>	38	61	0
<i>Sepiolite and TiO₂ and dye</i>	5	11	0
<i>Sepiolite and TiO₂ and dye and yellow eosin</i>	0	0	0

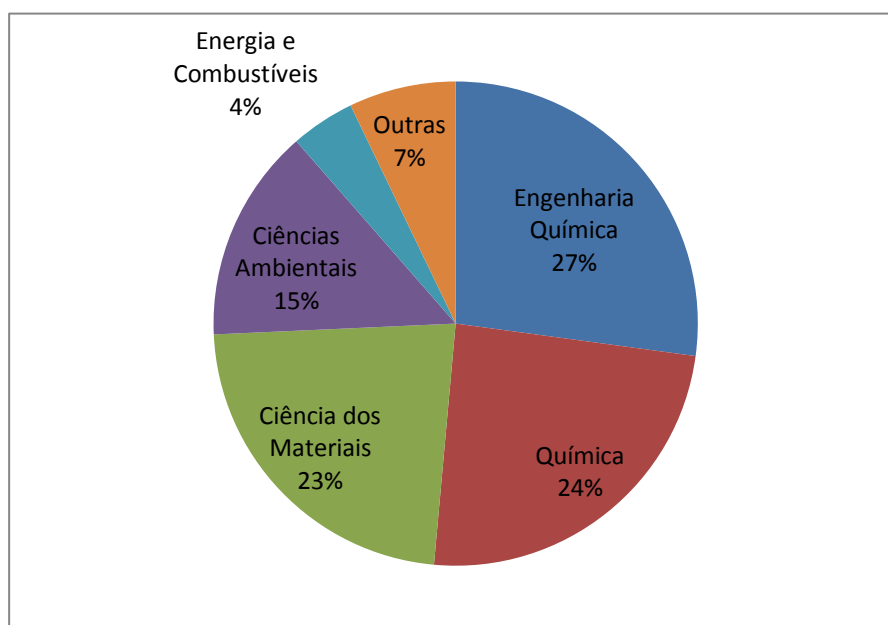
Para o cruzamento das palavras-chave *Sepiolite and TiO₂* foram encontrados nos três bancos de dados um total de 99 artigos, sendo 38 no *Scopus* e 61 no *Web of Science* e nenhum no *Scielo*. Dos 99 artigos encontrados, 29 (29,30%) repetiam-se nos dois bancos de dados (*Scopus e Web Of Science*), portanto 70 artigos foram encontrados com as referidas palavras-chave de busca.

A **Tabela 2** (p.13) e o gráfico presente na **Figura 2** (p.13) apresentam, respectivamente, os dados numéricos e percentuais dos artigos publicados por grande área de pesquisa. A maior produção científica foi nas áreas de Engenharia Química, Química, Ciências dos Materiais e Ciências Ambientais.

Tabela 2. Quantidade de artigos publicados por área de pesquisa em que foram utilizados a sepiolita e o TiO₂.

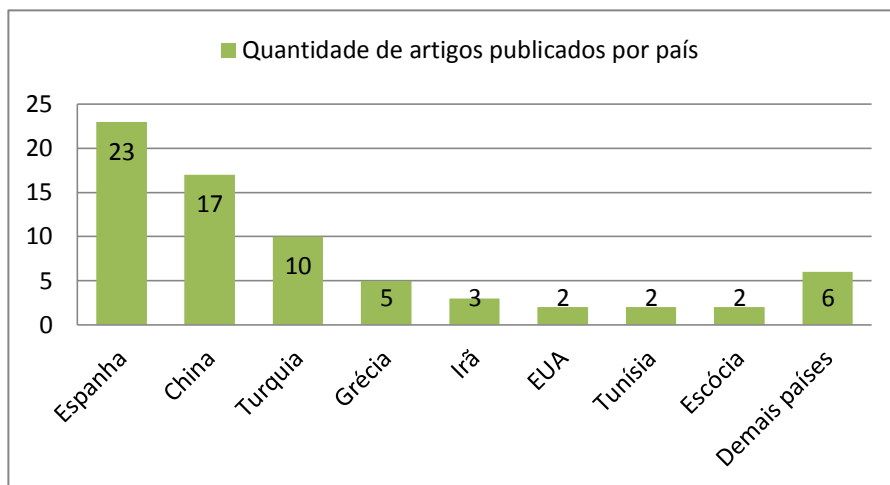
Grandes áreas	Quantidade de artigos
Engenharia Química	19
Química	17
Ciências dos Materiais	16
Ciências ambientais	10
Energia e combustíveis	03
Outras	05

Figura 2 - Percentual de artigos publicados por área de pesquisa em que foram utilizados a sepiolita e o TiO₂.



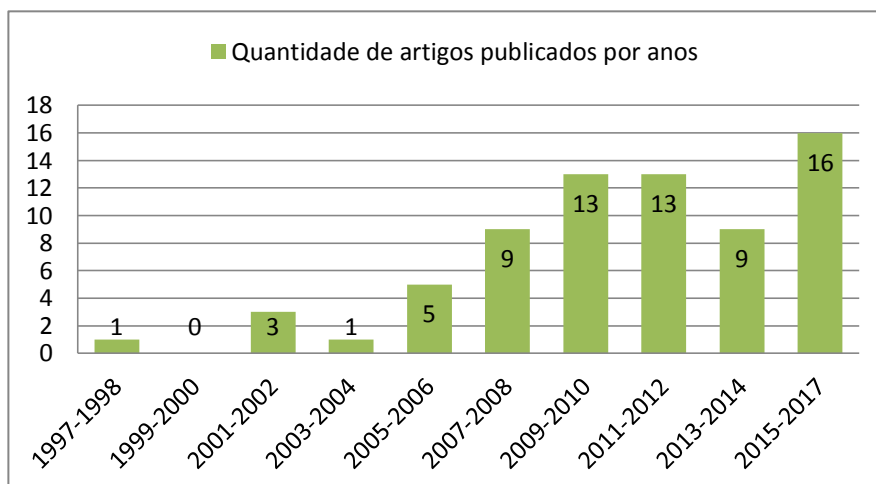
O gráfico presente na **Figura 3** (p.14) mostra a quantidade de produção científica de artigos por países. Os três países com maior número de produções são Espanha, China e Turquia com 23, 17 e 10 publicações respectivamente.

Figura 3 - Quantidade de artigos publicados por países nos últimos vinte anos em que foram utilizados a sepiolita e o TiO_2 em pesquisas.




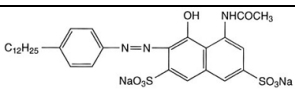
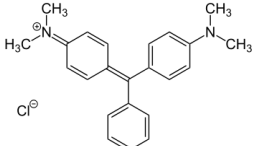
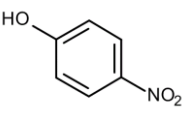
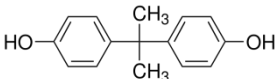
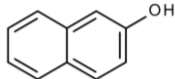
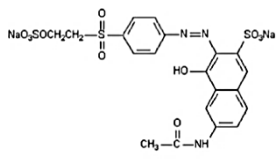
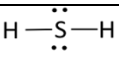
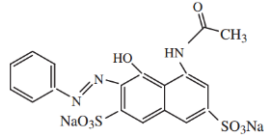
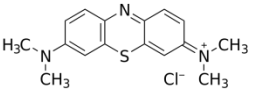
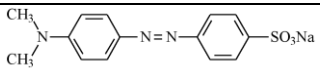
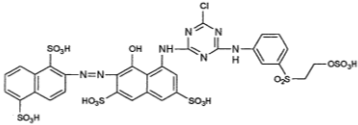
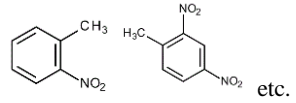
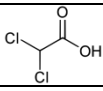
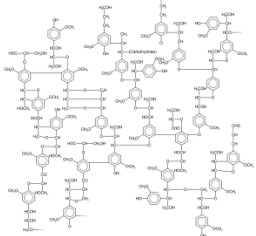

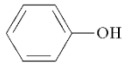
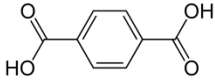
A **Figura 4** mostra a quantidade de artigos publicados por ano incluindo as palavras-chave *Sepiolite and TiO_2* nos últimos 20 anos (1997-2017). O número de artigos publicados com as palavras-chave dos referidos materiais têm aumentado com o passar dos anos. O maior número de publicações foi nos últimos dois anos com um total de 16 artigos. A preocupação com as questões ambientais têm sido um dos motivos para o aumento de publicações referentes ao tema.

Figura 4 - Quantidade de artigos publicados por anos em que foram utilizados a sepiolita e o TiO_2 em pesquisas.



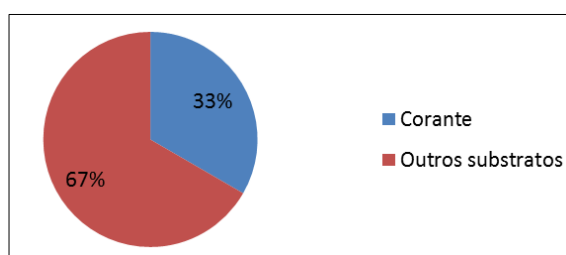
Os 70 artigos encontrados com as palavras-chave *Sepiolite and TiO₂* usadas na busca foram analisados. Um total de 28 dos 70 artigos focam em fotodegradação de materiais. Os poluentes ou substâncias que foram estudados nos 28 artigos por processos de fotodegradação com TiO₂ ou outro óxido e sepiolita estão presente na **Tabela 3** abaixo. O formaldeído, alaranjado de metila e o fenol foram os três substratos mais utilizados.

Tabela 3. Substratos utilizados para testes da atividade fotocatalítica dos materiais.

Substância	Estrutura	Substância	Estrutura
Formaldeído		Vermelho ácido	
Verde malaquita		4-nitrofenol	
Bisfenol A		β-naftol	
Reativo laranja		Ácido sulfídrico	
Vermelho ácido G		Azul de metileno	
Alaranjado de metila		Vermelho reativo 195	
Efluente água vermelha da indústria de 2,4,6 trinitrotolueno		Ácido dicloroacético	
Lignina		Tricloroetileno	
Fenol		Ácido tereftálico	

E por aplicação dos critérios de exclusão e inclusão foram eleitos 21 artigos com foco em fotodegradação com uso de TiO₂ e sepiolita ou TiO₂/outro material e sepiolita para o desenvolvimento do trabalho. Dos 21 artigos selecionados, 09 desses abordam diretamente sobre a fotodegradação de corantes e nenhum deles aborda sobre a fotodegradação do corante eosina amarela. A **Figura 5** apresenta em um gráfico a porcentagem de artigos em que o substrato utilizado foi um corante.

Figura 5 – Distribuição dos artigos selecionados conforme substrato utilizado para a atividade fotocatalítica.



A **Tabela 4** apresenta os corantes utilizados como substratos e que foram fotodegradados e abordados em nove dos artigos científicos que utilizaram TiO₂ e sepiolita. As estruturas de cada corante estão presentes na **Tabela 03** (p. 15).

Tabela 4. Relação dos corantes empregados como modelo de poluentes nos testes fotocatalíticos em que a sepiolita foi utilizada como suporte catalítico para o TiO₂.

Material	Corante fotodegradado	Fonte
Ag ₂ O/TiO ₂ -Sep	Vermelho ácido	Du <i>et al.</i> 2015.
La ³⁺ /WO ₃ /TiO ₂ -Sep	Laranja reativo	Dinçer <i>et al.</i> 2011.
TiO ₂ -Sep	Alaranjado de metila	Li, Wang e Du, 2011.
TiO ₂ -Sep	Vermelho ácido	Zhang, Wang e Zhang, 2011.
TiO ₂ -Sep	β-naftol	Karamanis <i>et al.</i> 2011.
NaOCl/TiO ₂ -Sep	Vermelho reativo 195	Karaoglu e Ugurlu, 2010.
TiO ₂ /Sílica-Sep	Azul de metileno	Suárez <i>et al.</i> 2009.
TiO ₂ -Sep	β-naftol	Okte e Sayinsoz, 2008.
TiO ₂ -Sep	Alaranjado de metila	Wang, <i>et al.</i> 2006.

Embora o β -naftol (2-naftol) não seja um corante, este foi acrescentado à tabela por ser uma substância utilizada em síntese orgânica para a produção de corantes (Manjaree, Raut e Sekar, 2013; Iwanek, *et al.* 2015). Karamanis *et al.* (2011) e Okte e Sayinsoz (2008) utilizaram em seus trabalhos o β -naftol (2-naftol) como substrato utilizado no teste de fotodegradação.

Dinçer *et al.* (2016) prepararam o compósito $\text{La}^{3+}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Sep utilizando o método sol-gel e a degradação do corante laranja reativo foi estudada sob a influência de vários parâmetros operacionais incluindo pH, quantidade de catalisador, concentrações do corante e taxa de fluxo de ozônio. Para uma concentração de 200 mg.L^{-1} , taxa de fluxo de ozônio de $2,0 \text{ L/min}$, $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e pH 6,9 obteve-se uma taxa de degradação de 99,9% em 4 horas.

Para degradação do corante vermelho ácido, Du *et al.* (2015) utilizaram o fotocatalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -Sep preparado pelo método sol-gel. Os resultados obtidos mostraram que o compósito com sepiolita apresentou uma taxa de degradação melhorada sob luz visível. Para degradação do mesmo corante, Zhang, Wang e Zhang (2011) avaliaram a eficiência fotocatalítica do compósito TiO_2 -Sep também sintetizado pelo método sol-gel. O catalisador testado com radiação UV apresentou melhores resultados em pH 3,0 e com concentração de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, obtendo-se uma taxa de degradação de 99,2%.

Karamanis *et al.* (2011), preparam o compósito TiO_2 -Sep pelo método sol-gel e a eficiência do fotocatalisador foi testada com o β -naftol como poluente modelo e apresentou melhor resultado para uma maior concentração (50%) de TiO_2 .

Karaoglu e Ugurlu (2010) prepararam o compósito Sep- TiO_2 por síntese hidrotérmica e testaram a atividade fotocatalítica do compósito juntamente com hipoclorito de sódio (NaOCl) em radiação UV. O percentual de degradação do corante

vermelho reativo utilizado no teste, em um período de três horas, foi de 99% com uma concentração 250 mg.L^{-1} de catalisador em pH 5,45 e com uma dosagem de 50,37 milimol de NaOCl.

Li, Wang e Du (2011) prepararam o compósito de sepiolita e dióxido de titânio pelo método de automontagem eletrostática. A atividade fotocatalítica do material foi testada com o corante alaranjado de metila atingindo-se uma taxa de descoloração de 88,07% após 1h de iluminação, obtendo-se conforme os autores um rendimento 16% melhor que os catalisadores preparados por métodos convencionais. Além de apresentar boa estabilidade o material também apresenta excelente capacidade de reciclagem.

Para degradação do corante azul de metileno Suárez *et al.* (2009), utilizaram um compósito preparado com sílica, TiO_2 e sepiolita preparado pelo Método ISISA. A degradação do corante após 2 h de irradiação atingiu um valor de 94%.

O compósito TiO_2 -Sep foi preparado por Okte e Sayinsoz (2008) pelo método sol-gel em solução aquosa de ácido acético e teve como substrato testado na fotodegradação o β -naftol. A publicação não informa a eficiência do teste fotocatalítico, apenas cita que a concentração de 50% de TiO_2 no material é a que apresenta melhor eficiência.

No trabalho realizado por Wang *et al.* (2006) o compósito TiO_2 -Sep foi preparado pela técnica de refluxo em ebulição utilizando como matéria-prima TiCl_4 e sepiolita. O desempenho fotocatalítico foi avaliado por meio do estudo da capacidade do compósito gerar radicais hidroxila por ressonância de spin de elétrons e através da decomposição do corante alaranjado de metila em solução aquosa. Sob luz natural a quantidade de radicais hidroxilas gerados em solução com o compósito foi maior que utilizando apenas o TiO_2 .

3.2 ANÁLISES DAS PATENTES

A pesquisa realizada nas bases Escritório Europeu de Patente (ESPACENENT), Web of Science e Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos (USPTO) apresentou os resultados mostrados na **Tabela 5**. Um total de 55 patentes foram encontradas para a busca com as palavras-chave *Sepiolite and TiO₂*. Já para a busca de patentes incluindo as palavras-chave *Sepiolite and TiO₂ and dye* não foi localizada nenhuma patente.

Tabela 5. Quantidade de patentes encontrados nas bases Espacenet, Web of Science e USPTO.

Palavras-chave	Espacenet	Web of science	USPTO
<i>Sepiolite</i>	3452	7120	125
<i>Sepiolite and TiO₂</i>	22	33	0
<i>Sepiolite and TiO₂ and dye</i>	0	0	0
<i>Sepiolite and TiO₂ and dye and yellow eosin</i>	0	0	0

Fazendo-se uma análise das 55 patentes encontradas, nove delas têm relação direta com o uso da sepiolita e o do TiO₂ como um material para degradação ou remoção de contaminantes. Duas das patentes têm como foco o uso dos materiais para degradação de corantes orgânicos. As nove patentes foram listadas na Tabela 6. Um total de duas das nove patentes (destaque em cinza) foram encontradas em duas bases de dados (Espacenet e Web of Science). Cinco delas (destaque em amarelo) foram encontradas somente no banco de dados do Escritório Europeu de Patente (ESPACENENT) e duas delas somente no banco de patentes da Web of Science.

Tabela 6. Patentes por número, inventores, depositantes, classificação, país e ano.

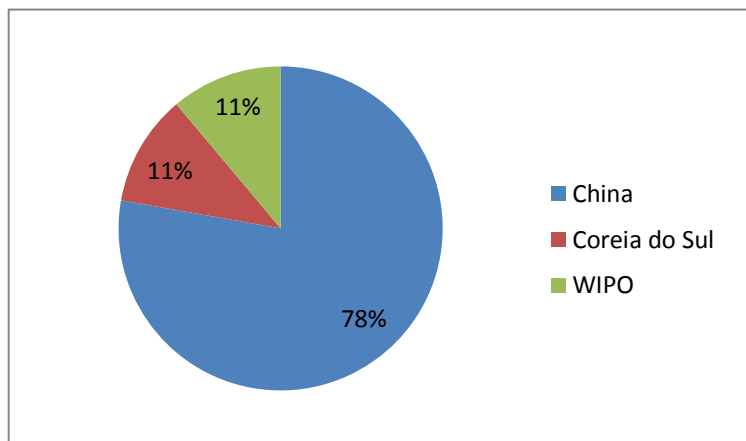
	Nº patente	Inventores	Depositantes	Classificação	País	Ano
01	CN104857943(A)	ZHANG JIPENG	ZHANG JIPENG	B01D53 / 72 B01D53 / 86 B01J21 / 16	China	2015
02	CN104801308(A)	LIU SHAOMIN ZHU JINGLIN YANG QING	UNIV ANHUI SCI & TECNOLOGIA	B01J20 / 06 B01J20 / 30 B01J23 / 755	China	2015
03	CN104645957(A)	ZHANG NA	ZHANG NA	B01J21 / 16	China	2014
04	CN103521207(A)	CHENG JUNHO ZHAO QIANG ZHOU XUE GUO LIYING	SICHUAN CARPOLY PAINT CO LTD	B01J20 / 12 B01J21 / 16 C09D7 / 12	China	2013
05	CN103521206(A)	CHENG JUNHO ZHAO QIANG ZHOU XUE GUO LIYING	SICHUAN CARPOLY PAINT CO LTD	B01J20 / 12 B01J21 / 16 C09D7 / 12	China	2013
06	WO2013020972- A2	ALVAREZ CASADO ESTEBAN GRÁVALOS SANCHEZ SANTAREN VERA ALVAREZ CASADO ESTEBAN GRÁVALOS SANCHEZ SANTAREN VERA	ACCIONA INFRAESTRUCTURA S SA	B01J021/06 B01J021/16 B01J035/00	Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO)	2013
07	CN103071502(A)	GONG M LI F WANG W GU M DAI Y YU T	UNIV XIANG TAN (UYXI-Non- standard)	B01J021/16 B01J023/745 C02F-001/32	China	2013
08	CN1692979 (A)	ZHANG T YING L ZHANG Y	UNIV TIANJIN (UTIJ-C)	B01J-021/06; B01J-027/04 B01J-037/02	China	2006
09	KR20020035402 (A)	KIM DAE SEUNG (KR)	KIM DAE SEUNG (KR)	B01J23 / 56 B01J23 / 60 B01J23 / 56	Coréia do Sul	2000

Setas das nove patentes encontradas na pesquisa são de inventores chineses, uma é sul-coreana e uma foi depositada em nome da Organização Mundial da Propriedade

Intelectual (WIPO).

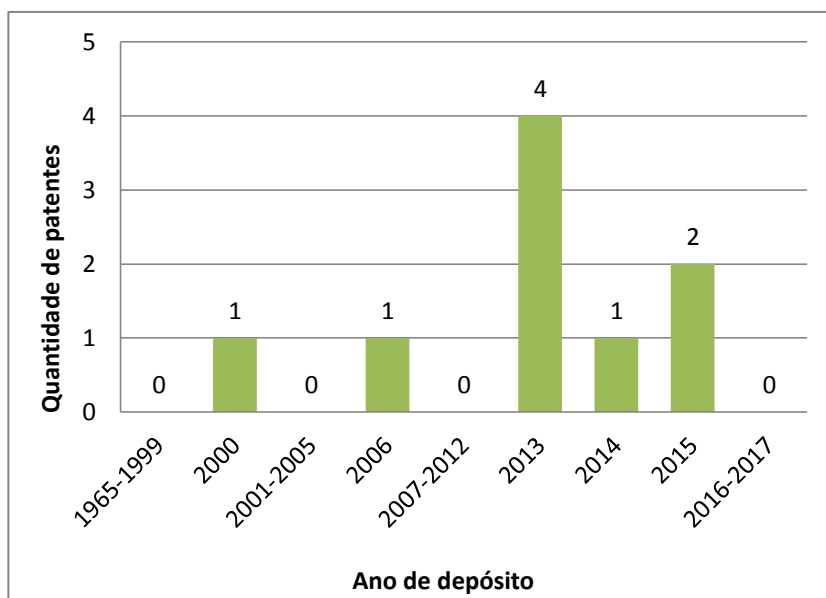
A **Figura 6** mostra um gráfico em dados percentuais de patentes por países. A China é detentora do maior número de patentes com 78% dos depósitos.

Figura 6 – Percentual de patentes por países.



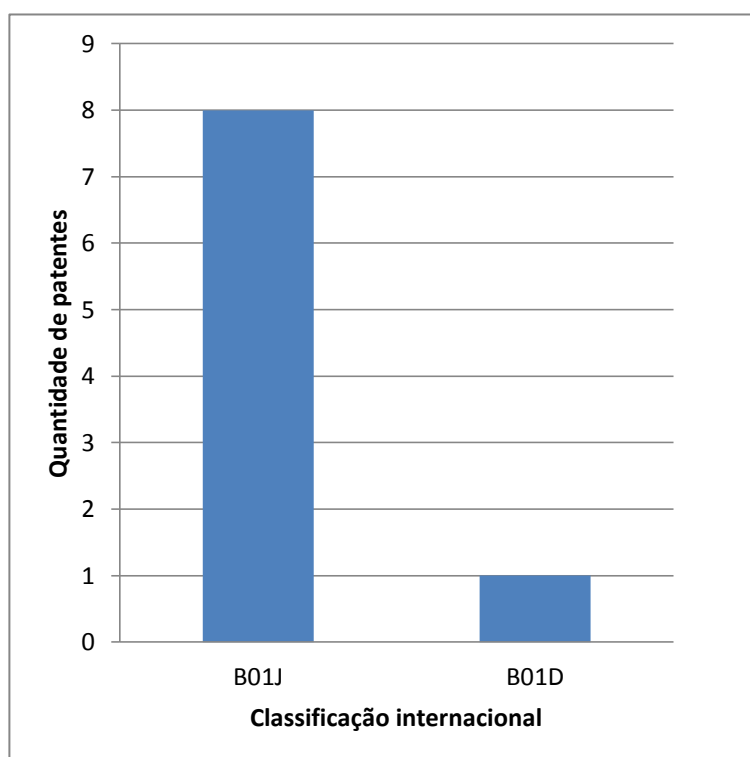
A **Figura 7** mostra a evolução anual de patentes. A primeira patente foi adquirida no ano de 2000, posteriormente mais uma em 2006, quatro em 2013, uma em 2014 e duas em 2015. Nenhuma patente foi depositada nos anos de 2016 e 2017.

Figura 7 – Evolução anual das patentes.



Uma análise quantitativa das patentes em relação à Classificação Internacional é mostrada na **Figura 8**. Os dados mostram que a maioria das patentes estão alocadas na subclasse B01J, onde se inclui materiais utilizados em processos químicos ou físicos relacionados à catálise ou química coloidal e aparelhos pertinentes aos mesmos. Uma das patentes está classificada na subclasse B01D, que refere-se a processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral relacionados a processos de separação.

Figura 8 – Classificação internacional das patentes.



Dentre outras classificações presentes nas patentes, após a classificação principal, aparecem a C02F que se refere ao tratamento de água, águas residuais de esgotos ou de lamas e lodos. Outras duas patentes incluem além da classificação principal, a classificação C09D referente a composições de revestimento.

A **Tabela 7** apresenta relação dos compósitos sintetizados e seus respectivos substratos de degradação de acordo com as patentes.

Tabela 7. Material patentado, método de síntese e substrato de degradação.

Material	Método de síntese	Substrato	Fonte
Sep-TiO ₂	Hidrólise e precipitação	Formaldeído	Zhang, 2015
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂ -Sep	Hidrotérmico	Azul de metileno	Liu, Zhu e Yang, 2015
Sep-TiO ₂	Sol-gel e Impregnação	Vermelho Shihlin	Zhang, 2014
Sep-TiO ₂	Polimerização <i>in situ</i>	Formaldeído	Cheng et al, 2013a
Sep-TiO ₂	Polimerização <i>in situ</i>	Formaldeído	Cheng et al, 2013b
Sep-TiO ₂	-	-	Alvarez et al, 2013
Sep-TiO ₂	-	Crômio e 2,4-diclorofenol	Gong et al, 2013.
CdS/TiO ₂ -Sep	-	Poluentes orgânicos	Zhang, Ying e Zhang, 2006
TiO ₂ /carvão ativado/argila ativada/zeólito/Sepiolita	Co-precipitação	Etileno	Kim, 2000

Zhang (2015) trouxe como inovação uma formulação constituída de argila e óxido com a finalidade de realizar a descontaminação de ambientes contaminados com formaldeído. Os resultados para a descontaminação com o material conforme a patente registrada apresenta uma taxa de degradação atingindo 98%. O compósito da patente constituído por Sep-TiO₂ foi preparado pelo método de hidrólise e precipitação.

Os inventores Liu, Zhu e Yang (2015) trouxeram como inovação um fotocatalisador constituído por NiFe₂O₄/TiO₂-Sep. O material foi preparado por síntese hidrotérmica e de acordo com a descrição da patente o material apresenta grande capacidade de adsorção, elevada atividade fotocatalítica em luz ultravioleta e boa capacidade de recuperação.

Zhang (2014) apresentou como inovação tecnológica um método para preparação do compósito de Sep-TiO₂ com bom desempenho fotocatalítico e de fácil reciclagem. O método de preparação do material envolve a formação de nanopartículas de TiO₂ por adoção do método sol-gel e o carregamento destas partículas sobre a superfície da argila por método de impregnação. Para teste do material foi utilizado o corante vermelho Shihlin.

Chen e seus colaboradores (2013a e 2013b) desenvolveram duas patentes de um material constituído por Sep-TiO₂ mudando de uma patente para outra apenas parte dos procedimentos experimentais. Para teste de fotodegradação dos materiais em ambas as patentes foi empregado formaldeído como substrato.

Alvarez *et al.* (2013) em sua invenção descreve que o material Sep-TiO₂ têm aplicação no setor de construção ou revestimentos e o material tem capacidade de remoção/degradação de contaminantes devido apresentar atividade fotocatalítica melhorada. Na patente não há uma denominação específica para o método de síntese e nem foram citados substratos que foram degradados. Apenas cita que há capacidade de tratamento de águas residuais, ação biocida e eliminação gases.

Gong, *et al.* (2013) descrevem a inovação como um material com boa capacidade de adsorção e bom desempenho fotocatalítico. Além da fotocatalise de 2,4-diclorofenol, o material pode ser usado para remoção/tratamento de metais pesados como o crômio.

Zhang, Ying e Zhang (2006) descrevem sua invenção como um fotocatalisador útil para remoção de poluentes orgânicos preparado com o tratamento de partículas de sepiolita com depósito de nanocristais de CdS e TiO₂ sobre a superfície da argila. O material descrito como um fotocatalisador eficaz sob irradiação visível e na água pode degradar diversos compostos reduzindo-os à CO₂ e H₂O.

A patente mais antiga é de Kim (2000) e aborda um material constituído de TiO₂,

carvão ativado, argila ativada e sepiolita, útil para a oxidação catalítica do gás etileno que é gerado comumente durante o armazenamento de frutas e legumes, prolongando assim a duração destes alimentos.

Embora alguns materiais à base de sepiolita e TiO_2 tenham sido patenteados, constata-se que nenhum desses trabalhos envolve a síntese de materiais com aplicação em degradação do corante eosina amarela. Com base no exposto, é importante ressaltar a necessidade de investir em pesquisas nessa vertente.

4. CONCLUSÃO

O estudo prospectivo mostrou que a sepiolita é um excelente material para obtenção de materiais a serem aplicados em processos de fotocatalise principalmente por apresentar boa área superficial, baixo custo e possuir fácil reciclagem. O método sol-gel é o procedimento mais empregado para obtenção de compósitos constituídos de TiO_2 e Sepiolita. Os materiais já sintetizados apresentaram resultados eficientes na degradação de contaminantes, entretanto os corantes orgânicos correspondem apenas a 33% dos substratos utilizados nos testes fotocatalíticos. A fotodegradação do corante eosina amarela com sepiolita e TiO_2 ainda não foi estudado no meio científico. Não há nenhum artigo ou patente de pesquisadores brasileiros referente ao material abordado na pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

Alkan, U. B., e Kizilcan, N. (2015). In Situ Preparation of Resol/Sepiolite Nanocomposites. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2067 – 2075.

Alvarez B, A., Casado, B. M., Barrasa A., Esteban C. A., Grávalos M. J., Sanchez R. A., Santaren, R. J., e Vera, A. J. (2013). Preparing additive of titanium dioxide particles supported and dispersed on support involves dispersing support in water, acid activating the support and adding titanium dioxide particles on activated support with high-shear mixing. WO2013020972A.

Ahribesh, A. A., Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Spasojević, V., Radetić, T., Janačković, D., e Petrović, R. (2017). Influence of the synthesis parameters on the properties of the sepiolite-based magnetic adsorbents. *Powder Technology*, 305, 260–269.

Cheng, J., Zhao, Q., Zhou, X., e Guo, L. (2013a). Method for sepiolite/nano TiO₂ in situ synthesis and doping modification. CN103521207A.

Cheng, J., Zhao, Q., Zhou, X., e Guo, L. (2013b) Method for sepiolite/nano TiO₂ in situ synthesis and doping modification. CN103521206A.

Darder, M., Matos, C. R. S., Aranda, P., Gouveia, R. F., e Hitzky, E. R. (2017). Bionanocomposite foams based on the assembly of starch and alginate with sepiolite fibrous clay. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1933–1939.

Dinçer, F., Karaoglu, M. H., Ugurlu, M., e Vaizogullar, A. I. (2011). Ozonation of Reactive Orange 122 Using La³⁺-Doped WO₃/TiO₂/Sep Photocatalyst. *Ozone-science & Engineering*, 2016, 291-301.

Du, Y., Tang, D., Zhang, H. T., e Wu, X. (2015). Facile synthesis of Ag₂O-TiO₂/sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 2219-2228.

Eren, E., Gumus, H., e Ozbay, N. (2010). Equilibrium and thermodynamic studies of Cu(II) removal by iron oxide modified sepiolite. *Desalination*, 262, 43–49.

Gao, Y., Gan, H., Zhang, G., e Guo, Y. (2013). Visible light assisted Fenton-like degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepiolite catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 217, 221–230.

Gong, M., Li, f., Wang, W., Gu, M., e Daí, Y. (2013). Magnetically separated composite photocatalyst used in treating heavy chromium metal, and organic 2,4-dichlorophenol, comprises magnetic sepiolite carrier, and titanium dioxide. CN103071502A.

Iwanek, W., Stefanska, K., Szumna, A., e Wierzbicki, M. (2015). Solvent-free synthesis and structure of 2-naphthol derivatives of resorcinarenes. *Tetrahedron*, 71, 2222-2225.

Karaoglu, M. H., e Ugurlu, M. (2010). Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 864-871.

Karamanis, D., Okte, U., Vardoulakis, E., e Vaimakis, T. (2011). Water vapor adsorption and photocatalytic pollutant degradation with TiO₂-sepiolite nanocomposites. *Clay Mineral-based Catalysts and Catalysis*, 53, 181-187.

Kim, D., e Segung, K. (2000) Oxidation catalytic material for eliminating ethylene. KR20020035402.

Li, F., Dai, Y., Gong, M. Yu, T., e Chen, X. (2015). Synthesis, characterization of magnetic-sepiolite supported with TiO₂, and the photocatalytic performance over Cr(VI)

and 2,4-dichlorophenol co-existed wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 435–442.

Li, Y., Wang, C., e Du, G. Q. (2011). Preparation and photocatalytic activity of sepiolite supported nano TiO₂ composite photocatalysts prepared by electrostatic self assembly method. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 25, 871-876.

Liu, T., Chen, X., Dai, Y., Zhou, L., Guo, J. e Ai, S. Ai, S. (2017). Synthesis of Ag₃PO₄ immobilized with sepiolite and its photocatalytic performance for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 244-253.

Liu, S., Zhu, J., e Yang, Q. (2015). NiFe₂O₄/TiO₂/sepiolite composite photocatalyst and preparation method thereof. CN104801308A.

Ma, Y., Wu, X., e Zhang, G. (2017). Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 262–270.

Manjaree, A., Raut, R. K., e Sekar, N. (2013). Fluorescent azo disperse dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs. *Dyes and Pigments*, 96, 92-103.

Okte, A. N., e Sayinsoz, E. (2008). Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts. *Separation an Purification Technology*, 62, 535-543.

Suárez, M. N., Palmisano, G., Ferrer, M. L., Gutiérrez, M. C., Yurdakal, S., Augugliaro,

V., Pagliaro, M., e Monte, F. (2009) Self-assembled titania–silica–sepiolite based nanocomposites for water decontamination. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2070-2075.

Wang, X., Zhang, L., Ji, Z., e Wang, J. (2006). Study of rutile TiO₂ in situ supported on crude sepiolite by liquid phase method. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 34, 932-936.

Wu, S., Duan, Z., Hao, F., Xiong, S., Xiong, W., Lv, Y., e Liu, P. (2017). He'an Luo Preparation of acid-activated sepiolite/Rhodamine B@SiO₂ hybrid fluorescent pigments with high stability. *Dyes and Pigments*, 137, 395-402.

Xu, Z., Jiang, H., Yu, Y. Xu, J., Liang, J., Zhou, L., e Hu, F. (2017). Activation and β-FeOOH modification of sepiolite in one-step hydrothermal reaction and its simulated solar light catalytic reduction of Cr(VI). *Applied Clay Science*, 135, 547–553.

Xu, W.G., Liu, S. F., Lu, S. X., Kang, S. Y., Zhou, Y., e Zhang, H. F. (2010). Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 210–216.

Zhang, L., Li, Z., Wang, L., e Sun, D. (2017). High temperature stable W/O emulsions prepared with in-situ hydrophobically modified rodlike sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 378–384.

Zhang, J. (2015). Preparation method and use of nano TiO₂/sepiolite composite material. CN104857943A.

Zhang, N. (2014). Method for preparing titanium dioxide and sepiolite composite material. CN104645957A.

Zhang, T., Ying, L., e Zhang, Y., (2006). Photocatalyst used for purifying organic

pollutants and its prepn. Method. CN1692979A.

Zhang, Y., Whang, G., e Zhang, G. (2011). Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO₂/sepiolite composites prepared at low temperature. *Chemical Engineering Journal*, 173, 1–10.

**CAPÍTULO 2: FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE EOSINA AMARELA
USANDO TiO₂ SUPORTADO EM SEPIOLITA PELO MÉTODO SOL-GEL**

**FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE EOSINA AMARELA USANDO TiO₂
SUPPORTADO EM SEPIOLITA PELO MÉTODO SOL-GEL**

Wemerson Vieira de Oliveira¹, Josy Antevéli Osajima¹, Edson Cavalcanti da Silva Filho¹

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório
Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia-CT,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

RESUMO

O dióxido de titânio é um material polimorfo com boa estabilidade química. Possui três variedades comuns: rutilo, anatase e brookita. O TiO_2 tem diversas aplicações e é foco de estudo devido às suas diversas propriedades, entre elas sua utilização na descontaminação de águas. O objetivo do trabalho foi preparar um compósito constituído de sepiolita e dióxido de titânio (TiO_2) e utilizar o material em processo fotocatalítico para degradação do corante eosina amarela. A síntese do material foi através do método sol-gel e, posteriormente, fez-se calcinação até $400\text{ }^\circ\text{C}$ para obtenção do TiO_2 em fase anatase. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-x (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) que comprovaram a incorporação do TiO_2 na fase anatase. O compósito intitulado Sep- TiO_2 foi utilizado como catalisador em testes de degradação fotocatalítica do corante aniônico Eosina Amarela. Os testes fotocatalíticos foram realizados sob radiação ultravioleta com concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 g.L^{-1} de catalisador. Também foram realizados testes de fotólise, degradação com sepiolita pura e com variação de pH. As mudanças nas concentrações de corante nos testes de fotólise e fotocatalise foram monitoradas através de espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). O teste com 1,0 g.L^{-1} de catalisador apresentou melhor desempenho, com uma taxa de degradação de 69,13% em 150 min de irradiação. O resultado apresentou uma melhora de 15,48% em relação à fotólise e de 25,99% em comparação com a sepiolita pura. Para os testes fotocatalíticos com variação de pH obteve-se maior percentual de degradação do corante em meio neutro.

Palavras-chave: Argila. Corante. Fotocatálise.

ABSTRACT

Titanium dioxide is a polymorphous material with good chemical stability. It has three common varieties: rutile, anatase and brookite. TiO_2 has several applications and is the study focus due to its various useful properties, among them its use in water decontamination. The work objective was to prepare the composite constituted of sepiolite and titanium dioxide (TiO_2) and use the material in the photocatalytic process for yellow eosin dye degradation. The material synthesis was made by the sol-gel method and later the formulation up to $400\text{ }^\circ\text{C}$ to obtain the anatase phase TiO_2 . The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG) analysis and scanning electron microscopy coupled to dispersive energy spectroscopy (SEM-EDS) and proved TiO_2 incorporation in anatase phase. The composite titled Sep- TiO_2 was used as a catalyst in anionic dye Yellow Eosin photocatalytic degradation tests. The photocatalytic tests were performed with ultraviolet radiation at 0.5; 1.0 and 1.5 g.L^{-1} catalyst concentrations. Photolysis Tests, degradation with pure sepiolite and with pH variation were also carried out. Changes in dye concentrations and photopolymer and photocatalysis tests were monitored by spectrophotometry in the ultraviolet and visible (UV-vis) region. The 1.0 g.L^{-1} catalyst test showed better performance, with a degradation 69.13% rate with 150 min of irradiation. The result showed a 15.48% improvement in relation to photographers and 25.99% in results with pure sepiolite. For the photocatalytic testes with pH variation, a dye degradation higher percentage was obtained in neutral medium.

Keywords: Clay. Dye. Photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, foram desenvolvidos esforços no sentido de produção de tecnologias mais eficazes para a desinfecção de águas contaminadas com poluentes persistentes (Moreira, *et al* 2017). Entre os métodos desenvolvidos destacam-se os processos oxidativos avançados (POA's), especialmente pela capacidade de degradar um grande número de substâncias recalcitrantes através de procedimentos que exigem operação simples e de baixo custo. Estes processos se baseiam na geração *in situ* do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), cujo potencial padrão de oxidação é superado apenas pelo o do flúor (Okte e Sayinsoz, 2008; Vianna, Tôrres e Azevedo, 2008).

Dentre os materiais utilizados em fotocatalise em processos oxidativos avançados destaca-se o TiO_2 . O dióxido de titânio ou titânia é um óxido dos metais de transição com partículas fracamente solúveis em água que também tem sido amplamente utilizado como pigmento branco, protetores de corrosão, células solares e devido as suas atividades catalíticas, é usado na produção de gás hidrogênio. Também conhecido por titânia, o TiO_2 é encontrado em três fases comuns: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) (Gupta e Tripathi, 2001; Shi, *et al.* 2015; Driel *et al.* 2016; Lopez, *et al.* 2016).

A fase brookita do TiO_2 é instável e de pouco interesse. A baixa estabilidade da fase brookita está relacionada às suas características de estrutura e arranjo cristalino (Feltrin, *et al.* 2013). A fase rutilo é formada a temperaturas superiores a 1000 °C e a fase anatase é formada a temperaturas inferiores a 450 °C. (Costa, *et al.* 2006). Das três formas polimórficas do TiO_2 a fase rutilo é a mais abundante, uma vez que é a fase estável em condições ambientes, as fases anatase e brookita transformam-se irreversivelmente a rutilo por aquecimento acima de 600 °C. No entanto, em anos

recentes o TiO_2 na sua forma anatase tem recebido maior atenção devido à sua alta atividade fotocatalítica e o fato de a sua estabilidade estrutural parecer aumentar em partículas de tamanho menores. (Lopez, *et al.*, 2016).

O TiO_2 tem sido utilizado como um fotocatalisador por possui estabilidade química, alto poder oxidante e não ser tóxico (Chen e Dionysiou, 2008). Entre os semicondutores utilizados como fotocatalisador, destaca-se o TiO_2 , devido apresentar eficácia na formação dos pares elétrons (e^-) e lacunas (h^+) ao receberem um fóton de energia ($h\nu$) (Senthilkumaar *et al.* 2006).

Diversos minerais têm sido utilizados para o acoplamento com TiO_2 , especialmente para aplicação em descontaminação de água. Argilas tais como montmorilonita, hectorita, caulinita e laponita estão entre as mais estudadas para a degradação de herbicidas e corantes. Estes materiais possuem estruturas em camadas com grandes áreas de superfície e alta capacidade de permuta catiônica, podendo adsorver substâncias orgânicas na superfície ou espaços interlaminares (Todorova, *et al.* 2014)

Os minerais argilosos tal como atapulgita e sepiolita apresentam uma área superficial de média a alta (125 a 210 m^2/g) e assim podem ser utilizadas como materiais de suporte para catalisadores, entre eles o TiO_2 . (Zhang, Wang e Zhang, 2011).

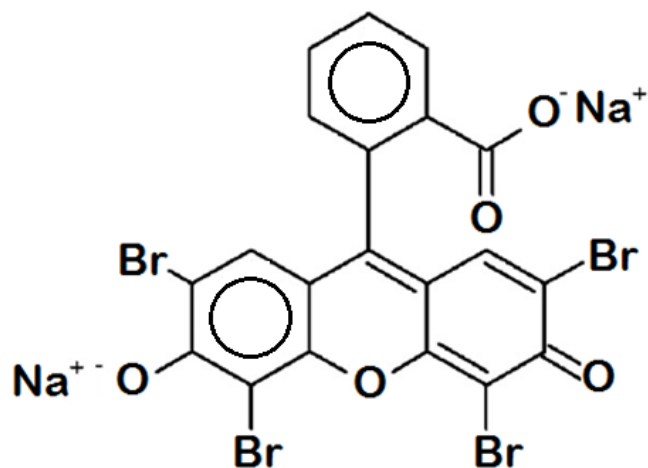
A sepiolita ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) é um filossilicato de ocorrência natural com morfologia fibrosa, encontrada numa grande variedade de ambientes geológicos, principalmente na Espanha, sendo extraída há séculos devido às suas propriedades úteis como boa capacidade de adsorção e não ser tóxica (Giustetto, *et al.* 2011). A estrutura da célula unitária desse argilo-mineral é formada por uma folha octaédrica de óxido/hidróxido de magnésio embalada entre duas camadas de sílica tetraédricas. Os blocos são como fitas que estão ligadas formando uma cavidade aberta (um túnel), em que a água (água zeolítica) e íons trocáveis podem ser acomodados. Cada

um dos cátions Mg^{2+} localizados nas bordas das folhas octaédricas completam a sua coordenação octaédrica ligando-se às moléculas de água (água coordenada). A superfície externa das microfibras de sepiolita é composta por canais e passos estruturais que são determinados pela distribuição dos blocos externos. Esta argila possui grande área superficial específica o que levou a terem uma atenção contínua quanto a seu uso no tratamento fotocatalítico de poluentes (Alkan e Benlikaya, 2009; Adeyemo, Adeyoe e Bello, 2015).

A eosina amarela (EA), $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$, é um corante vermelho rosado com tom levemente amarelado amplamente utilizado para fins de coloração. É empregado para corar lâminas biológicas de espécies bacterianas (Gram) e também é utilizado em vários campos industriais, tais como tintura, impressão, couro, tintas e em pigmentos fluorescentes para dar coloração avermelhada em tecidos de lã (Anita, Kumar e Kumar, 2016; Anirudhan e Rejeena, 2015; Mittal, Jhare e Mittal, 2013; Purkait, DasGupta e De, 2005).

A eosina amarela, cuja estrutura é apresentada na **Figura 1** (p. 39), é um corante aniônico altamente solúvel em água. Informações toxicológicas revelam que o corante pode causar irritação na pele, e nos olhos e a ingestão pode apresentar vários efeitos adversos, particularmente sobre os órgãos vitais como fígado e rins. O contato direto do corante com os olhos pode causar danos permanentes às células ganglionares na superfície interna da retina, provocando problemas nas córneas, a inalação do corante reduz a capacidade de troca gasosa nos pulmões e seus metabólitos também são altamente tóxicos e cancerígenos (Mittal, Jhare e Mittal, 2013).

Figura 1 - Fórmula estrutural da eosina amarela.



De um modo geral, a abordagem mais comum na literatura para a síntese e estabilização de nanopartículas de TiO_2 é o método sol-gel baseado na hidrólise de um alcoóxido de titânio (Anandgaonker *et al.* 2015; Urbano, *et al.* 2011).

O presente trabalho teve como objetivo incorporar o dióxido de titânio na sepiolita pelo método sol-gel e realizar o teste de degradação fotocatalítica do corante eosina amarela em solução aquosa, via catálise heterogênea, utilizando radiação ultravioleta.

2 PARTE EXPERIMENTAL (MATERIAIS E MÉTODOS)

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Argila sepiolita ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), cedida gentilmente pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. César Iborra Viseras da Universidade de Granada, Espanha. Os reagentes e materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram isopropóxido de titânio IV ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) de grau analítico 97% da Sigma-Aldrich, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 35% (130 volumes) da Anidrol, álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) P.A 99,5% da Dinâmica e o corante orgânico eosina amarela ($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$), 691.86 g/mol, da Dinâmica. A argila foi triturada e passou por um tratamento para retirada de impurezas e matéria orgânica, os demais reagentes não necessitaram de tratamento prévio. Nos experimentos foi utilizada água deionizada pelo sistema Milli-Q.

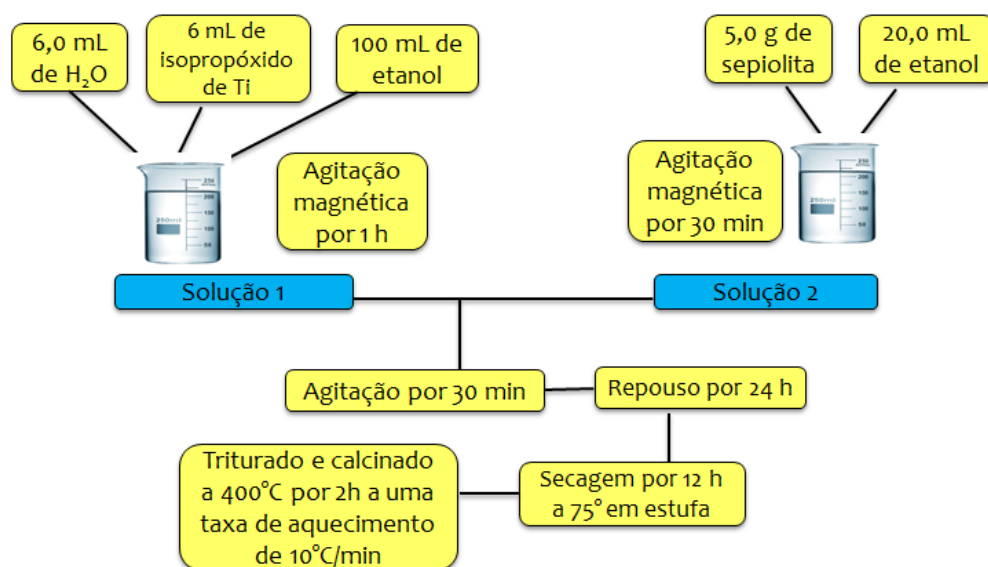
2.2 TRATAMENTO DA ARGILA

A sepiolita foi triturada em um almofariz com pistilo e posteriormente peneirada em malha de 200 mesh. Para retirada da matéria orgânica, a argila foi tratada com 20 mL peróxido de hidrogênio a 35% (130 volumes) diluída em 200 mL de água destilada por um período de 24 horas. Fizeram-se seis lavagens da argila com água destilada e centrifugação. Em seguida, o material foi secado em estufa a 75 °C por 24 horas e novamente macerado e armazenado. O procedimento de tratamento da argila foi semelhante ao descrito na literatura por Zhang *et al.* (2009). Alíquotas do material foram destinadas as análises de difração de raios-x (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

2.3 INCORPORAÇÃO DO TiO₂ À ARGILA

O procedimento para a preparação do compósito TiO₂-Argila foi semelhante ao descrito na literatura no trabalho realizado por Zhang *et al.* (2011). A síntese para incorporação do dióxido de titânio na argila procedeu-se da seguinte maneira: em um béquer foram adicionados 6 mL (0,02 mol) de isopropóxido de titânio Ti[OCH(CH₃)₂]₄ e 6 mL (0,33 mol) de H₂O e, em seguida, foram diluídos em 100 mL (1,72 mol) de etanol (C₂H₆O), obtendo-se a fase sol, depois a mistura foi submetida a agitação magnética por um período de 1 h; em outro béquer adicionou-se 5 g de sepiolita (Mg₈Si₁₂O₃₀(OH)₄(OH₂)₄•nH₂O; n≤8) e 20 mL de etanol (C₂H₆O) e deixou-se sob agitação magnética por 30 min; posteriormente os componentes dos dois béqueres foram misturados em um único recipiente e deixado em repouso por 24 h; após este processo o material obtido foi secado a 75 °C por 12 h em estufa, triturado e finalmente calcinado em mufla por 2 h a uma taxa de aquecimento de 10 °C por min até uma temperatura de em mufla à 400 °C. O material obtido foi armazenado e nomeado como Sep-TiO₂. A Figura 2 apresenta esquematicamente o procedimento experimental.

Figura 2. Procedimento experimental da síntese do compósito Sep-TiO₂.



2.4 CARACTERIZAÇÕES

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

A sepiolita e o compósito Sep-TiO₂ foram caracterizados por DRX, com um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). Os ensaios foram feitos sobre uma faixa angular de 5 a 75° (2 θ) e uma taxa de varredura de 2°/minuto, em modo contínuo.

2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em um equipamento Bruker, modelo Vertex 70. Com um almofariz e pistilo o material foi preparado efetuando-se a redução do tamanho de partícula e misturando-se com KBr em pó em proporções adequadas. Em seguida, a amostra foi colocada no molde e prensada para formar a pastilha. A análise foi realizada na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

2.4.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise da estabilidade térmica da argila e do compósito foi realizada em um equipamento da TA Instruments modelo SDT Q600. Para os ensaios foram utilizados entre 5,0 e 7,0 miligramas de amostra. Os materiais foram aquecidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até uma temperatura de 900 °C em atmosfera de argônio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de energia dispersiva

foram realizadas em um equipamento com fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-EC) da FEI, modelo FEG-250.

2.4.5 Espectrofotometria UV-vis

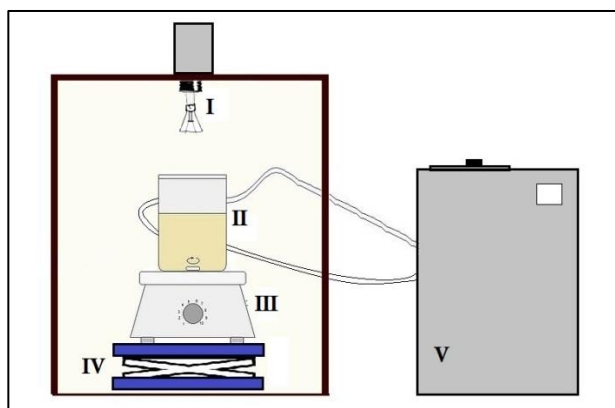
As mudanças nas concentrações de corante nos testes de fotólise e fotocatalise foram monitoradas pela banda de absorção em 516 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo CARY 300.

2.5 TESTES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE

2.5.1 Sistema de radiação

Para realização dos ensaios de fotólise e fotocatalise foi utilizada uma câmara de radiação constituída por uma plataforma elevatória, um agitador magnético, um reator fotoquímico acoplado a um banho termostatizado e uma lâmpada de mercúrio sem bulbo de 125 W. A **Figura 3** ilustra o sistema e materiais utilizados.

Figura 3 – Esquema experimental da câmara de radiação. I-Lâmpada de mercúrio sem bulbo (125 W), II- reator fotoquímico, III - agitador magnético (700 rpm), IV - plataforma elevatória, V - banho termostático (25 °C).



Fonte: autoria própria.

Como fonte de radiação ultravioleta tem-se, na parte superior da câmara, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 watts sem bulbo. A intensidade emitida pela lâmpada foi monitorada com um radiômetro (HANNA - HI 97500 – Luxmeter) obtendo-se o valor de $\pm 10,00 \mu\text{W cm}^{-2}$ para todas as radiações efetuadas. As soluções foram acondicionadas em um reator de vidro borosilicato de 200 mL sob agitador magnético (MARCONI-MA85 L), 700 rpm, e mantido a cerca de 6 cm de distância da lâmpada. Para manutenção do controle da temperatura o sistema foi acoplado a um reator termostático (TECNAL-TE-2005) cuja temperatura manteve-se em torno de $25,0 \pm 1,0$ °C. Para retirada das alíquotas a serem analisadas foi utilizada uma cânula e uma seringa.

2.5.2 Fotólise da eosina amarela

A fotólise do corante eosina amarela foi realizada na concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. O tempo de espera para adição da solução (180 mL) ao reator após ligar a lâmpada foi de 15 minutos. A solução aquosa foi irradiada sob agitação magnética a 700 rpm. A cinética de degradação para a fotólise foi monitorada durante 150 min, em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos. A cada intervalo específico de tempo 2 mL da amostra foram retirados através de uma cânula de silicone com auxílio de uma seringa e acondicionados dentro de um microtubo tipo eppendorf de plástico. As mudanças nas concentrações de corante nos testes de fotólise foram monitoradas pela banda de absorção em 516 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo CARY 300.

2.5.3 Fotocatálise heterogênea da eosina amarela

Um volume de 180 mL de solução aquosa do corante na concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ juntamente com o compósito Sep-TiO₂ foi mantida sob agitação magnética em

um béquer, a 700 rpm, em ambiente com ausência de luz por um período de 30 min. Os testes de foram realizados com concentrações 0,5, 1,0 e 1,5 g.L⁻¹ de catalisador. Posteriormente a suspensão foi despejada no reator do sistema de radiação. Previamente a lâmpada foi ligada até atingir um tempo mínimo de 15 minutos. A cinética de degradação foi monitorada durante 150 min, em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos. A cada intervalo específico de tempo 2 mL da amostra eram retirados através de uma cânula de silicone com auxílio de uma seringa graduada e acondicionados dentro de um microtubo tipo eppendorf de plástico. As amostras dos testes com fotocatalisador depois de coletadas foram centrifugadas e, posteriormente, filtradas com um filtro Millipore Millimex-GV (membrana de teflon não estéril com estrutura de polietileno, porosidade 0,22 µm e diâmetro de 13 mm) de forma a evitar o efeito do espalhamento da luz na realização das análises espectroscópicas. As alterações na concentração da EA foram monitoradas a partir da sua absorção característica a 516 nm (Mittal, Jhare e Mittal, 2013) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo CARY 300 no interval de 200 a 800 nm.

Os processos de degradação fotocatalíticos geralmente seguem a expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood, obedecendo a uma cinética de pseudo primeira ordem, na qual a relação entre $\ln(C/C_0)$ e tempo é aproximadamente linear. Assim, a constante k pode ser calculada de acordo com a equação 1:

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (1)$$

onde C e C₀ correspondem respectivamente às concentrações final e inicial do corante utilizado, k à constante de velocidade de pseudo primeira ordem e t ao tempo de tratamento (Souza, Zamora e Zawadzki, 2008; Du, et al. 2015).

A taxa de degradação do corante eosina amarela foi calcula a partir da equação 2,

$$\% \text{ Degradação} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

onde C e C_0 correspondem às concentrações final e inicial do corante respectivamente, antes e após a irradiação.

2.5.4 Teste de degradação da eosina com sepiolita pura

O teste foi realizado com a concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de argila na solução de corante. Os parâmetros de volume, concentração de corante, coleta e análise foram os mesmos para as amostras dos testes de fotocatalise.

2.5.5 Efeito do pH

O efeito do pH na degradação fotocatalítica da solução de EA ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) contendo $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de Sep-TiO₂ foi estudado variando o pH (4,0; 7,0 e 10) por adição de NaOH ou HCl. Os parâmetros de tempo para o aquecimento da lâmpada e para retirada das alíquotas foram os mesmos para os procedimentos 2.5.2 e 2.5.3.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

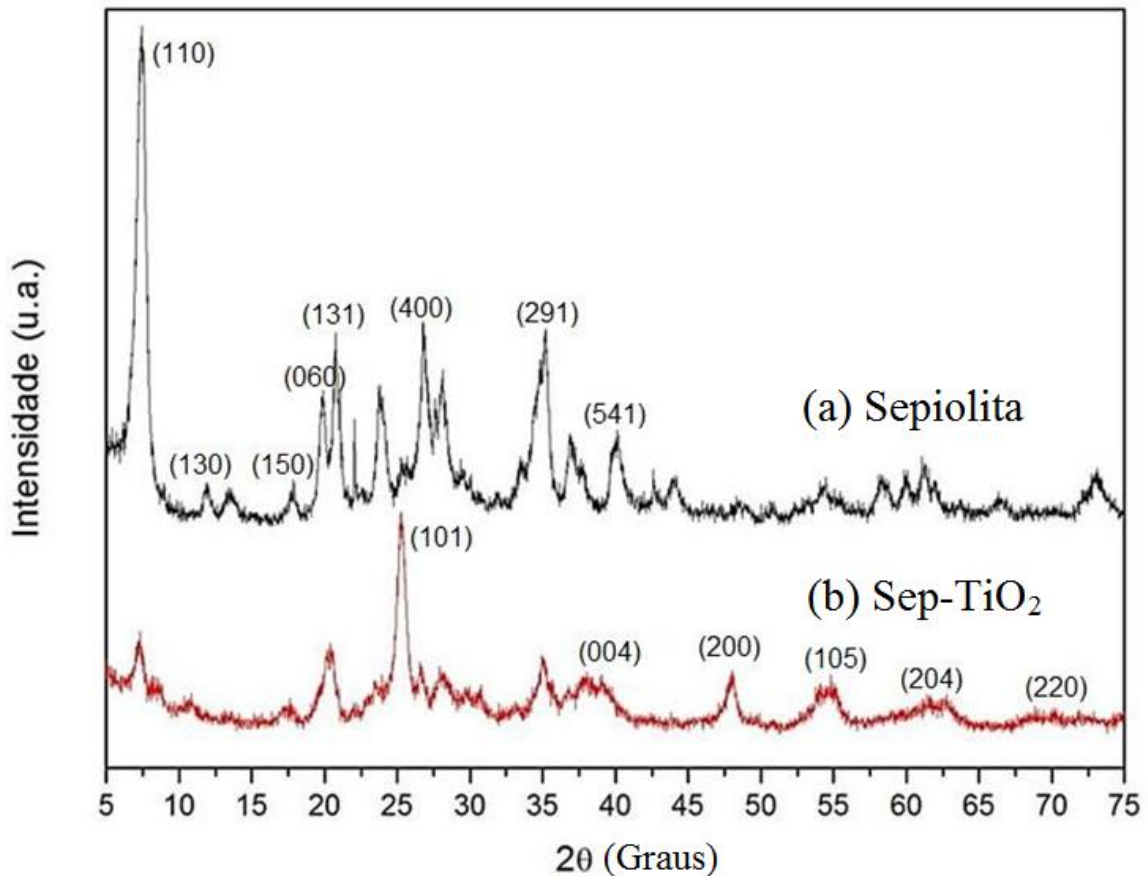
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E COMPÓSITO SINTETIZADO

3.1.1 Análise da difração de raios X (DRX) para a sepiolita e Sep-TiO₂.

Os resultados para a análise de difração de raios X da argila sepiolita e do compósito Sep-TiO₂ estão presentes na **Figura 4** (p.48). O difratograma para a sepiolita (a) apresentou reflexões em $2\theta = 7,44^\circ; 12,06^\circ; 13,38^\circ; 17,86^\circ; 19,90^\circ; 20,76^\circ; 23,72^\circ; 26,74^\circ; 28,12^\circ; 35,16^\circ; 36,84^\circ$ e $40,14^\circ$ atribuídos aos planos (110), (130), (200), (150), (060), (131), (260), (400), (331), (191), (291) e (541). Esses são os principais picos de difração e planos característicos do argilomineral sepiolita (Fernandes, Manjubala e Hitzky, 2011; Yiang, Xiaoyong e Zhang, 2016).

No difratograma do compósito Sep-TiO₂ (b) observa-se o surgimento de novos picos com reflexões em $2\theta = 25,3^\circ; 37,9^\circ; 47,6^\circ$ e $55,0^\circ$ que correspondem aos planos (101), (004), (200) e (105) que são típicos do TiO₂ na fase anatase (Anandgaonker et al. 2015; Lopes, *et al.* 2016). O pico de difração mais intenso e característico do TiO₂ na fase anatase foi detectado a $25,3^\circ$ sendo atribuído ao plano (101). O dióxido de titânio na fase anatase também apresenta outros picos de difração característicos em 2θ à aproximadamente $37,9^\circ; 38,6^\circ; 48,0^\circ; 54,0^\circ$ e $55,0^\circ$ referentes aos planos (103), (004), (112), (200), (105) e (211) (Okte e Sayinsoz, 2008). Os Difratogramas da sepiolita e do compósito Sep-TiO₂ identificam que os materiais são cristalinos.

Figura 4 – Difratomogramas da Sepiolita (a) e do composto Sep-TiO₂ (b).



3.1.2 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a sepiolita e Sep-TiO₂.

A **Figura 5** (p.50) apresenta o espectro de infravermelho (FTIR) para a sepiolita e para o composto Sep-TiO₂. As bandas entre 3700 e 3400 cm⁻¹ são atribuídas à presença de diferentes tipos de moléculas de água na estrutura do mineral (adsorvida e água zeolítica) e ao grupo OH octaédricamente coordenado com o Mg e superfície. Mais especificamente:

- As bandas entre 3700 e 3570 cm⁻¹ são correspondentes ao alongamento de vibração de grupos hidroxila (OH) ligados a folha octaédrica com íons Mg localizados nos blocos interiores da sepiolita e a vibrações de alongamento na superfície da argila. A banda em 3574 cm⁻¹ é atribuído ao Mg coordenado à água

(vibração de alongamento Mg-OH)

- A banda em torno de 1669 cm^{-1} é referente à presença de água zeolítica nos canais nanoestruturados do argilomineral. A banda presente no espectro é atribuída ao alongamento e flexão de hidroxila de água zeolítica presente na argila.
- A banda presente em 690 cm^{-1} é atribuída à presença de vibrações de alongamento de grupos hidroxila (OH) ligados a folha octaédrica com íons magnésio.
- As bandas em aproximadamente 440 cm^{-1} é atribuído a vibração de ligações Si-O-Mg.
- As bandas compreendidas entre 1031 e 1400 cm^{-1} são características de silicatos e aparecem devido à vibração de ligações Si-O-Si. (Perraki e Orfanoudaki, 2008; Ying, Xiaoyoung e Zhang, 2016).

O surgimento das bandas em 3421 e 1639 cm^{-1} é causado por vibrações de alongamento provocado pela interação de moléculas de água intercaladas sobre a superfície do catalisador. O desaparecimento das bandas em 3618 e 3557 cm^{-1} pode ser provocada por imobilização das partículas de TiO_2 nas intercamadas da argila ou pela presença de átomos de titânio nestes locais, conduzindo a uma redução dos grupos OH (Zhang, Wang e Zhang, 2011). A banda presente em 1031 cm^{-1} é devido ao alongamento das ligações Si-O nos grupos Si-O-Si da folha tetraédrica do mineral. Essa banda indica que a estrutura básica da sepiolita não foi alterada.

A **Tabela 1** (p. 50) apresenta a atribuição das bandas de FTIR presentes no espectro de sepiolita.

Figura 5 – Espectro de infravermelho para a Sepiolita (a) e para o compósito Sep-TiO₂ (b).

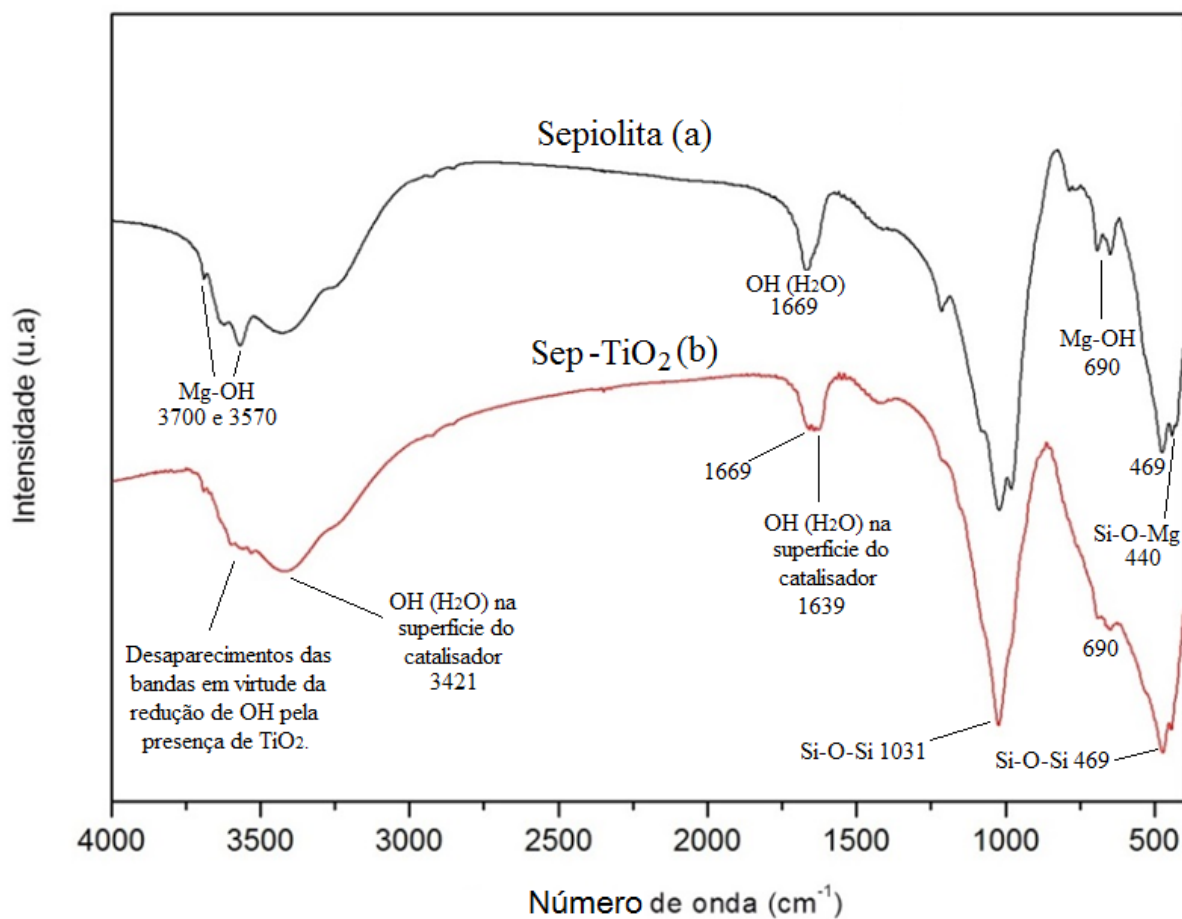


Tabela 1. Atribuição das bandas de FTIR presentes no espectro da sepiolita.

Sepiolita sem tratamento térmico.		Tratamento a 350°C
Mg-água coordenada: vibrações de alongamento.	3574 cm ⁻¹	Ligeira diminuição
Vibrações de estiramento de água zeolítica.	3419 cm ⁻¹	Diminuição significativa
Vibrações de flexão de água zeolítica.	1663 cm ⁻¹	Ligeira diminuição
Vibração Si-O-Si.	1209 cm ⁻¹	Inalterado
Vibração no plano Si-O-Si.	1023 cm ⁻¹	Inalterado
Coordenação octaédrica Mg-OH: flexão de vibrações.	786 cm ⁻¹	Inalterado
Coordenação octaédrica Mg-OH: flexão de vibrações.	645 cm ⁻¹	Inalterado
Vibração no plano Si-O-Si	473 cm ⁻¹	Inalterado
Vibração Si-O-Mg	440 cm ⁻¹	Inalterado

Fonte: Perraki e Orfanoudaki (2008).

3.1.3 Análise termogravimétrica para a sepiolita e para o compósito Sep-TiO₂

De acordo com os dados obtidos de TG, para a sepiolita, **Figura 6** (p. 52), as perdas de massa em decorrência do aumento da temperatura de calcinação, foram de;

- 9,0% até 400 °C proveniente da perda de água livre (água adsorvida na superfície), a ~100°C; e também devido as primeiras moléculas de H₂O coordenadas aos átomos de Mg da folha octaédrica, para o pico em ~280°C;
- 2,5% de 400 a 600 °C, que ocorre em decorrência da perda do restante das moléculas de água de coordenação e também pela desidroxilação da folha tetraédrica. Ocorreu desidratação total da argila e houve formação de sepiolita anidra;
- 2,4% de 600 a 820 °C, com pico em 800 °C, que ocorre devido a perda do restante dos grupos hidroxila octaedricamente coordenados. Como um resultado da desidroxilação a chamada sepiolita anidra é transformada em uma fase amorfa chamada de meta-sepiolita.
- Acima de 820 °C ocorre recristalização da fase desidroxilada e formação de enstatite (MgSiO₃) (Alkan e Benlikaya, 2009; Bispo et al. 2011).

As referidas transformações ocorridas são representadas pelas seguintes reações químicas (Perraki e Orfanoudaki, 2008):

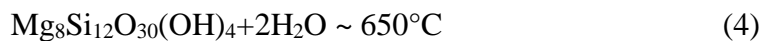
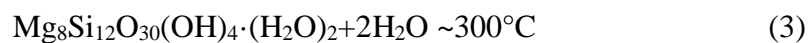
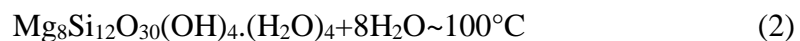
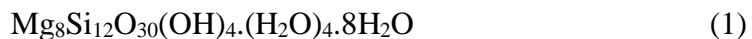
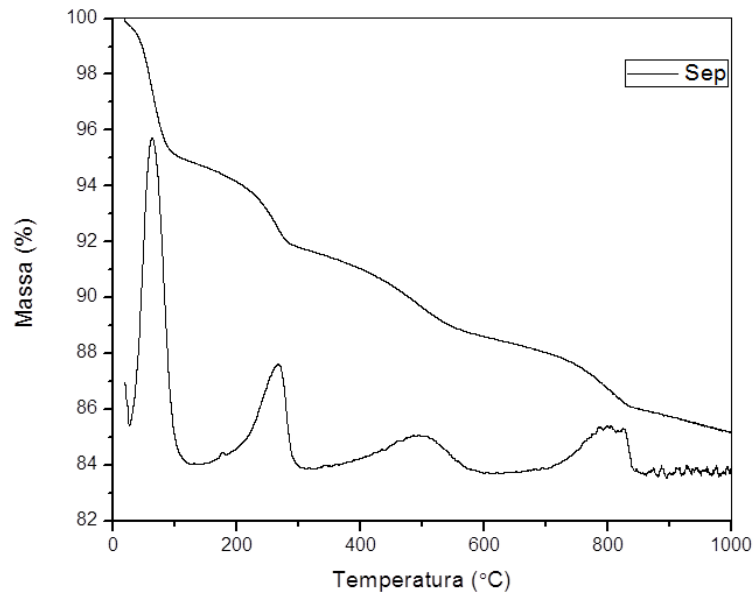
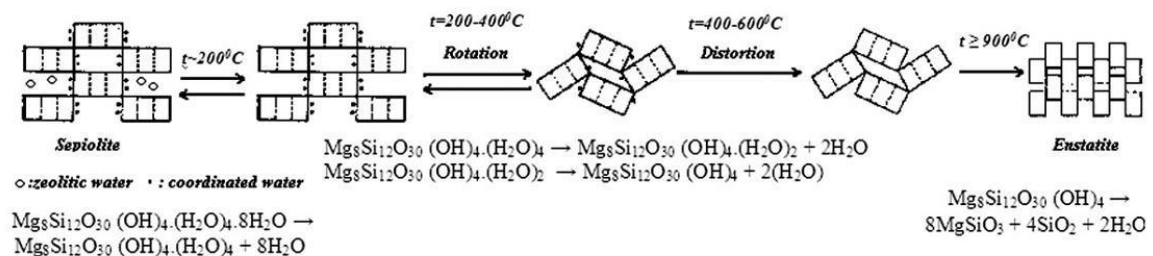


Figura 6 – Curva termogravimétrica de decomposição da sepiolita.



A perda de massa da sepiolita foi atribuída pela diminuição do teor de água e desidroxilação do mineral. A **Figura 7** apresenta a sequência de eventos que ocorreram com sepiolita: diminuição seu teor de água, desidroxilação e, também, mudanças na estrutura cristalina durante o aquecimento.

Figura 7 – Resumo das reações que ocorrem durante o aquecimento da sepiolita.



Fonte: Alkan e Benlikaya (2009, p. 3766)

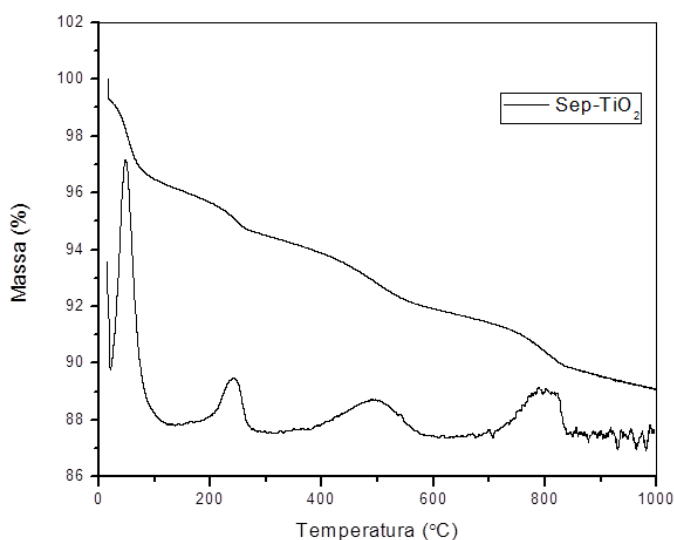
Diversos autores relatam a formação de uma mistura de enstatite $MgSiO_3$ e cristobalite (SiO_2) na forma de resíduos quando se aquece a sepiolita acima de $830^\circ C$. (Bispo *et al.*, 2011).

Apesar de grande semelhança entre as curvas termogravimétricas da sepiolita e do compósito Sep-TiO₂ observa-se algumas diferenças. Na **Figura 8** nota-se na curva termogravimétrica que as perdas de massa no compósito foram menos acentuadas evidenciando-se assim alterações na composição do novo material. A perda inicial de massa foi de 5,5% está associada à perda de moléculas de água. A remoção de moléculas de água coordenadas as espécies titânia ocorrem no intervalo de temperatura de 100-300 °C (Okte e Sayinsoz, 2008). A perda seguinte de massa é proveniente da desidroxilação do material. A redução da perda de massa pode ser atribuída a dois motivos:

- O primeiro: massas iguais de argila e compósito terão diferentes massas de água. O compósito com TiO₂ contém menor quantidade de água e, portanto, durante o aquecimento, não irá perder massa de água na mesma proporção da argila.
- O segundo: é atribuído às temperaturas de calcinação superiores a 400 °C que favorecem a uma menor reidratação de dos canais zeólitos. Esta temperatura é considerada o limite para a reidratação completa da sepiolita modificada termicamente (Karamantis et al., 2011)

A perda total de massa é de aproximadamente 9,0%.

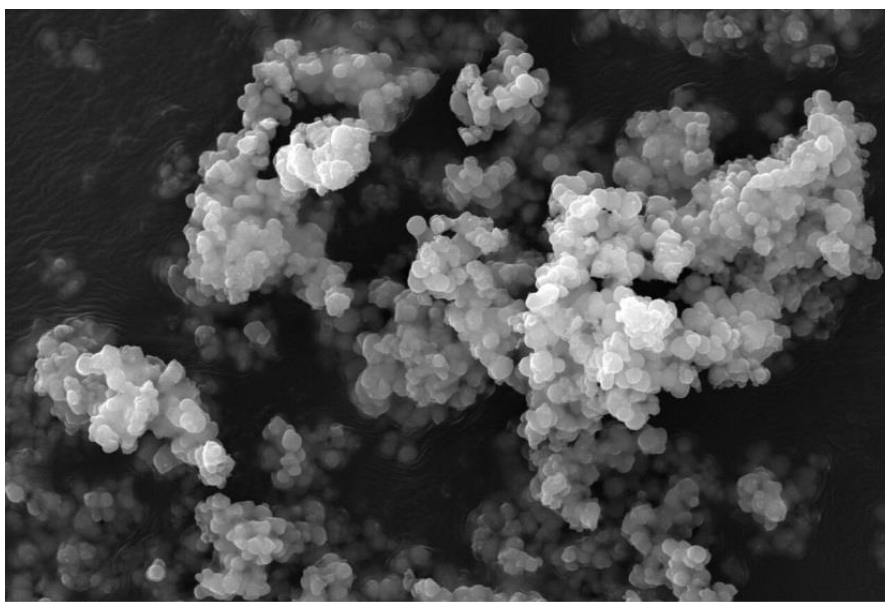
Figura 8 – Curva termogravimétrica de decomposição do compósito Sep-TiO₂.



3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a sepiolita e Sep-TiO₂.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura para o dióxido de titânio presente na **Figura 9** apresenta aglomerados maiores do que 10 µm, constituídos por partículas menores do que 1 µm. Resultados semelhantes foram publicados por Alkan e Benlikaya (2009). A morfologia das partículas investigadas por meio de microscopia eletrônica de varredura indicam a presença de agregados puros em pó de partículas de TiO₂ na fase anatase (Kandiel et al. 2010).

Figura 9 – Fotografia obtida por MEV para amostra de TiO₂



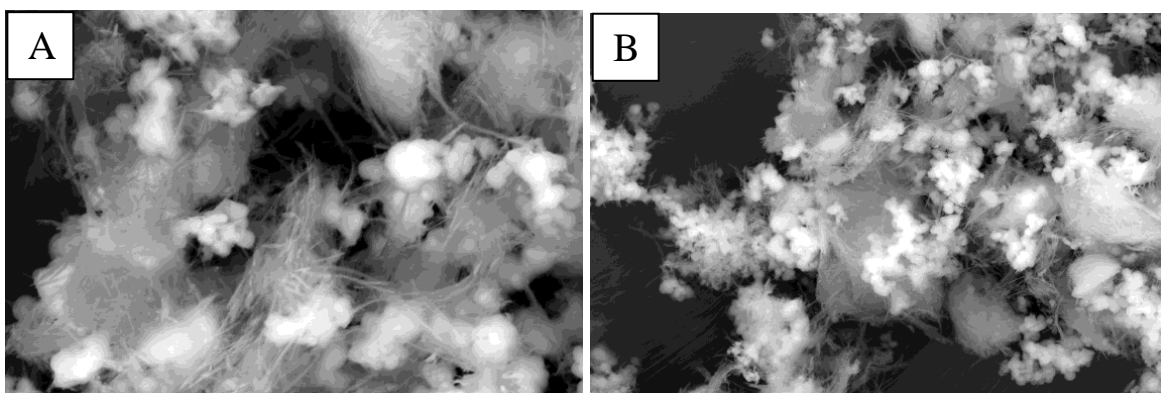
A imagem de microscopia eletrônica de varredura para a sepiolita mostra a agregação de microfibras que podem apresentar tamanhos de até 100 nm e com uma grande área de superfície específica (Zhu, *et al.* 2012). Analisando-se a imagem de MEV presente na **Figura 10**, observa-se que o argilomineral sepiolita apresenta morfologia fibrosa.

Figura 10 – Fotografia obtida por MEV para amostra de sepiolita.



As imagens da análise de MEV para o compósito sintetizado estão presentes na Figura 11. Em (A) com um aumento de 50 mil vezes e em (B) 20 mil vezes. Analisando as imagens observa-se que o material apresenta, além de morfologia fibrosa, um conjunto de aglomerados, o que identifica a presença do dióxido de titânio na fase anatase (Urbano, et al. 2011).

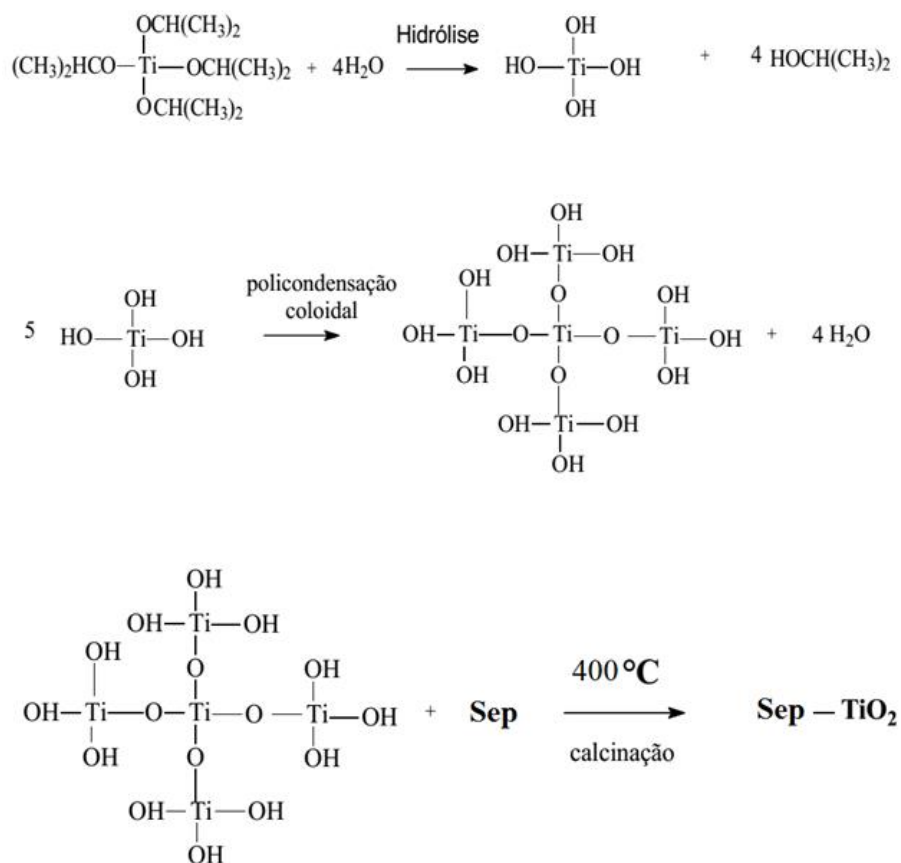
Figura 11 – Fotografia obtida por MEV para o compósito Sep-TiO₂.



A formação do óxido de titânio pode ser entendida como pequenas partículas de Ti(OH)₄ coloidais precipitadas na superfície da sepiolita, a mesma interage com as hidroxilas superficiais das fibras gerando assim as partículas de TiO₂ incorporadas

na estrutura da argila. Um possível mecanismo de formação para tal processo das partículas está no esquema presente na **Figura 12**.

Figura 12 – Representação esquemática da formação do TiO_2 na superfície da sepiolita.

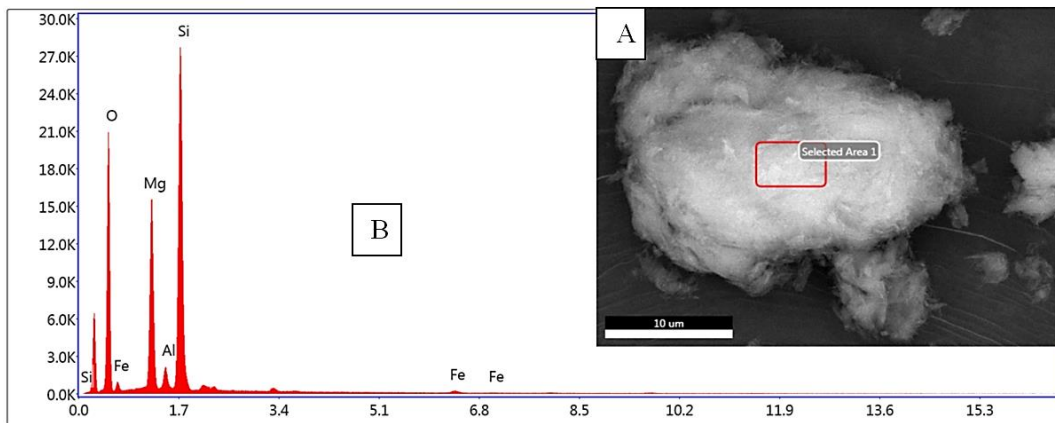


Fonte: Adaptado de HANZL, 2009.

As análises por EDS foram úteis para caracterização química qualitativa elementar das amostras dos materiais. O espectro de EDS presente na **Figura 13** (p. 57) identificou a presença dos elementos silício, oxigênio e magnésio que são os elementos constituintes da sepiolita. O espectro também identificou em pequenas quantidades a presença de alumínio e ferro. Os argilominerais, por serem naturais, podem ter agregados como quartzo, carbonatos, mica, feldspato esmectita e também impurezas nos canais estruturais. A análise de EDS mostra que a sepiolita é composta, principalmente de

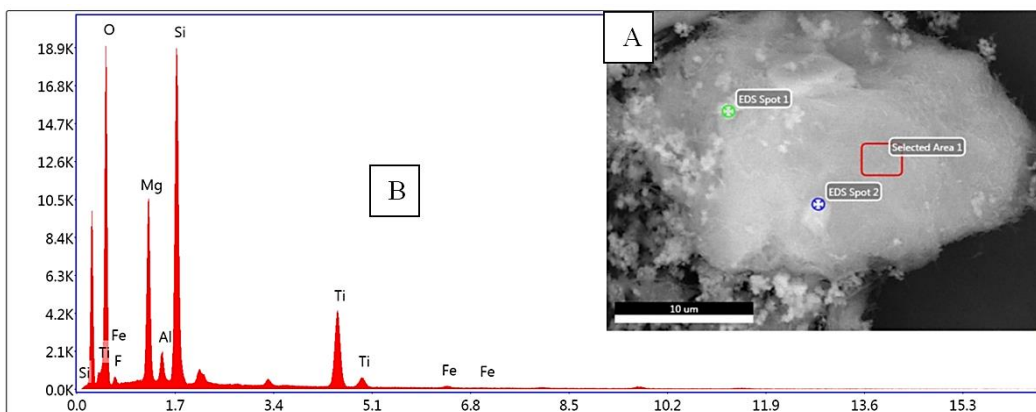
silício, oxigênio e magnésio e de pequenas quantidades de ferro e alumínio (Akbulut e Kadir, 2003; Bahabadi, Farpoor e Mehrizi 2017).

Figura 13 – Superfície da sepiolita pura. (A) MEV da superfície e (B) espectro de EDS para a área analisada.



O espectro de EDS para o compósito Sep-TiO₂ é apresentado na **Figura 14**. O resultado identificou a presença dos elementos silício, oxigênio, magnésio e titânio e em menores quantidades os elementos ferro e alumínio. Os resultados são semelhantes aos apresentados no trabalho de Okte e Sayinsoz (2008). Os resultados de EDS mostraram a presença de titânio na argila após modificação.

Figura 14 – Superfície do compósito Sep-TiO₂. (A) MEV da superfície e (B) espectro de EDS para a área analisada.



3.2 TESTES DE DEGRAÇÃO DO CORANTE

3.2.1 Fotólise e fotocatálise da eosina amarela e teste de degradação com sepiolita pura.

A fotólise do corante eosina amarela em solução aquosa ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) apresentou pico característico em 516 nm para os grupos cromóforos (Mittal, Jhare e Mittal, 2013). A Figura 15 apresenta os espectros de absorção da solução de eosina amarela para fotólise com radiação UV no intervalo de 0 a 150 min. Com o passar do tempo de radiação houve um decréscimo do máximo de absorção relativo aos grupos cromóforos, confirmando assim o processo de degradação do corante por fotólise. A Figura 16 apresenta os espectros de absorção do corante para o teste de degradação com o fotocatalisador (Sep-TiO₂) para as concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 g.L⁻¹ para o mesmo intervalo de tempo da fotólise. Houve diminuição mais acentuada dos picos de absorção máxima (516 nm) referentes ao grupo cromóforo do substrato nos três testes confirmando assim um aumento na diminuição na concentração de corante no sistema teste.

Figura 15 – Espectros de absorção de EA para fotólise após irradiação UV de 0 a 150 minutos.

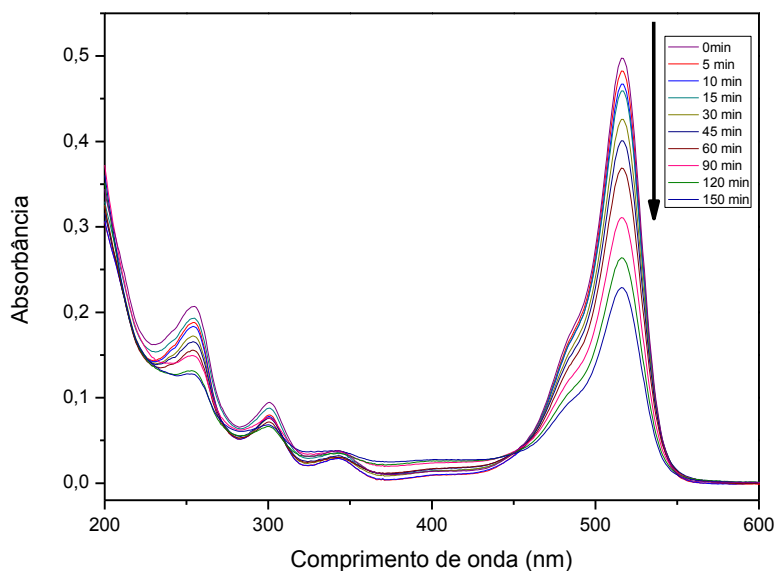
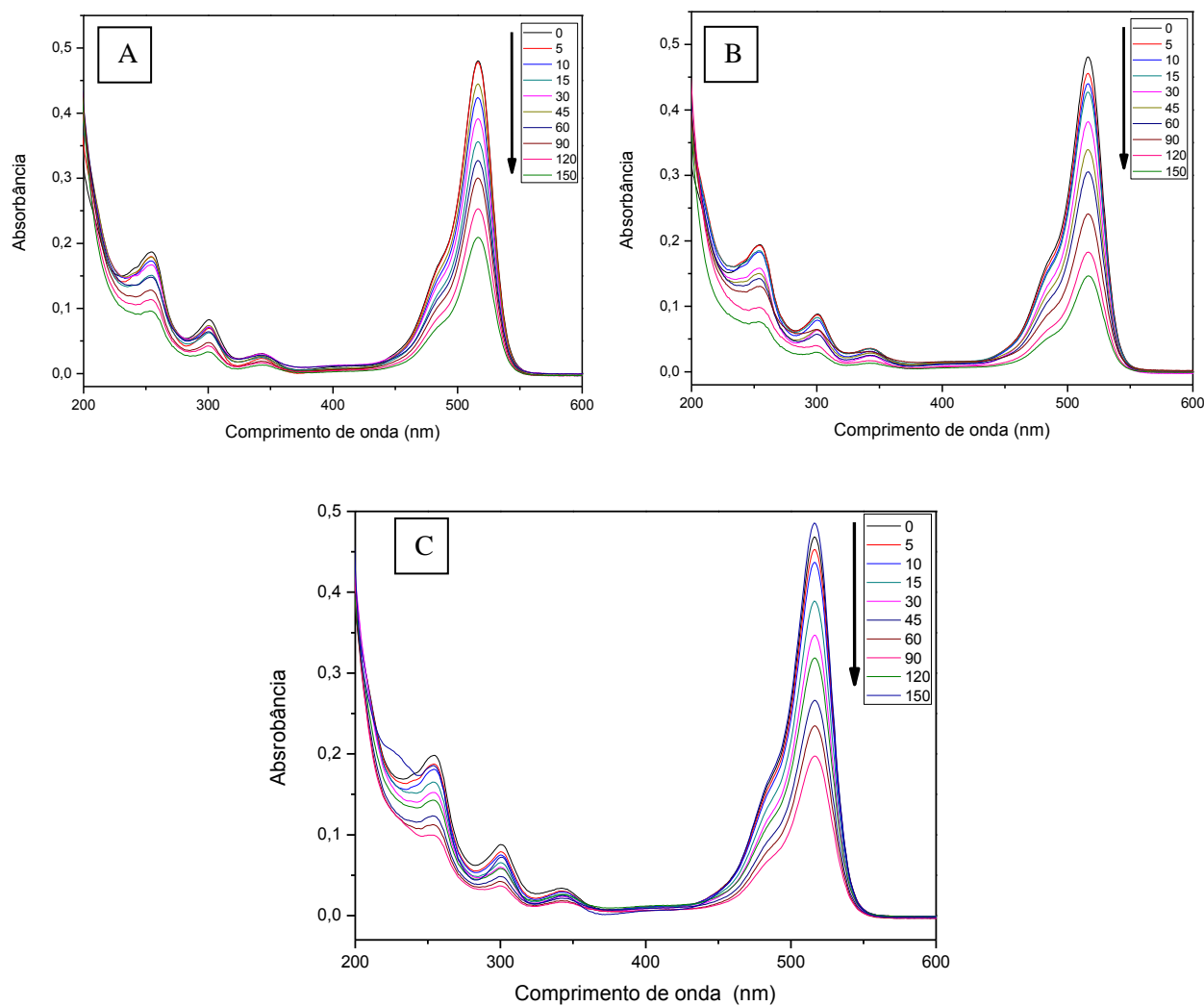
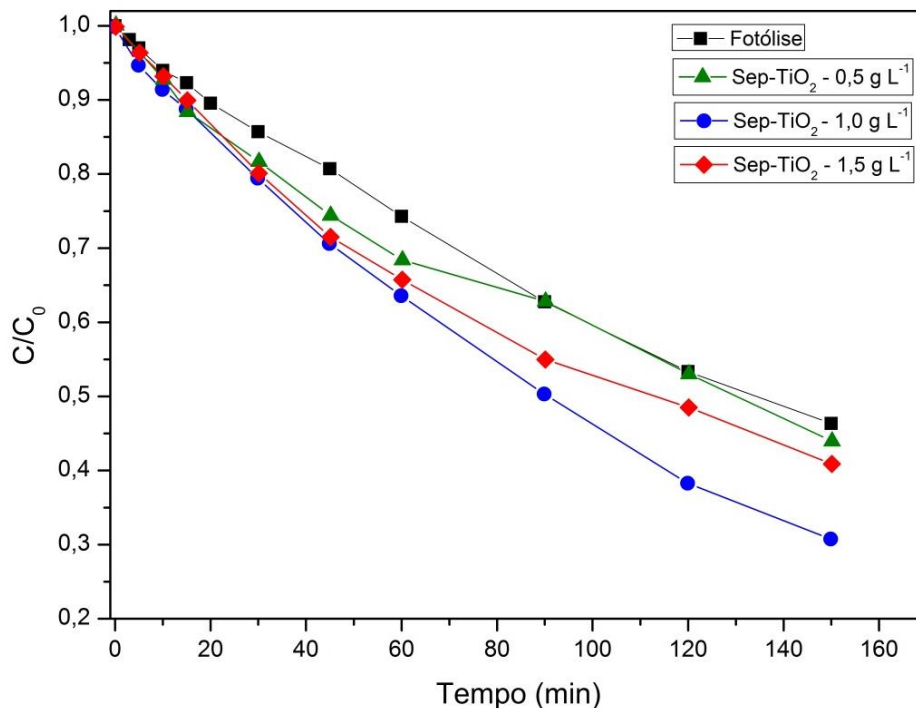


Figura 16 – Espectros de absorção de EA para fotocatalise após radiação UV de 0 a 150 minutos. (A) 0,5 g.L⁻¹, (B) 1,0 g.L⁻¹ e (C) 1,5 g.L⁻¹ de fotocatalisador.



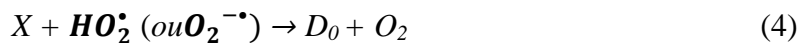
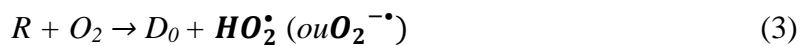
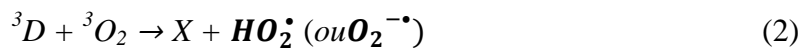
O desaparecimento da concentração do corante eosina amarela em função em função da fotólise ou fotocatalise nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 g/L⁻¹ de Sep-TiO₂ e do tempo de irradiação foi monitorado pela diminuição da banda de absorção em 516 nm e está representado na Figura 17.

Figura 17 – Comparação da fotólise e fotocatalise com Sep-TiO₂ em três diferentes concentrações na degradação da eosina amarela.



A diminuição na concentração da eosina amarela pelo processo de fotólise pode ser explicada considerando que o mecanismo de degradação pode envolver a participação de oxigênio singlete e pela formação de espécies reativas (hidroxilas e hidroperóxido). Essas espécies podem ser formadas através da interação entre a radiação ultravioleta, moléculas de água e o oxigênio dissolvido no meio reacional ou presente sobre a superfície da solução irradiada (Yassumoto, Monezi e Takasshima, 2009).

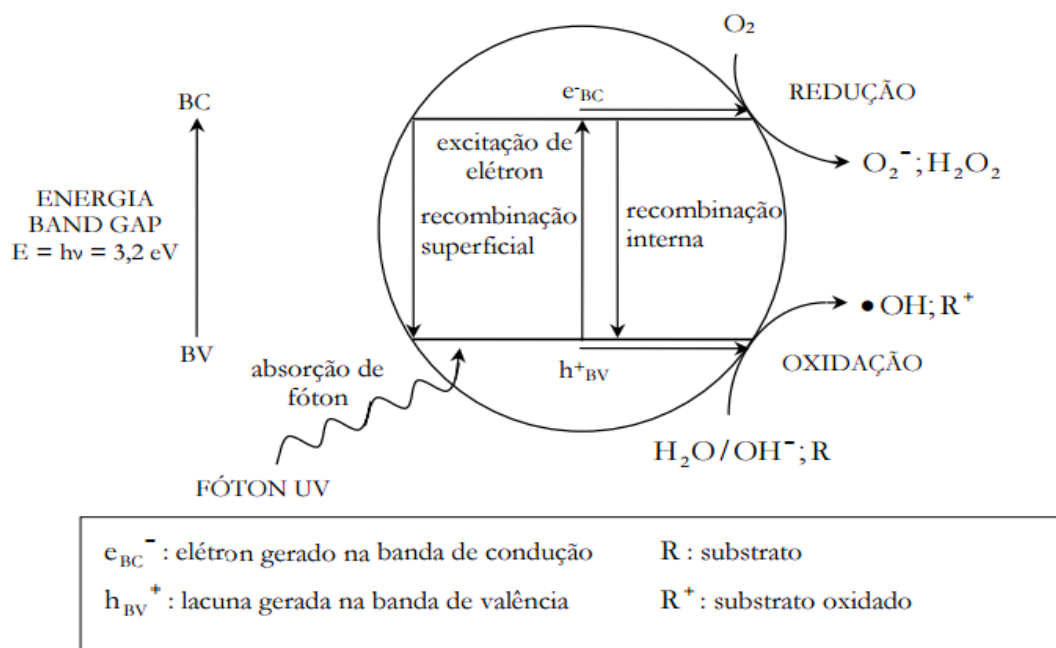
De acordo com Onu *et al.* (1998), moléculas de corante na presença de oxigênio podem sofrer as seguintes transformações:



Onde D_0 representa o estado fundamental do corante e 3D o estado excitado triplete. R e X representam a molécula do corante no estado semi-reduzido e semi-oxidado e 3O_2 e 1O_2 oxigênio triplete e singleto, respectivamente. O corante no estado triplete (3D) reage com o oxigênio no estado triplete (3O_2) gerando o oxigênio singleto (1O_2). O 3D também pode reagir com o 3O_2 e formar uma espécie intermediária $D-OO\bullet$, que pode abstrair um hidrogênio de outra molécula do corante, formando um hidroperóxido, e conseqüentemente formando o $HO_2\bullet$. As espécies formadas durante o processo de degradação como 1O_2 e $HO_2\bullet$ podem voltar a reagir com o corante provocando sua degradação (Thomas e Allen, 2002).

O TiO_2 , apresenta eficácia na formação dos pares elétrons (e^-) e lacunas (h^+) ao receber um fóton de energia ($h\nu$) (Senthilkumaar *et al.* 2006). A Figura 18 apresenta o mecanismo simplificado da fotoativação do catalisador TiO_2 .

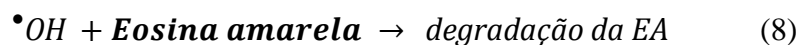
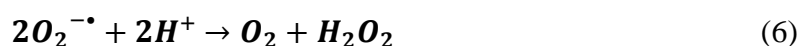
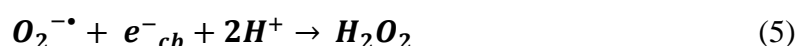
Figura 18 – Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2



Fonte: Ferreira (2005, p. 6)

As espécies formadas por ação do catalisador favorece o processo de degradação

do substrato. O mecanismo de um processo de degradação com fotocatalisador é explicado pelas seguintes equações (Saravanan et. al, 2013; Lam, et. al 2015; Nezamzadeh-Ejehie e Khodabakhshi-Chermahini, 2014):



A porcentagem de degradação do corante eosina amarela após 150 minutos de radiação foi calculada através da equação (% de degradação = $\left(\frac{c_0 - c}{c_0}\right) \times 100\%$), considerando a banda de absorção em 516 nm. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem de degradação do corante eosina amarela com diferentes concentrações de catalisador.

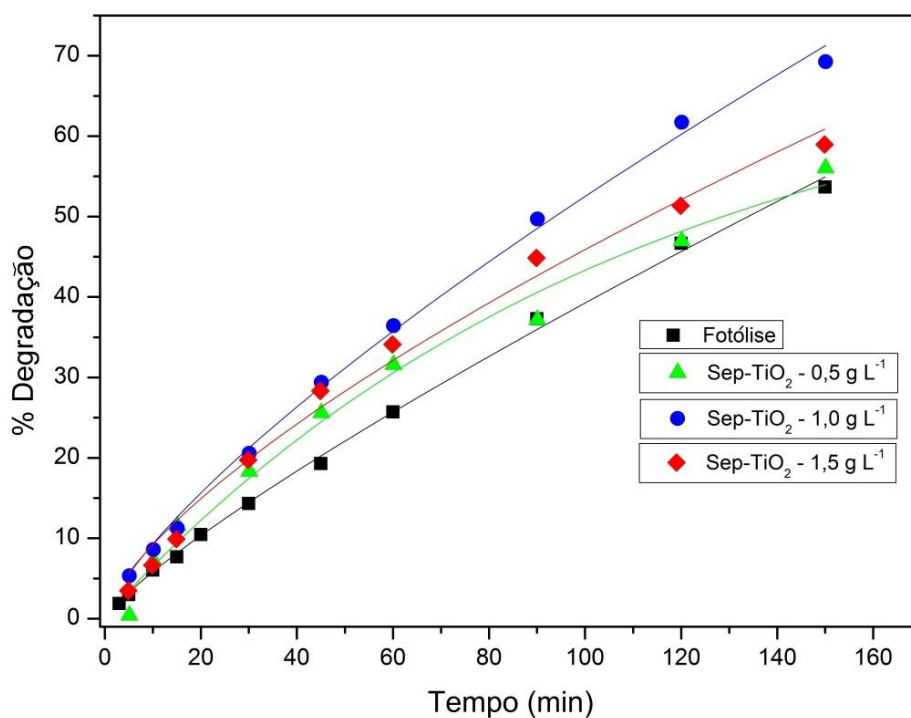
Método	% de degradação em 150 min
Fotólise	53,65%
Fotocatálise Sep-TiO ₂ 0,5 g.L ⁻¹	56,11%
Fotocatálise Sep-TiO ₂ 1,0 g.L ⁻¹	69,13%
Fotocatálise Sep-TiO ₂ 1,5 g.L ⁻¹	59,00%

O melhor resultado foi para o teste fotocatalítico com 1,0 g.L⁻¹ de fotocatalisador com um percentual 15,5% mais eficiente em relação a fotólise. A diminuição na

eficiência da fotodegradação de EA para a concentração com $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de fotocatalisador pode ser explicada pelo aumento da quantidade de material em suspensão no meio reacional impedindo a incidência da radiação UV na solução. A alta concentração de fotocatalisador aumenta a opacidade da suspensão e o espalhamento da luz UV, impedindo assim a passagem total de radiação através da mistura reacional, diminuindo a constante de velocidade do processo fotocatalítico (Arques *et al.* 2007; Kertész Cakl e Jiráncová, 2014).

A **Figura 19** apresenta o gráfico com a taxa de degradação da EA para a fotólise, e fotocátalise nas três concentrações de fotocatalisador ($0,5$, $1,0$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$) para os intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos de irradiação.

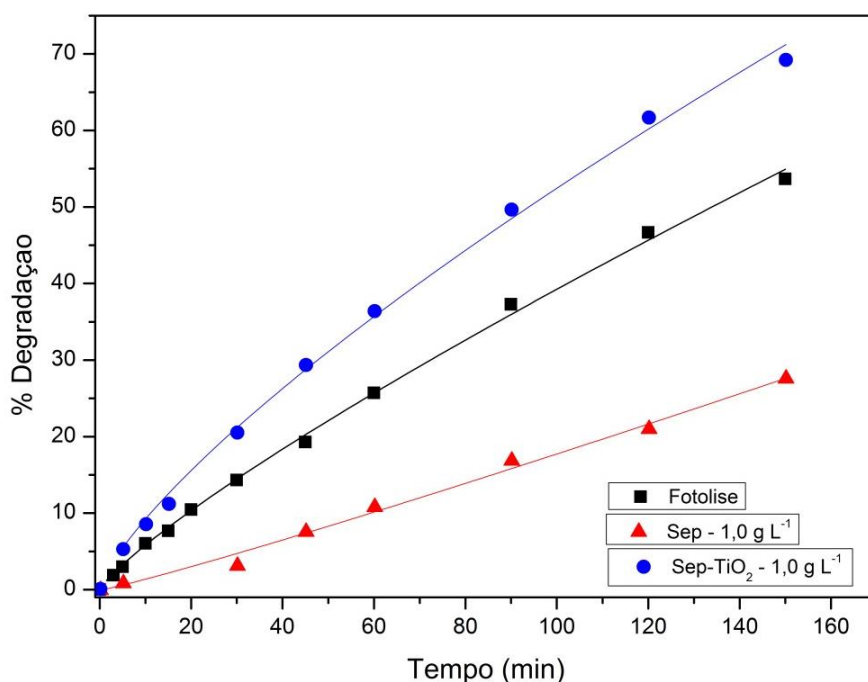
Figura 19 – Taxa de degradação do corante EA em intervalos de tempo de 0 a 150 minutos.



A **Figura 20** (p.64) mostra os resultados comparativos entre fotólise, melhor

resultado para a fotocatalise ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e o teste de degradação da eosina com sepiolita pura. A argila pura não apresenta resultado fotocatalítico e funciona como bloqueador no processo de degradação do corante. Argilas puras apresentam efeito de blindagem, ou seja, podem absorver ou dispersar uma porcentagem de luz UV de entrada, acarretando a diminuição do processo fotocatalítico (Papoulis, *et al.* 2010).

Figura 20 – Taxa de degradação versus tempo de irradiação para fotólise, fotocatalise com sepiolita ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e fotocatalise com Sep-TiO₂ ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$).



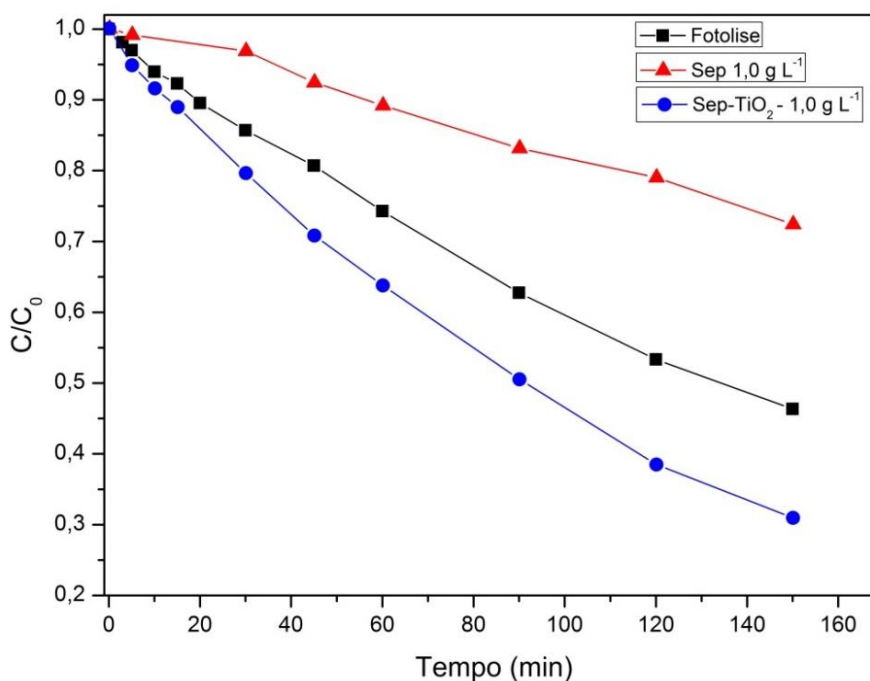
A Tabela 3 apresenta os resultados em valores percentuais de degradação de EA para os testes realizados para o tempo de 150 min de irradiação com luz ultravioleta. O teste realizado com sepiolita não apresentou eficiência fotocatalítica.

Tabela 3 – Percentual de degradação de EA em 150 min de irradiação.

Método	% de degradação em 150 min
Fotólise	53,65%
Fotocatalise Sep-TiO ₂ $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	69,13%
Fotocatalise com sepiolita $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	27,66%

No gráfico de concentração versus tempo de irradiação presente na Figura 21, nota-se que o compósito constituído por sepiolita e TiO_2 apresentou o melhor resultado na degradação do corante e que a fotólise foi mais eficiente que o uso da Sepiolita. A argila não é um catalisador e houve diminuição da cinética de degradação do substrato com radiação UV.

Figura 21 – Concentração versus tempo de irradiação para os experimentos de fotólise e fotocatalise com sepiolita e Sep- TiO_2 na concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.



3.2.2 Efeito do pH

Através da análise da **Figura 22** (p. 67) observa-se que o maior desempenho fotocatalítico do compósito Sep- TiO_2 foi em pH neutro. O pH pode ter grande efeito na fotodegradação de corantes. A variação do pH altera a carga superficial das partículas de TiO_2 , ou seja, sob condições ácidas ou alcalinas a superfície do dióxido de titânio pode ser protonada ou desprotonada, conforme as equações 15 e 16, respectivamente:



Assim, a superfície do TiO_2 presente no compósito permanecerá carregada positivamente em meio ácido e negativamente em meio básico. É relatado que o dióxido de titânio tem maior atividade oxidante a pH mais baixo, mas o excesso de íons H^+ pode diminuir a taxa de reação (Rauf e Asraf, 2009). O fato do teste em pH apresentar a melhor eficiência em pH neutro pode ser explicado pelo fato de radicais hidroxila serem consideradas espécies predominantes em pH neutro e básico. Radicais $\bullet\text{OH}$ são mais fáceis de serem gerados pela oxidação com mais íons hidróxidos disponíveis na superfície do TiO_2 , assim a eficiência do processo logicamente aumenta, entretanto com um aumento significativo de pH o excesso de íons OH^- dificulta a formação de radicais hidroxila. Em soluções alcalinas haverá repulsão coulômbica entre a superfície carregada negativa do fotocatalisador e os ânions hidróxido, este fato poderia impedir a formação de $\bullet\text{OH}$ e assim diminuir a fotoxidação (Akpan e Hameed, 2009). Com excesso de OH^- também haverá competição entre moléculas do corante aniônico para adsorverem na superfície do fotocatalisador (Debnath *et al.* 2015). Também existe a repulsão coulômbica entre os ânions do corante e a superfície do catalisador carregada negativamente e isso diminui a adsorção do corante sobre a superfície do material. Portanto, a natureza do corante (aniônico ou catiônico) e o pH são dois fatores que influenciam a atividade do fotocatalisador (Akpan e Hameed, 2009 e Debnath *et al.* 2015).

A **Figura 23** (p. 67) apresenta os percentuais de degradação de EA de 0 a 150 min de irradiação UV para as diferentes faixas de pH. Os resultados obtidos após os testes estão presentes em valores percentuais na Tabela 4 (p. 67).

Tabela 4 – Percentual de degradação de EA em pH ácido, neutro e básico.

Valor de pH	pH 4,0	pH 7,0	pH 10
% de degradação	48,95%	69,13%	48,39%

Figura 22 - Efeito do pH na fotocatalise da eosina amarela ($2,0 \times 10^{-5} \text{ m.L}^{-1}$) com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de Sep-TiO₂.

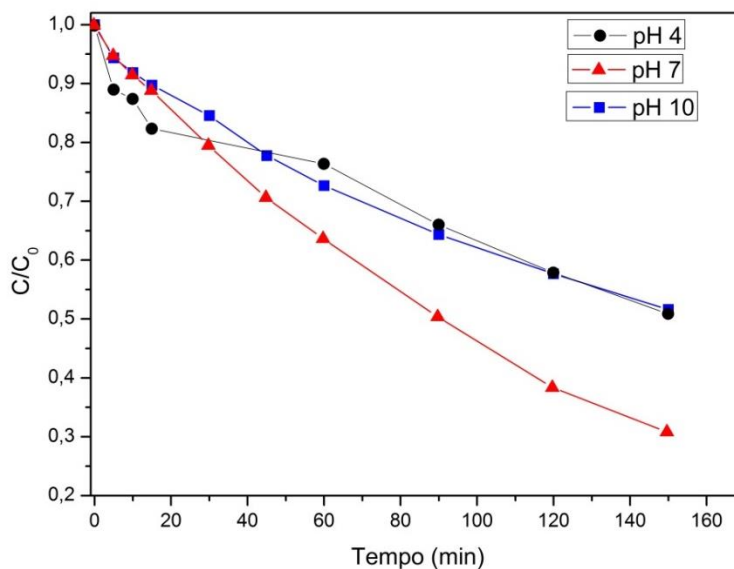
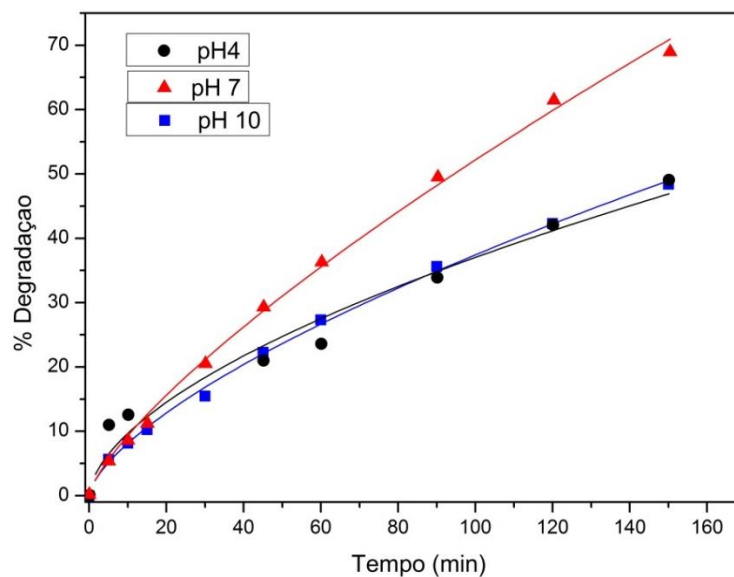


Figura 23 – Taxa de degradação versus tempo de irradiação na fotocatalise da eosina amarela ($2,0 \times 10^{-5} \text{ m.L}^{-1}$) com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de Sep-TiO₂ para pH ácido, neutro e básico.



4. CONCLUSÃO

Através das técnicas de caracterização comprovou-se a formação de um novo material constituído de sepiolita e TiO_2 . Os resultados de DRX comprovaram que os ângulos de difração da sepiolita e do compósito sintetizado estão condizentes com os dados encontrados na literatura. O compósito Sep- TiO_2 apresentou picos característicos do TiO_2 na fase anatase. Os resultados de infravermelho mostraram os espectros característicos da argila sepiolita e algumas alterações provenientes da incorporação e interação do dióxido de titânio com o argilomineral como o desaparecimento da banda em 3700 cm^{-1} e o surgimento de uma nova banda em torno de 1669 cm^{-1} . A análise termogravimétrica mostrou curvas semelhantes, entretanto a curva para o compósito formado apresentou maior estabilidade térmica com uma perda de massa menos acentuada. Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se no material a presença de fibras características da argila e partículas esféricas aglomeradas de TiO_2 . Com a EDS identificaram-se os elementos constituintes da argila e também titânio.

O teste fotocatalítico com $1,0\text{ g.L}^{-1}$ de catalisador foi o que apresentou melhor resultado no processo de fotocatalise heterogênea de $2,0\text{ mol.L}^{-1}$ de EA. Já para os testes com variação de pH o meio neutro foi o que apresentou maior eficiência no processo de degradação fotocatalítica. Para o tempo de 150 min de irradiação com $1,0\text{ g.L}^{-1}$ de fotocatalisador obteve-se uma taxa de degradação de 69,13% do corante eosina amarela. Este resultado apresentou uma eficiência percentual 15,5% a mais que a fotólise e 41,47% em relação à sepiolita pura. O material sintetizado apresenta boa eficiência na degradação do corante eosina amarela.

5. REFERÊNCIAS

- Adeyemo, A. J., Adeoye, I. O., e Bello, O. S. (2015). Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 2015,1-26.
- Akpan, U. G., e Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520- 529.
- Alkan, M., e Benlikaya, R. (2009). Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Sepiolite and Heat-Treated Sepiolites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3764– 3774.
- Anandgaonker, P., Kulkarni, G., Gaikwad, S., e Rajbhoj, A. (2015). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical method and their antibacterial application. *Arabian Journal of Chemistry*, 1,1-8.
- Anirudhan, T. S., e Rejeena S. R. (2015). Photocatalytic Degradation of Eosin Yellow Using Poly(pyrrole-co-aniline)-Coated TiO₂/Nanocellulose Composite under Solar Light Irradiation. *Journal of Materials*, 2015, 1-11.
- Anitha, T., Kumar, P. S., e Kumar, K. S. (2016). Synthesis of nano-sized chitosan blended polyvinyl alcohol for the removal of Eosin Yellow dye from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 13, 127–136.
- Arques, A., Amat, A. M., Santos-Juane, L., Vercher, R. F., Marín, M. L., e Miranda, M. A. (2007). Sepiolites as supporting material for organic sensitizers employed in heterogeneous solar photocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271, 221-226.

- Bahabadi, F. N., Farpoor, M. H., e Mehrizi, M. H. (2017) Removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solutions using natural and Fe modified sepiolite, zeolite and palygorskite clay minerals. *Water Science & Technology*, 75, 340-349.
- Bispo, T. S., Barin, G. B., Gimenez, I. F., e Barreto, L. S. (2011). Semiconductor carbon composite from coir dust and sepiolite. *Materials characterization*, 62, 143 – 147.
- Chen, Y.J., e Dionysiou, D. D. (2008). Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity. *Applied Catalysis*, 80, 147-155.
- Costa, A. C. F. M., Vilar, M. A., Lira, H. L., e Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. (2006). Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, 52, 255-259.
- Debnath, S., Maity, A., Ballav, N., Pillay, K. (2015). Single stage batch adsorber design for efficient Eosin yellow removal by polyaniline coated ligno-cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 732–739.
- Driel, B. A. V., Kooyman, P. J., Berg, K. J. V. D., Schmidt, A., e Dik, J. (2016). A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ pigments - From lab to conservation studio. *Microchemical Journal*, 126, 162–171.
- Du, Y., Tang, D., Zhang, G., e Wu, X. (2015). Facile synthesis of Ag₂O-TiO₂/sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 2219-2228.
- Feltrin, J., Sartor, M. N., Noni Jr, A., Bernardin, A. M., Hotza, D., Labrincha, J. A. (2013). Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, 59, 620-632.

- Fernandes, F. M., Manjubala, I, e Hitzky, E. R. (2011). Gelatin renaturation and the interfacial role of fillers in bionanocomposites. *Physical Chemistry*, 13, 4901- 4910.
- Ferreira, I. V. L. (2005). Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Giustetto, R., Wahyudi, O., Corazzari, I., e Turci, f. (2011). Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment. *Applied Clay Science*, 52, 41–50.
- Gupta, S. M., e Tripathi, M. (2001). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, v. 56, 1639-1657.
- HANZL, E. R. Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2009.
- Kandiel, T. A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R., e Bahnemann D. W. (2010). Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 22, 2050– 2060.
- Kertész, S., Cakl, J., e Jiránková, H. (2014). Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment. *Desalination*, 343, 106-112.
- Lam, S., Sin, J., Abdullah, A. Z., e Mohamed, A. R. (2015). Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 450,

34–44.

Lopes, E. A., Varilla, L. A., Seriani, N., e Montoya, J. A. (2016). TiO₂ anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions. *Surface Science*, 653, 187–196.

Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., e Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.

Mittal, A., Jhare, D., e Mittal, J (2013). Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *Journal of Molecular Liquids*, 179, 133-140.

Nezamzadeh-Ejhieh, A., e Khodabakhshi-Chermahini, F. (2014). Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 695–704.

Okte, A. N., e Sayinsoz, E. (2008). Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts. *Separation an Purification Technology*, 62, 535-543.

Onu, A., Palamaru, M., Tutovan, E., e Ciobanu, C. (1998). Photodegradation of a polyamidehydroxyurethane type polymer in aqueous solution. The role of some dyes in the degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 60, 465-470.

Purkait, M. K., Dasgupta, S., e De, S. (2005). Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal of Environmental Management*, 76, 135-142.

Perraky, T., e Orfanoudaki, A. (2008). Study of raw and thermally treated sepiolite from the Mantoudi area, euboea, greece X-ray diffraction, tg/dtg/dta and ftir investigations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 589–593.

Rauf, M. A., e Ashraf, S. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 15, 10-18.

Saravanan, R., Karthikeyan, S., Gupta, V. K., Sekaran, G., Narayanan, V., e Stephen, A. (2013). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering*, 33, 91–98.

Senthilkumaar, S., Porkodi, K., Gomathi, R., Maheswari, A. G., e Manonmani, N. (2006). Sol–gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 69, 22-30.

Shi, H., Magaye R., Castranova, V., e Zhao, J. (2015). Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and fibres toxicology*, 01, 1-33.

Sousa, K. V., Zamora, P. P., e Zawadzki, S. F. (2008). Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. *Quim. Nova*, 31, 5, 1145-1149.

Thomas, J. L., e Allen. N. S. (2002). The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye. *Dyes and Pigments*, 53, 195–217.

Todorova, N., Giannakopoulou, T., Karapati, S., Petridis, D., Vaimakis, T., e

Trapalis, C. (2014). *Composite TiO₂/clays materials for photocatalytic NO_x oxidation. Applied Surface Science*, 319, 113-120.

Urbano, M. A. V., Munõz, Y. H. O., Fernández, Y. O., Mosquera, P., Páez, J. E. R., e Amado, R. J. C. A. (2011). Nanopartículas de TiO₂ , fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería Idesarrollo*, 29,186-201.

Viana, V. B., Tôrres, A. R., e Azevedo, E. B. (2008). Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. *Química Nova*, 31, 1353-1358.

Yassumoto, L., Monezi, N. M., e Takashima, K. (2009). Decolorization of some azo dyes by direct photolysis and H₂O₂/UV processes. *Semina: Exact and Technological Sciences*, 30, 117- 124.

Ying, M., Xiaoyong, W., e Zhang, H. (2016). Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 262-270.

Zhang, L., Fujian, L.V., F., Zhang, W., Rongqing L., Zhong, H., Zhao, Y., Zhang, Y., e Wang, X. (2009) Photo degradation of methyl orange by attapulgite-SnO₂-TiO₂ nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 294-300.

Zhang, Y.; Wang, D.; Zhang, G (2011). Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO₂/sepiolite composites prepared at low temperature. *Chemical Engineering Journal*, 173, 1-10.

Zhu, Q., Zhang, Y., L. F., Chu, P. K., Ye. Z. Zhou, F. (2012). Cuprous oxide created on sepiolite: Preparation, characterization, and photocatalytic activity in treatment of red water from 2,4,6-trinitrotoluene manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 217, 11-18

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Avaliando os resultados, discussão e conclusão abordadas nesta pesquisa destacam-se algumas perspectivas para futuros trabalhos, dentre as quais se incluem:

- Realização de testes fotocatalíticos com outros corantes;
- Síntese do compósito Sep-TiO₂ com diferentes proporções de óxido de titânio;
- Avaliação da atividade fotocatalítica com diferentes parâmetros físico-químicos como variação da concentração de corante e adição de agente oxidante.

ANEXOS

Anexo A – Produção científica

Resumos publicados em anais de congressos

Oliveira, W. V., Osajima, J. A., Almeida, L. R., Morais, A. I. S., Filho, E. C. S.
Incorporação de dióxido de titânio em sepiolita pelo método sol-gel. 56° Congresso Brasileiro de Química, 2016, Belém-PA, ISBN 978-85-85905-19-4.

Morais, A. I. S., **Oliveira, W. V.**, Osajima, J. A., Filho, E. C. S., Araújo, F. P.
Incorporação de óxido em matriz mineral para a síntese de fotocatalisador. 56° Congresso Brasileiro de Química, 2016, Belém-PA, ISBN 978-85-85905-19-4.