



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

INCORPORAÇÃO DE TiO_2 NAS ARGILAS PLYGORSKITA E HIDRÓXIDO
DUPLO LAMELAR PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO

Alan Ícaro Sousa Morais

Orientadora: Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina - Piauí

2017

ALAN ÍCARO SOUSA MORAIS

**INCORPORAÇÃO DE TiO₂ NAS ARGILAS PLYGORSKITA E HIDRÓXIDO
DUPLO LAMELAR PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO**

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 Antevéli Osajima

COORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina-Piauí

2017

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

M827i Morais, Alan Ícaro Sousa.
 Incorporação de TiO_2 nas argilas palygorskita e hidróxido duplo
 lamelar para a degradação de corante aniônico / Alan Ícaro Sousa
 Morais – 2017.
 103 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
 Universidade Federal do Piauí, 2017.
 “Orientação: Prof^a. Dr^a. Josy Anteveli Osajima.”

 1. Argilas - Suporte. 2. Fotocatálise. 3. Eosina Amarela. I.
 Silva Filho, Edson Cavalcanti da. II. Título.

CDD 547.86

ALAN ÍCARO SOUSA MORAIS

**“INCORPORAÇÃO DE TiO₂ NAS ARGILAS PLYGORSKITA E HIDRÓXIDO
DUPLO LAMELAR PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO”**

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

Aprovada em: 24/02/2017

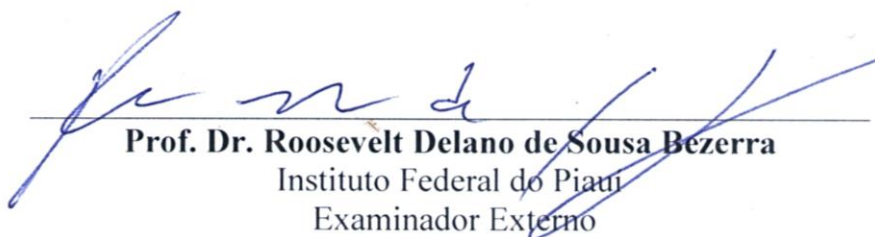
Banca Examinadora:



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



Prof. Dra. Alessandra Braga Ribeiro
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Prof. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra
Instituto Federal do Piauí
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, amigos e pelo incentivo, carinho, companherismo e amor. Em especial a meus pais **Alberto Correia Morais** e **Maria da Conceição Sousa Morais**, pois a pessoa que me tornei hoje, foi graças a eles.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente **Deus** pela graça da vida, sabedoria e força concedida para superar essa etapa;

À minha orientadora **Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima**, exemplo de profissionalismo e competência, pela orientação, confiança, oportunidade, amizade e apoio necessário para o meu amadurecimento científico e pessoal;

Ao meu coorientador, **Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho**, por abrir a porta para minha entrada na área científica, pois graças a essa oportunidade cheguei a esta grande etapa da minha vida. Agradeço pela amizade e sugestões para o aprimoramento deste trabalho;

Aos demais professores: **Prof. Dr. José Milton** por algumas contribuições a este trabalho, ao **Prof. Dr. Laécio Cavalcante** pela ajuda na caracterização na UESPI, **Profa. Dra. Maria Rita**, **Profa. Dra. Carla Eiras**, **Profa. Dra. Tatianny Soares**, **Profa. Dra. Renata Barbosa**, **Prof. Dr. Luiz Júnior**, **Prof. Dr. Bartolomeu Viana** e **Profa. Dra. Alessandra Braga Ribeiro** pelas contribuições diretas e indiretas para minha formação;

Aos técnicos do LIMAv: **Edgar** pelas análises de MEV, **Elton Marks** através das análises termogravimétricas, **Luciano Clécio** pela análise de DRX e **Heldeney** pela análise de área superficial. A todos também agradeço pela amizade e colaboração;

Aos meus amigos: **Patrícia**, **Priscila** e **Heldeney**, pela grande amizade, conversas animadas, pelas merendas, aventuras e companheirismo. Grande contribuição na conclusão deste trabalho.

A **Profa. Dra. Márcia Maria Fernandes Silva**, pelos ensinamentos na área científica, enorme contribuição na minha vida profissional e pessoal, e pela sua amizade.

Ao **Prof. Dr. Roosevelt Delano**, agradeço muito, pela amizade e pelas contribuições indispensáveis na minha vida pessoal e acadêmica;

Aos funcionários e ex-funcionários do LIMAv: **Alam Jones**, **Gisele**, **Fabrcia Dourado**,

Kelson, Kilson Salles e Raimundo pelo cuidado, amizade e prontidão. Em especial ao **Kelson**, por sua amizade, ajuda e companheirismo;

Aos membros antigos e atuais do LIMAv: **Ariane Maria, Alessandra Ribeiro, Ana Larissa Carla, Claudia Ferreira, Elton Marks, Ewerton Beto, Fabricia Castro, Fernando Cabeludo, Fernando Borges, Fran Araújo, Francisco José, Heldeney Rodrigues, Hudson Gomes, Idglan Lima, Joaldo Silva, Josany Saibrosa, Joyce Araujo, Kerlaine Pereira, Lucas Ítalo, Lucas Rafael, Layara Lorrana, Layane Almeida, Luciano Brandão, Lucinaldo dos Santos, Ludyane Nascimento, Maria Onaira, Jairton (Major), Mateus Soares, Maikon Oliveira, Maria Clara, Marcos Pereira, Marcus Vinicius, Márcia Maria, Mirna Sales, Maura Célia, Patricia Sousa, Priscila Brandão, Pedro Rodrigues, Rafael Carvalhedo, Raquel Silva, Raquel do Nascimento, Roberta Yonara, Roosevelt Delano, Rubens Costa, Suziete Gusmão, Thalena Lima, Thatila Wanessa, Vaeudo Valdimiro, Val Albuquerque, Valéria Denise e Xavier Nobre**, pela contribuição indireta e direta no laboratório, estudo e conhecimento profissional e pessoal, pela amizade também;

Ao meu grande amigo Prof. **Xavier Nobre**, pela amizade, companheirismo.

Ao **Dr. Vaeudo Valdimiro**, pela enorme contribuição nas sínteses deste trabalho, também pela amizade e companheirismo;

Agradeço aos amigos de graduação (09): **Aline Bandeira, Alisson Rodrigues, Ariane Maria, Dy Napoles, Esley Andrade, Fernanda Carline, Heleno Bezerra, Hélio Alves, Janaína, Lorena Tuane, Marli Rocha, Rafael Carvalhedo, Thátilla Sousa, Tuanny Brito, Thamires Mascarenha, Thamyres Bastos, Wanderley Gonçalves** e sua esposa **Waldenia**, e agradeço por toda paciência, companheirismo, ajuda, amizade e carinho;

Aos meus amigos que fiz ao longo dos anos: **Adrielle Fontes, Alexson Pereira, Alexandre Nogueira, Anna Karina, Amanda Késsia, Bruna Karoline, Claudia Melgaço, Cristiane Leal, Danielle Sousa, Danilo Silva, Elton Sobreira, Edielen França, Emmanuel**

Fernandes, Felisberto Bruno, Gabriel Amaral, Giovanna Caldas, Haroldo Neres, Hilana Pacheco, Iara Silva, Ingrid Brito, Itaciara Erliny, Jards Ferreira, Jessica Goés, João Marcos, Josimar Ferreira, Larissa Araújo, Leila Sousa, Luiz Henrique, Lorena, Marcelo Alves, Murilo Coutinho, Pedro Luan, Rafaela Barbosa, Rafaela Pereira, Rommel da Silva, Roberta Rocha, Sinara Ferreira, Teresa, Tatielle Almeida, Taynara Rathielle, Tiago Nunes, Wellyka Silva e Yara Karoline;

As minhas duas amigas especiais, **Dionneia Marta e Francisca Tuanny**, pelo carinho, ajuda e companheirismo;

As minhas amigas: **Alliene Portela, Alline Portela, Maria das Graças, Natasha Falcão**, agradeço de coração por estarem na minha vida, pelo carinho, ajuda e disposição;

Aos meus amigos do KillerShadows: **Ademir Junior, Daniel Cristiano, Dayne Ferreira, Edgar Allan, Fabrico Geovanny, Itamar Aguiar, João Monteiro, Lorenzi, Raphael Laurentino, Renan Avner, Ricardo Tessaro, Sid Godoi, Thiago Monteles, Victor Barbosa**.
Em memória de **Wesley**;

Aos meus amigos da minha terra querida, Pindaré-Mirim – MA: **Ana Caroline, Andressa Gomes, Brenda Sousa, Gardênia Cardoso, Hellen Kellen, Henrique Tinoco, Kétulin Garces, Kelly Martins, Natalia Costa, Rafael Macêdo, Thayrlla Sousa, Zakely Alvez**;

A família Tinoco: **Ana, Elean Rodrigues, Francisca, Elaine, Henrique, Jorda, Geandeson, Georgenes, Ricardo, Ruthyele, Luan**, agradeço a todos pela amizade, pelos conselhos, acolhimento, amor e carinho. Em memória de **Ruthy Tinoco, Luis Tinoco e Ana Tinoco**, pessoas importantes na minha vida, agradeço de coração;

Aos meus amigos do grupo de Oração: **Amanda Paz, Amara Rayanne, Ana Carolina, Ana Paula, Ananda Shelly, Andréia Rodrigues, Aniely Viana, Camila Carvalho, Carlos Daniel, Dayra Letícia, Dândara Laryssa, Deyse Joyse, Déborah Nery, Dean, Danielle/Ítalo, Divany Rodrigues, Elaine Lima, Emanuela Carvalho, Gabriela Regina, Gabriela Paz, Ir.**

Hilda, Idalice Araujo, João Vitor, Julio Floro, Fabio Ferreira (painho), Laís Mohanna (mainha), Lorena Amorim, Lucas Rodrigues, Luiz Araújo/Denise Araújo, Luiz, Letícia Graziela, Louanne Vanessa, Mara Luana, Maisa Letícia, Matheus Nascimento, Nathaly Ferraz, Nádia/Júnior, Osaías Carvalho, Pedro Campos, Rodrigo Freitas, Raphaella Marques, Roberth Freitas, Samara Lopes, Sammara Rocha, Sabrina Rodrigues, Sâmia Letícia, Thayssa Amanda, Vitória França, Wellyson Lima, agradeço por cada momento de amizade, carinho, concelhos, conversas alegres, e por ter feito me aproximar de Deus;

As minhas duas madrinhas queridas: **Vitória França e Ketry Rayanne,** por todo amor, carinho, ajuda, palavras confortantes;

As minhas amigas, **Leticia Graziela, Nathaly Ferraz e Vitória França,** por todo carinho prestado, ajuda, incentivo, amizade, agradeço de coração;

Ao meu amigo **Wemerson,** pela grande amizade e contribuição neste trabalho;

Aos meus três melhores amigos: **Roberto Cesar, Fabricio Geovanny e Rhaylana,** pela amizade e companheirismo desde a infância, por todo apoio dado nos momentos bons e ruins, amigos para vida toda e todo apoio quando preciso;

Aos meus amigos Bredys: **Alex Alleson, Jussan Carvalho e Samya Moreira,** pela amizade e companheirismo e em especial a **Samya,** pela alegria de cada dia e por todo apoio dado;

A minha amiga **Jessica Lanna,** pela amizade, companheirismo, carinho e por todo apoio dado;

A minha querida amiga **Jéssica Vasconcelos,** pela sua amizade, ternura, carinho e apoio;

A minha família, que foi indispensável em toda a jornada da minha vida: Minha irmã **Ana Kelly,** sobrinha **Maria Júlia,** minhas avós **Maria Correia e Maria Chagas,** aos meus avôs **Neuton Moraes e Raimundo Benício,** as minhas tios e tias, **Líbia Antônia, Silvia de Jesus, Aldevanda Correia** e seu esposo **Déca Araujo, Aldeir Moraes, Adriana, Dje, Francisca Áurea, Leu, Leuneto, Raimundo da Silva (Nem), Marcos Antônio, Adeilson Moraes,**

Alisson Moraes, aos meu aos primos e primas, Amanda Cris, Anderson Cayo, Augusto César, Anderson Pinheiro, Angela Maria, Alice Maria, Antônio Nelson, Fabianne Pinheiro, João Victor, Leonardo Pinheiro, Thiago Araújo, Thais Correia, Thays Horrana, Ruan Henrique, Marcos Vitor, Yngrid Layhane, Yvlli Lavine, João Pedro;

Aos meus vizinhos, **Antonio Junior, Beto, Filipe Geovanny, Júlio Soares, Lanna Caroline, Neila Maria, Samya Almeida, Sandro Cavalcante**, por todo apoio dado, amizade, carinho e companheirismo. Em especial ao **Sr. França, Dona Rosa Lima, Antonio e Emanuela;**

Aos meus colegas da Turma de Mestrado: pela amizade, incentivo e colaborações;

A **Alane Medeiros**, pelo companheirismo, amizade, amor, compreensão, carinho, apoio em todos os momentos, bons ou ruins;

A CAPES pela bolsa de pesquisa concedida;

A todos que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho.

Em especial aos meu pais, **Alberto Correia Moraes e Maria da Conceição Sousa Moraes.**

Meus pais, agradeço por todo ensinamento, de ser uma pessoa alegre, de boa índole, por mostrar por meio de cada obstáculo que vocês superaram, que é possível alcançar seus sonhos. Hoje só tenho a agradecer por Deus ter colocado eu, como filho de vocês.

Mãe, este trabalho que é uma grande etapa da minha vida, dedico a senhora, que com todo seu amor fez muito por mim, por todo seu esforço, dedicação para me fazer crescer, graças a ti me tornei um homem exemplar, um guerreiro de coração grande. Aprendi com a senhora a ser forte, a lutar com o riso no rosto mesmo com dor. Fortes meu exemplo de respeito, determinação, amor e luta. Que a senhora esteja em paz, ao lado do nosso senhor **Deus.**

Obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
REFERÊNCIAS.....	4
CAPÍTULO 1: USO DA PLYGORSKITA E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR EM COMPÓSITOS A PARTIR DO TiO₂ PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA– UM ESTUDO PROSPECTIVO.....	8
RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 MÉTODO.....	15
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
3.1 ANÁLISE DOS ARTIGOS.....	17
3.1.1 Palygorskita (PAL)	17
3.1.2 Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)	23
3.2 ANÁLISES DE PATENTES.....	28

3.2.1 Palygorskita (PAL)	28
3.2.2 Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)	33
4 CONCLUSÃO	35
5 REFERÊNCIAS	36
CAPÍTULO 2: DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS UTILIZANDO PALYGORSKITA E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COMO SUPORTES DE TiO₂ PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE	42
RESUMO	44
ABSTRACT	45
1 INTRODUÇÃO	46
2 PARTE EXPERIMENTAL	48
2.1 MATERIAL	48
2.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS	48
2.2.1 Purificação da Palygorskita	48
2.2.2 Síntese do compósito Palygorskita – TiO₂	49
2.2.3 Hidróxido duplo lamelar (HDL)	50
2.2.4 Síntese do compósito CHDL-TiO₂	51
2.2.5 Palygorskita-HDL	52
2.2.6 Síntese do compósito Palygorskita-CHDL-TiO₂	52
2.3 CARACTERIZAÇÕES	53

2.4 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO.....	54
2.5 SISTEMA DE RADIAÇÃO.....	55
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	57
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)	60
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG-DTG)	65
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	74
3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (ERD)	77
3.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO.....	78
3.7 ATIVIDADE FOTOCATALITICA.....	80
4 CONCLUSÃO.....	86
5 REFERÊNCIAS.....	88
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
ANEXO.....	102
ANEXO A – Produção científica.....	103

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1 – (a) Projeção da palygorskita monoclínica ao longo da direção [001], em cinza claro representando a camada tetraédrica de SiO e em cinza escuro a camada octaédrica de Mg/Al; (b) Estrutura da paligorsquita com sub-célula unitária evidenciada por linhas contínuas.....12
- Figura 2 - Estrutura representativa do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL). Em cinza estão representadas as folhas octaédricas, e na galeria constam os ânions e H₂O.....14
- Figura 3 - Publicações referente a base de dados Web of Science para argila palygorskita: (a) artigos por ano sem delimitação de data (b) publicações por países.....18
- Figura 4 - Artigos referentes ao PAL: a) Diagrama referente aos artigos encontrados nas bases Scopus e Web of Science; b) Quantidade de artigos com foco de trabalhos no tema e outros temas; c) Quantidade em percentagem de poluentes modelos.....19
- Figura 5 - Ev Distribuição por ano dos artigos publicados referentes aos estudos focados na degradação de contaminantes por fotocatalise, utilizando-se palygorskita e titânio.....20
- Figura 6 - Publicações referente a base de dados Web of Science para o hidróxido duplo lamelar (HDL): (a) artigos por ano sem delimitação de data (b) publicações por países.....25

Figura 7 - Artigos referentes ao HDL: a) Diagrama referente aos artigos encontrados nas bases Scopus e Web of Science; b) Quantidade de artigos com foco de trabalhos no tema e outros temas; c) Quantidade em porcentagem de poluentes modelos.....26

Figura 8 -Distribuição dos 34 artigos por ano de publicação, referentes a estudos focados na degradação de contaminantes por fotocatalise, utilizando-se o hidróxido duplo lamelar e titânio.....27

Figura 9 - Distribuição anual de patentes com relação a palygorskita dentre os 29 depósitos pesquisados.....29

Figura 10 - Distribuição em porcentagem dos depósitos de patentes por países.....30

Figura 11 - Classificação Internacional das patentes analisadas.....31

CAPÍTULO 2

Figura 1 - Fluxograma de purificação da Palygorskita com peróxido de hidrogênio.....50

Figura 2 - Fluxograma da síntese do compósito Palygorskita purificada com TiO_251

Figura 3 - Fluxograma da síntese do hidróxido duplo lamelar (HDL) por coprecipitação.....52

Figura 4 - Fluxograma para a formação da mistura de HDL-Mg-Al com Palygorskita purificada.....53

Figura 5 – Esquema experimental da câmara de radiação. (a) lâmpada de mercúrio, (b) reator de borosilicato, (c) agitador magnético (d) câmara de radiação, (e) banho termostático.....56

Figura 6 – Padrões de DRX: (a) Palygorskita purificada (PAL-p); (b) HDL-Mg-Al puro; (c) para a Palygorskita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL).....	58
Figura 7 – Difratoograma: (a) Palygorskita com TiO ₂ (PALT-400); (b) HDL-Mg-Al com TiO ₂ (ODL-400); (c) Palygorskita-HDL-Mg-Al com TiO ₂ (PAL-CHDL-T-400).....	60
Figura 8 – Espectro de infravermelho: (a) Palygorskita purificada (PAL-p); (b) HDL-Mg-Al puro; (c) Palygorskita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL).....	62
Figura 9 - Espectro de infravermelho: (a) Palygorskita com TiO ₂ (PALT-400); (b) HDL-Mg-Al com TiO ₂ (ODL-400); (c) Palygorskita-HDL com TiO ₂ (PAL-CHDL-T-400).....	65
Figura 10 – Curvas de TG: (a) Palygorskita purificada (PAL), (b) hidróxido duplo lamelar puro (HDL-Mg-Al) e (c) Palygorskita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL) e DTG: (a-1) PAL, (b-1) HDL-Mg-Al e (c-1) PAL-HDL.....	67
Figura 11 - Curvas de TG: (a) Palygorskita com TiO ₂ (PALT-400), (b) HDL-Mg-Al com TiO ₂ (ODL-400) e (c) palygorskita-HDL com TiO ₂ (PAL-CHDL-T-400). DTG : (a-2) PALT-400, (b-2) CHDLT-400 e (c-2) PAL-CHDL-T-400.....	70
Figura 12 – Comparativo entre as perdas de massa total em porcentagem das argilas puras (a) PAL, (c) HDL e (e) PAL-HDL, em relação aos compósitos (b) PALT-400, (d) CHDLT-400 e (f) PAL-CHDL-T-400.....	73
Figura 13 - Imagens de MEV dos materiais: (a) Palygorskita (PAL); (b) HDL-Mg-Al e (c) Palygorskita com HDL (PAL-HDL).....	75

Figura 14 – MEV: (a) Palygorskita com TiO₂ (PALT-400); (b) HDL com TiO₂(CHDLT-400) e (c) PAL-HDL com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).....77

Figura 15 - Espectros de UV-vis de reflectância difusa, $[F(R_{\infty})hv]^2$ versus $h\nu$ em eV dos materiais: (a) Palygorskita (PAL); (b) HDL-Mg-Al; (c) Palygorskita com HDL (PAL-HDL);(d) Palygorskita com TiO₂ (PALT-400); (e) HDL com TiO₂ (CHDLT-400) e (f) PAL-HDL com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).....78

Figura 16 - Estudo cinético de adsorção do corante eosina amarela (EA) nos materiais: Palygorskita (PAL), Palygorskita com TiO₂ (PALT-400), Palygorskita-hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (PALT-CHDL-T-400) e hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (CHDLT-400).....80

Figura 17 - (a) Concentração versus o tempo de irradiação e (b) taxa de degradação versus o tempo dos seguintes experimentos: Fotólise; Fotocatálise: Palygorskita pura (PAL); compósito de Palygorskita e TiO₂ (PALT-400); HDL com TiO₂ (CHDLT-400); Palygorskita-HDL com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).....82

Figura 18 – Comparação de taxa de degradação do corante eosina amarela: (a) diferença de taxa de degradação entre a palygorskita (PAL) e os compósitos feitos do material palygorskita com TiO₂ (PALT-400) e Palygorskita-hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (PAL-HDLT-400); (b) diferença de taxa de degradação entre a fotólise e todos os materiais do presente trabalho.....84

Figura 19 – Mecanismos de fotocatalise proposto para os 3 compósitos CHDLT-400, PALT-400 e PAL-CHDL-T-400.....86

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 1

Tabela 1- Combinação de palavras-chave utilizadas na busca de anterioridade.....	15
Tabela 2 - Artigos encontrados nas bases Scopus e Web of Science para a argila palygorskita, com suas respectivas palavras-chave, sem restrição de tempo.....	17
Tabela 3 - Artigos encontrados nas bases de artigos Scopus e Web of Science para o Hidróxido Duplo Lamelar.....	24
Tabela 4 – Patentes encontradas nas bases <i>Web of Science</i> , WIPO, EPO, USPTO, com as respectivas palavras-chave, na busca realizada para a argila palygorskita.....	27
Tabela 5 – Descrição da Classificação Internacional das patentes 29 pesquisadas.....	31
Tabela 6 - Dados relacionados as patentes encontradas, com alusão ao tema de descontaminação por materiais, que em sua constituição contenham a palygorskita e TiO ₂	32
Tabela 7 - Patentes encontradas nas bases Web of Science, WIPO, EPO, USPTO.....	33
Tabela 8 - Dados relacionados as duas patentes depositadas referente aos constituintes de hidróxido duplo lamelar com titânio.....	34

CAPITULO 2

Tabela 1 -Relação de eventos da DTG dos materiais puros e modificados.....	74
Tabela 2 -Valores de E_g dos compósitos sintetizados com TiO_2	79
Tabela 3 - Quantidade em miligrama do corante eosina amarela (EA) adsorvido por grama dos materiais: Palygorskita (PAL), Palygorskita com TiO_2 (PALT-400), Palygorskita-hidróxido duplo lamelar com TiO_2 (PALT-CHDLT-400) e hidróxido duplo lamelar com TiO_2 (CHDLT-400).....	80
Tabela 4 – Taxa de degradação do corante eosina amarela EA, para a fotólise, e fotocátalise dos materiais: Palygorskita pura e compósitos.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EPO = *European Patent Office*

USPTO = *United States Patent and Trademark*

WIPO = *World Intellectual Property Organization*

PAL = Palygorskita

PAL-p = Palygorskita purificada

HDL= hidróxido duplo lamelar

PAL-HDL = Palygorskita e hidróxido duplo lamelar

CHDL= hidróxido duplo lamelar calcinado

OMM = óxido de metal misto

CHDLT-400 = hidróxido duplo lamelar calcinado com TiO₂

PALT-400 = Palygorskita com TiO₂

PAL-CHDL-T-400 = Palygorskita-hidróxido duplo lamelar calcinado com TiO₂

DRX = Difração de Raio-X

ERD = Espectroscopia de Refletância Difusa

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MET = Microscopia Eletrônica de Transmissão

IV-TF = Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

TG-DTG = Análise Termogravimétrica e Derivada

Ti = Temperatura inicial

Tm = Temperatura máxima

Tf = Temperatura final

e⁻ = elétron

I^+ = lacuna

TiO_2 = dióxido de titânio

pH = potencial de hidrogênio

UV = ultravioleta

EA = Eosina Amarela

H_2O = água

CO_2 = dióxido de carbono

$O_2^{\bullet-}$ = superperóxido

OH^{\bullet} = radical hidróxila

ZnO = óxido de zinco

WO_3 = óxido de tungstênio

Fe_2O_3 = óxido de ferro

Si-O = ligação entre silício e oxigênio

Mg-O = ligação entre magnésio e oxigênio

$BiVO_4$ = vanadato de bismuto

MgO = óxido de magnésio

TiO_2 = dióxido de titânio

SnO_2 = dióxido de estanho

PP = polipropileno

Y_2O_3 = Óxido de ítrio

Mg = magnésio

Al = alumínio

Fe = ferro

M^{2+} = metal divalente

M^{3+} = metal trivalente

CO_3^- = carbonato

OH^- = hidróxila

Cl^- = íon cloreto

SO_4^{2-} = ânion sulfato

NO_3^- = ânion nitrato

RCO_2^- = ânion carboxilato

Mg^{2+} = íon magnésio

Zn^{2+} = íon zinco

Co^{2+} = íon cobalto

Cu^{2+} = íon cobre

Mn^{2+} = íon manganês

Al^{3+} = íon alumínio

Fe^{3+} = íon ferro

Cr^{3+} = íon crômio

V^{3+} = íon vanádio

Ga^{3+} = íon gálio

Vis = visível

H_2O_2 = peróxido de hidrogênio

$h\nu$ = fóton de energia

P.A.-A.C.S. = Para Análise - *American Chemical Society*

m/v = massa por volume

$^\circ\text{C}$ = grau celsius

$^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ = grau celsius por minuto

min = minutos

mol L^{-1} = mol por litro

μm = micrômetro

nm = nanômetro

eV = elétron-volt

R_{∞} = reflectância quando a amostra possui espessura infinita

C_1 = constante de proporcionalidade

E_g = band gap

n = constante de transições eletrônicas

rpm = rotação por minuto

q = quantidade adsorvida de miligrama por grama de adsorvente

C_o = concentração inicial em miligrama por litro

C_e = concentração final da amostra em miligrama por litro

$V(\text{L})$ = volume da solução em litros

$m(\text{g})$ = massa do adsorvente seco em grama

RESUMO

A tecnologia fotocatalítica trata-se de um processo oxidativo avançado (POA) promissor no tratamento de efluentes industriais, ou seja, purificação da água contaminada por substâncias perigosas como os corantes. O processo fotocatalítico promove a mineralização de compostos orgânicos tóxicos remanescentes através da fotoativação de catalisadores, no qual estes materiais apresentam algumas características que podem comprometer a eficiência do processo fotocatalítico, as quais podem ser superadas com o uso de argilominerais. A possibilidade de incorporação de óxidos com características fotocatalíticas em compostos com elevada área superficial tem sido uma alternativa viável de eficiência em processos de fotodegradação. Neste contexto, buscou-se com este trabalho investigar a atividade fotocatalítica do semicondutor dióxido de titânio suportado nas argilas palygorskita e hidróxido duplo lamelar na degradação de corantes aniônicos. No Capítulo 1 foi realizado um estudo prospectivo sobre o uso das argilas palygorskita e hidróxido duplo lamellar (HDL), com enfoque no tema de utilização dessas argilas como suporte para o dióxido de titânio visando a aplicação fotocatalítica na degradação de corantes. O estudo prospectivo mostrou que tanto a palygorskita (PAL) como o hidróxido duplo lamellar (HDL), utilizados como suporte do TiO_2 , apresentaram bons resultados na melhoria da eficiência da fotodegradação e mostrou que é uma área ainda a ser explorada. No Capítulo 2 foi realizada a síntese de catalisadores nos quais as argilas palygorskita, hidróxido duplo lamelar e a mistura dos mesmos foram utilizados como suportes para o TiO_2 . Os resultados mostraram que o TiO_2 foi suportado com sucesso nas argilas e a aplicação desses compostos para a fotodegradação do corante eosina amarela, apresentou melhor eficiência de degradação em relação a fotólise.

Palavras-chave: Suporte. Fotocatálise. Eosina Amarela.

ABSTRACT

Photocatalytic technology is a promising advanced oxidative process (AOP) in the treatment of industrial effluents, ie purification of water contaminated by hazardous substances such as dyes. The photocatalytic process promotes the mineralization of remaining toxic organic compounds through photoactivation of catalysts, in which these materials present some characteristics that may compromise the efficiency of the photocatalytic process, which can be overcome with the use of clay minerals. The possibility of incorporating oxides with photocatalytic characteristics into compounds with high surface area has been a viable alternative of efficiency in photodegradation processes. In this context, the aim of this work was to investigate the photocatalytic activity of the semiconductor titanium dioxide supported on the clays palygorskite and layered double hydroxide in the degradation of anionic dyes. A prospective study on the use of palygorskite and layered double hydroxide (LDH) clays was carried out in Chapter 1, focusing on the use of these clays as support for titanium dioxide for the application of photocatalytic in the degradation of dyes. The prospective study showed that both palygorskite (PAL) and layered double hydroxide (LDH), used as support for TiO_2 , showed good results in improving the efficiency of photodegradation and showed that it is an area still to be explored. In Chapter 2 the synthesis of catalysts was performed in which palygorskite, layered double hydroxide clays and the mixture thereof were used as carriers for TiO_2 . The results showed that TiO_2 was successfully supported in the clays and the application of these composites for the photodegradation of the yellow eosin dye showed better degradation efficiency in relation to photolysis.

Keywords: Support. Photocatalysis. Yellow Eosin.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população e urbanização há um aumento na produtividade e fabricação de bens materiais à fim de satisfazer o homem, levando-o ao conforto e bem-estar. Essa elevada produtividade que contribui para o desenvolver de um país, exige uma alta tecnologia, principal fator de crescimento econômico nas economias avançadas. Este cenário induz as indústrias a procurarem cada vez mais inovar seus produtos, fazendo com que o setor busque novas alternativas de matéria prima (Brown, Martinsson & Petersen, 2016; Irandoust, 2016).

Cerca de $6,0 \times 10^9$ produtos químicos são indexados na American Chemical Society's Chemical Abstracts System (Sistema de Resumos Químicos da Sociedade Química Americana), e nem sempre esses produtos químicos tem uma relação amigável com o meio ambiente (American Chemical Society, 2017; Brown, Martinsson & Petersen, 2016; Irandoust, 2016; Brack, *et al.* 2016).

O crescente desenvolvimento industrial desperta entre os pesquisadores grandes preocupações sobre resíduos provenientes de compostos orgânicos. Entre estes destacam-se os corantes, pesticidas e produtos farmacêuticos. Os pesquisadores se preocupam com os descartes e riscos que estes materiais oferecem para o ser humano e meio ambiente (Zhao, *et al.* 2017; Imran, *et al.* 2015). Entre os segmentos industriais, o setor têxtil merece destaque uma vez que produz um grande volume de resíduos de produtos altamente poluentes com elevada carga orgânica (Amaral, *et al.* 2016). Um estudo feito por Umbuzeiroa, *et al.* (2005) menciona que efluentes relacionados à corantes são genotóxicos. Outro estudo aponta que o corante Sudan I tem potencial cancerígeno que pode causar danos ao DNA (Cao, *et al.* 2017).

Atualmente, estudos sobre remoção de corantes de efluentes têm sido extensivamente propostos por alguns pesquisadores (Alver, *et al.* 2017; Ashrafi, *et al.* 2017; Liu, *et al.* 2017;

Salama, 2017; Zhang, *et al.* 2017; Xie, *et al.* 2017; Carvalho & Carvalho, 2017). Assim, vários métodos têm sido amplamente estudados e empregados para a remoção de compostos orgânicos, tais como adsorção, oxidação avançada, filtração, coagulação e floculação, adsorção por membrana, e fotocatalise (Long, *et al.* 2016; Zhang, *et al.* 2017).

Grupos de pesquisa atualmente tem focado no estudo fotocatalítico, pois este método tem mostrado grande potencial para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, devido ao seu baixo custo e consumo baixo de energia (Long, *et al.* 2016; Zhang, *et al.* 2016; Benalioua, *et al.* 2015; Chowdhury, *et al.* 2017). A fotocatalise tem capacidade de converter os poluentes em produtos finais inofensivos tais como CO₂ e H₂O (Benalioua, *et al.* 2015; Chowdhury, *et al.* 2017; Nair & JagadeeshBabu, 2017).

A fotocatalise consiste em utilizar materiais semicondutores que após irradiação de luz, produz pares de elétrons-lacuna nas suas superfícies, que reagem com moléculas fisissorvidas, tais como os poluentes, oxigênio, água e íons hidroxila para produzir radicais como o superperóxido O₂^{•-} e radical hidroxila HO[•], os quais são agentes oxidantes fortes que contribuem para a oxidação e mineralização do contaminante (Benalioua, *et al.* 2015).

A maioria dos materiais fotocatalíticos e compósitos baseiam-se em óxidos metálicos. Vários fotocatalisadores semicondutores têm sido estudados e produzidos, destacando-se entre este os óxidos binários com um metal de transição como o dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), óxido de tungstênio (WO₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃). O TiO₂ é predominantemente usado em várias aplicações técnicas e ambientais, tais como a degradação de derrames de petróleo e a decomposição de muitos poluentes orgânicos em água e ar, devido ao seu elevado potencial catalítico, hidroflicidade, baixo custo, estabilidade (Papoulis, *et al.* 2010, Zhang, *et al.* 2016; Zhang, *et al.* 2016; Friehs, *et al.* 2016). As características desfavoráveis como baixa área superficial e a difícil recuperação do pó fino de TiO₂ puro a partir da água quando são utilizados em sistemas aquosos são características a serem melhoradas. Estudos recentes

mostram que a eficiência do TiO_2 pode ser melhorada quando o mesmo é suportado em outros materiais (Zhao, Zhou & Liu, 2006).

Dentre os suportes utilizados tem-se as argilas, palygorskita e o hidróxido duplo lamelar (HDL), com estudos objetivando a descontaminação de efluentes. Na pesquisa de Yang et al. (Yang et al. 2016) utilizou-se a palygorskita como suporte de TiO_2 em conjunto com a prata e obteve ótimos resultados para a degradação da Rondamina B (RB) e 4-nitrofenol (4-NF). Para o HDL com TiO_2 por exemplo, Seftel et al. (2015) projetaram nanocompósitos de heterojunção pela deposição de nanopartículas de TiO_2 em HDL, com bom desempenho de degradação de fenol e do corante azul de metileno.

Nesta perspectiva, a presente dissertação apresenta no primeiro capítulo uma breve revisão sobre o uso da palygorskita em conjunto com dióxido de titânio e hidróxido duplo lamelar também com dióxido de titânio para aplicação fotocatalítica, a respeito da descontaminação, principalmente sobre a remoção de corantes. No segundo capítulo é reportado sobre a fotodegradação da eosina amarela usando o TiO_2 suportado na palygorskita, no hidróxido duplo lamellar e no material mesclado de palygorskita com hidróxido duplo lamellar.

2. REFERÊNCIAS

- Alver, E., Bulut, M., Metin, A. Ü., & Çiftçi, H. (2017). One step effective removal of Congo Red in chitosan nanoparticles by encapsulation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *171*, 132–138.
- Amaral, C. N. R., Feiteira, F. N., Cruz, R. C., Cravo, V. O., Cassella, R. J., & Pacheco, W. F. (2016). Removal of basic violet 3 dye from aqueous media using a steel industry residue as solid phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*, 4184–4193.
- Ashrafi, M., Chamjangali, M. A., Bagherian, G., Goudarzi, N. (2017). Application of linear and non-linear methods for modeling removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ impregnated onto walnut shell. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *171*, 268–279.
- Benalioua, B., Mansour, M., Bentouami, A., Boury, B., & Elandaloussi, E. H. (2015). The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, *288*, 158–167.
- Brack, W., Ait-Aissa, S., Burgess, R. M., Busch, W., Creusot, N., Paolo, C. D., Escher, B. I., Hewitt, L. M., Hilscherova, Klara, Hollender, J., Hollert, H., Jonker, W., Kool, J., Lamoree, M., Muschket, M., Neumann, S., Rostkowski, P., Ruttkies, C., Schollee, J., Schymanski, E. L., Schulze, T., Seiler, T. B., Tindall, A. J., Umbuzeiro, G. A., Vrana, B., & Krauss, M. (2016). Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments — An in-depth overview. *Science of the Total Environment*, *544*, 1073–1118.
- Brown, J. R., Martinsson, G., & Petersen, B. C. (2016). Stock markets, credit markets, and technology-led growth. *J. Finan. Intermediation*, *000*, 1–15. In press. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfi.2016.07.002>

- Cao, Q., Liu, X., Yuan, K., Yu, J., Liu, Q., Delaunay, J. J., & Che, R. (2017). Gold nanoparticles decorated Ag(Cl,Br) micro-necklaces for efficient and stable SERS detection and visible-light photocatalytic degradation of Sudan I. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 607–616.
- Carvalho, S. S. F., & Carvalho, N. M. F. (2017). Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis*. *Journal of Environmental Management*, 187, 82-88.
- Chowdhury, P., Athapaththu, S., Elkamel, A., Ray, A. K. (2017). Visible-solar-light-driven photo-reduction and removal of cadmium ion with Eosin Y-sensitized TiO₂ in aqueous solution of triethanolamine. *Separation and Purification Technology*, 174, 109–115.
- Friehs, E., AlSalka, Y., Jonczyk, R., Lavrentieva, A., Jochums, A., Walter, J. G., Stahl, F., Scheper, T., & Bahnemann, D. (2016). Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 29, 1–28.
- Irاندoust, M. (2016). The renewable energy-growth nexus with carbon emissions and technological innovation: Evidence from the Nordic countries. *Ecological Indicators*, 69, 118–125.
- Imran, M., Shaharoon, B., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., & Arshad, M. (2015). The stability of textile azo dyes in soil and their impact on microbial phospholipid fatty acid profiles. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 163–168.
- Liu, M., Chen, Q., Lu, K., Huang, W., Lü, Z., Zhou, C., Yu, S., & Gao, C. (2017). High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology*, 173, 135–143.

- Long, Y., Wang, Y., Zhang, D., Ju, P., & Sun, Y. (2016). Facile synthesis of BiOI in hierarchical nanostructure preparation and its photocatalytic application to organic dye removal and biocidal effect of bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, *481*, 47–56.
- Nair, A. K., & JagadeeshBabu, P.E. (2017). TiO₂ nanosheet-graphene oxide based photocatalytic hierarchical membrane for water purification. *Surface & Coatings Technology*, *xxx*, xxx–xxx. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.022>
- Papoulis, D., Komarneni, S., Nikolopoulou, A., Tsolis-Katagas, P., Panagiotaras, D., Kacandes, H. G., Zhang, P., Yin, S., Sato, T., Katsuki, H. (2010). Palygorskite- and Halloysite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, *50*, 118–124.
- Salama, A. (2017). New sustainable hybrid material as adsorbent for dye removal from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *487*, 348–353.
- Seftel, E. M., Niarchos, M., Mitropoulos, Ch., Mertens, M., Vansant, E. F., & Cool, P. (2015). Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites. *Catalysis Today*, *252*, 120–127.
- Umbuzeiro, G. A., Freeman, H. S., Warren, S. H., Oliveira, D. P., Terao, Y., Watanabe, T., Claxton, L. D. (2005). The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, *60*, 55–64.
- Yang, Y., Li, R., Zhang, G., Gao, L., & Zhang, W. (2016). Preparation and photocatalytic properties of visible light driven AgAgCl/TiO₂/palygorskite composite. *Journal of Alloys and Compounds*, *657*, 801-80.
- Xie, W., Zhang, M., Liu, D., Lei, W., Sun, L., & Wang, X. (2017). Photocatalytic TiO₂/porous BNNSs composites for simultaneous LR2B and Cr (VI) removal in wool dyeing bath. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *333*, 165–173.

Zhao, J., Nan, J., Zhao, Z., Li, N., Liu, J., & Cui, F. (2017). Energy-efficient fabrication of a novel multivalence $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ heterojunction for dye degradation under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 509–517.

Zhao, D., Zhou, J., & Liu, N. (2006). Characterization of the structure and catalytic activity of copper modified palygorskite/ TiO_2 (Cu^{2+} -PG/ TiO_2) catalysts. *Materials Science and Engineering A*, 431, 256–262.

Zhang, F., Chen, X., Wu, F., Ji, Y. (2016). High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 509, 474–483.

Zhang, J., Shao, Y., Hsieh, C. T., Chen, Y. F., Su, T. C., Hsu, J. P., & Juang, R. S. (2017). Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles onto fluorinated carbon fabrics for contaminant removal and oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 174, 312–319.

Zhang, L., Xiong, Z., Li, Li, Burt, R., Zhao, X. S. (2016). Uptake and degradation of Orange II by zinc aluminum layered double oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 224–230.

**CAPÍTULO 1: USO DA PLYGORSKITA E HIDRÓXIDO DUPLO
LAMELAR EM COMPÓSITOS A PARTIR DO TiO₂ PARA
APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA– UM ESTUDO PROSPECTIVO**

**USO DA PLYGORSKITA E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR EM COMPÓSITOS
A PARTIR DO TiO₂ PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA – UM ESTUDO
PROSPECTIVO**

Alan Ícaro Sousa Morais¹, 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

A imobilização de óxidos fotocatalisadores com o semicondutor TiO_2 é uma alternativa eficaz para auxiliar o processo de fotocatalise. Considerando a palygorskita apresentar boas características para suporte de óxidos como o TiO_2 e o hidróxido duplo lamelar, pela sua fácil obtenção por vias sintéticas de baixo custo, este trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo com o tema de utilização da palygorskita e do hidróxido duplo lamelar, como suportes catalíticos de TiO_2 na degradação de corantes. Utilizou-se os bancos de dados *Scopus* e *Web of Science* para a pesquisa de artigos, enquanto as bases: *Web of Science*, *World Intellectual Property Organization (WIPO)* *European Patent Office (EPO)*, *United States Patent and Trademark Office (USPTO)*, foram utilizadas para a busca por patentes relacionadas ao tema citado. Os resultados referentes a artigos publicados, com 87 e 245 para a palygorskita e hidróxido duplo lamelar, respectivamente, mostraram vários parâmetros de síntese para ambos os compósitos de palygorskita ou hidróxido duplo lamelar com TiO_2 . Para obtenção dos compósitos de palygorskita com TiO_2 , a metodologia preferida é a sol-gel. O método mais utilizado para a síntese de hidróxido duplo lamelar foi por coprecipitação. As técnicas mais utilizadas para caracterização foram: Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF). Os materiais sintetizados mostraram boa degradação de contaminantes, principalmente de corantes. Em relação as patentes, a utilização da palygorskita teve maior número de depósitos em relação ao hidróxido duplo lamelar, na produção de um compósito catalítico com TiO_2 , com finalidade de descontaminação da água, o qual o contamine é o corante. Em suma, estes resultados exprimem a necessidade de realizar estudos adicionais sobre o assunto em questão.

Palavras-Chave: Argila. Semicondutor. Corante.

ABSTRACT

The immobilization of photocatalytic oxides as the semiconductor TiO_2 is an effective alternative to assist the photocatalysis process. Considering the abundance of palygorskite in nature, where it has good characteristics for support and layered double hydroxide, for its easy production by low cost synthetic routes, the objective of this work was to carry out a prospective study on the use of palygorskite and layered double hydroxide as catalytic supports of TiO_2 in the degradation of dyes. We used the Scopus and Web of Science databases to search for articles, whereas the bases: Web of Science, World Intellectual Property Organization (WIPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO) were used to search for patents related to the subject cited. The results concerning published articles showed several synthesis parameters for both palygorskite or lamellar double hydroxide (TiO_2) composites. The attainment of composites for palygorskite with (TiO_2), the preferred method is the sol-gel. The most of the used method for the synthesis of layered double hydroxide was by coprecipitation. The most of the used techniques for characterization of both clays were: X-ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Transmission Electron Microscopy (TEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The synthesized materials showed good degradation of contaminants, especially the dyes. In the case of patents, the use of palygorskite had a greater number of deposits than layered double hydroxide, in the production of a catalytic composite with TiO_2 , for the purpose of decontamination of the water due to the dye. In short, these results express the need to carry out further studies on the subject in question.

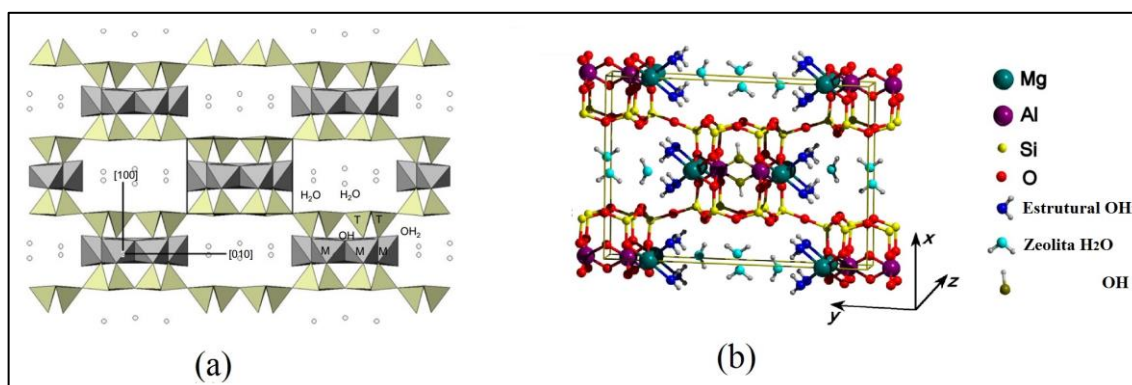
Keywords: Clay. Semiconductor. Dye.

1 INTRODUÇÃO

A argila do tipo Palygorskita (PAL) tem-se mostrado de grande interesse para os pesquisadores, devido algumas propriedades únicas, como resistência térmica, forte resistência mecânica, capacidade de troca catiônica, propriedade adsorvente (Luo et al., 2016; Yang et al., 2016).

A PAL observada na Figura 1, apresenta estrutura do tipo de 2:1 com fórmula estrutural teórica $[\text{Si}_8(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, sendo formada por duas camadas tetraédricas contendo Si-O e uma camada central de Mg-O, onde o Mg pode ser substituído por Al ou Fe, em pequenas quantidades, gerando uma estrutura filamentosa parecida com o formato de bastões retilíneos e/ou agulhas (Galàn, & Singer, 2011; Yang, *et al.* 2016).

Figura 1 - (a) Projeção da palygorskita monoclinica ao longo da direção [001], em cinza claro representando a camada tetraédrica de SiO e em cinza escuro a camada octaédrica de Mg/Al; (b) Estrutura da palygorskita com sub-célula unitária evidenciada por linhas contínuas.



Fonte: com adaptação de Galàn & Singer, 2011, e Giustetto, *et al.* 2014.

Na Figura 1 (a) é possível visualizar representações poliédricas, onde os sítios compostos por cátions de Mg ou Al, representados pela letra M, formam a camada octaédrica em cinza escuro. Os sítios de cátions que formam a camada tetraédrica (T) são compostos por

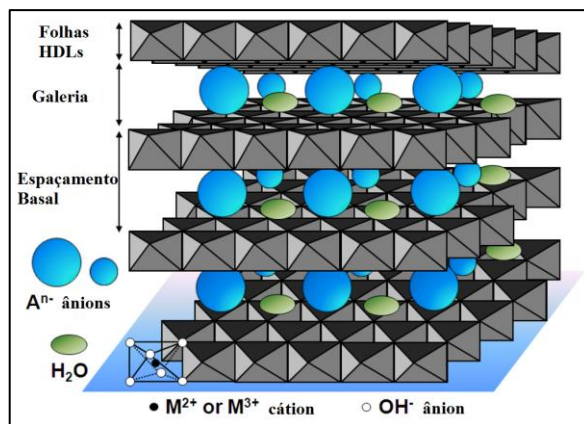
Si, em cinza claro (Galàn & Singer, 2011). Na Figura 1 (b), tem-se representações de ligações entre os átomos constituintes da PAL (Giustetto, *et al.* 2014).

A Pal apresenta a sua morfologia caracterizada pela presença de microporos que lhe concede variadas aplicações, incluindo o uso como nanopartículas de suporte devido à sua capacidade de incorporar moléculas e formar compósitos excepcionalmente estáveis (Giustetto, *et al.* 2014). A PAL tem sido utilizada como suporte para vários tipos de óxidos, por exemplo BiVO₄, MgO, TiO₂, SnO₂, ZnO, para fins de estudos adsortivos e fotocatalíticos para remoção de poluentes orgânicos (Shi, *et al.* 2017; Tiana, *et al.* 2017; Zhao, *et al.* 2016; Zhang, *et al.* 2011; Huo & Yang 2010).

Além da PAL, as hidrotalcitas (HTs) ou hidróxidos duplo lamelar (HDLs), argilas lamelares iônicas com camadas positivamente carregadas, também podem ser utilizadas como suporte fotocatalítico. Os HDLs podem, com tratamento térmico entre 200 e 400 °C, entrar em colapso devido a desidratação, desidroxilação e descarbonatação, formando óxidos de metais mistos (OMM) (Fahami, *et al.* 2016; Fahami & Beall 2016; Paredes, *et al.* 2011).

A estrutura do HDL está demonstrada na Figura 2, as lamelas são constituídas em sua maioria por cátions de Mg e Al, localizados no centro dos octaedros compartilhados, cujos vértices contêm íons hidróxido que se ligam para formar folhas bidimensionais (Bi, Zhang & Dou, 2014). A fórmula química básica para os HDLs é $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}(A_{x/n}^{n-}) \cdot nH_2O$, em que M^{2+} representa um metal divalente e M^{3+} um metal trivalente, já o A representa um ânion inorgânico ou orgânico compensador de carga não estrutural, carga de equilíbrio, tais como o CO_3^- , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e RCO_2^- , ou seja, ânions intercamada (Paredes, *et al.* 2011; Bi, Zhang & Dou, 2014; Fahami & Beall 2016; Fahami, *et al.* 2016).

Figura 2 - Estrutura representativa do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL). Em cinza estão representadas as folhas octaédricas, e na galeria constam os ânions e H₂O.



Fonte: Adaptado de Bi, Zhang, e Dou, 2014.

Os HDLs possuem várias características atraentes, como capacidade de ajuste da densidade de carga da camada, tamanho de partícula, boa biocompatibilidade, baixa toxicidade e um chamado "efeito de memória estrutural". São amplamente explorados para criar novos materiais para aplicações em tratamento de água, suportes de administração de fármacos, em catálise, dentre outros (Bi, Zhang & Dou, 2014; Fahami, et al. 2016; Almeida, et al. 2017; Djebbi, et al. 2016).

Alguns trabalhos têm sido feitos sobre a incorporação de TiO₂ na palygorskita, como também no HDL, isso porque o TiO₂ é de difícil recuperação em processos de fotodegradação, e essas argilas, quando utilizadas como suporte, podem facilitar essa recuperação. Além disso, os materiais PAL e HDL também são utilizados como suporte para aumentar a área superficial do TiO₂, tornando-os materiais semicondutores, não tóxicos altamente reativos, ao mesmo tempo, foto-estável e de baixo custo (Yang, et al. 2016; Seftel, et al. 2015; Ma, et al. 2015; Benalioua, et al. 2015).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo à cerca da utilização de argilas PAL e HDL, como suporte fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos, como os corantes.

2 MÉTODO

Na realização desse trabalho foram feitas buscas em bancos de dados nas bases de artigos Scopus e *Web of Science* e buscas pelos pedidos de depósito de patentes nas bases *Web of Science*, *World Intellectual Property Organization (WIPO)* *European Patent Office (EPO)*, *United States Patent and Trademark Office (USPTO)*. O levantamento foi realizado em janeiro de 2017 e compreende os pedidos de depósitos e os artigos científicos publicados em todos os anos até a presente data, utilizando combinações dos termos mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Combinação de palavras-chave utilizadas na busca de anterioridade.

Palavras-chave
<i>Palygorskite or attapulgite</i>
<i>Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide</i>
<i>Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic</i>
<i>Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic and dye</i>
<i>Layered double hydroxide</i>
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide</i>
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic</i>
<i>Layered double hydroxide TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic and dye</i>

A pesquisa realizada neste trabalho, foi refinada por meio de combinações de palavras-chave como apresentado na Tabela 1, teve como foco, trabalhos que abordaram a fotocatalise como técnica de descontaminação, empregando principalmente compósitos derivados de Palygorskita com TiO₂ e hidróxido duplo lamelar com TiO₂.

Com o intuito de abranger o maior número de trabalhos, foram utilizadas as palavras Palygorskita e Atalpuçita do inglês, *Palygorskite* e *Attalpuçite* que é a nomenclatura comumente utilizadas para essa argila. O nome *Palygorskite* é dado devido a cidade Palygorsk no distrito de Perm, Rússia, local onde foi encontrada e descrita pela primeira vez,

aproximadamente em 1986 (Post & Crawford, 2007). A palavra *atapulgite*, foi dada pela primeira vez por Lapparent (1935) que faz alusão ao nome da região em Attapulgis, Geórgia, e Mormoiron, França (Huitang Zhou, 2016).

No Brasil vale ressaltar que há poucas ocorrências de palygoskita, nos quais os principais depósitos estão situados no município de Guadalupe situado no estado Piauí (PI), sendo o município localizado a cerca de 300 Km da cidade de Teresina, capital do Estado (Amorim, & Angelica, 2011; Xavier, et al. 2012)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DOS ARTIGOS

3.1.1 Palygorskita (PAL)

A Tabela 2, apresenta as combinações de palavras-chaves utilizadas na busca de artigos relacionados a argila Palygorskita (PAL) nas bases de dados sem restrição de tempo. A base de dados apresentou 3.389 artigos publicados e na base Web of Science 2.205 artigos publicados para a palygorskita ou atapulgita, pois são as duas denominações que são utilizadas para a mesma argila.

Tabela 2- Artigos encontrados nas bases Scopus e Web of Science para a argila palygorskita, com suas respectivas palavras-chave, sem restrição de tempo.

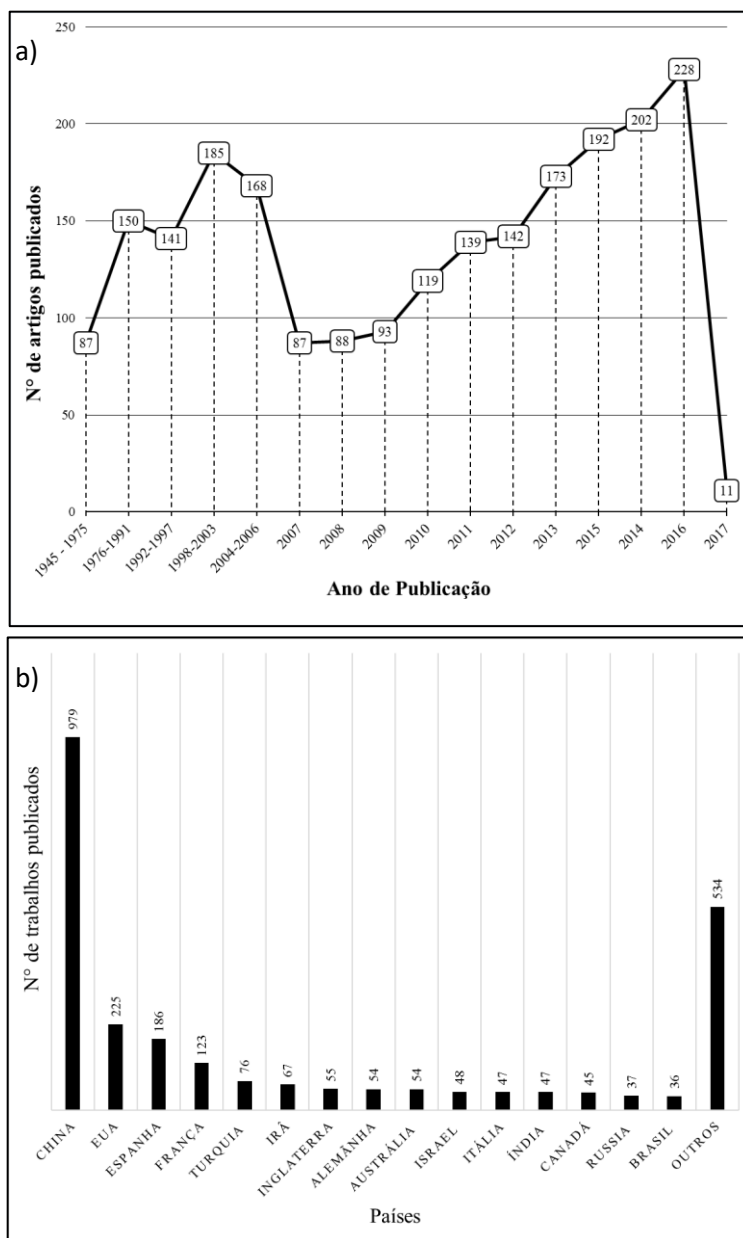
Plavras-chave	Scopus	Web of Science
<i>Palygorskite or atapulgite</i>	3.389	2.205
<i>Palygorskite or atapulgite and TiO₂ or titanium dioxide</i>	67	69
<i>Palygorskite or atapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic</i>	29	35
<i>Palygorskite or atapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and (photodegradation or photocatalytic and dye</i>	11	12

A Figura 3 (a) apresenta o gráfico relacionado ao número de artigos publicados encontrados no banco de dados Web of Science referente a PAL. O ano com maior número de artigos publicados foi 2016 com 228 artigos.

O número de artigos publicados vem crescendo, isso é devido ao material ter uma vasta de aplicabilidades, tais como aumentar a resitência de polímeros à tração, adsorvente de contaminantes orgânicos, na agricultura como um dos materiais da composição do fertilizante melhorando o crescimento de culturas, entre outros (Liu, et al. 2017; Wang, et al. 2017; Wang,

et al. 2016; Wang, et al. 2016). Na Figura 3 (b) é notório que a China é o país com o maior número de artigos publicados, com um total de 979 publicações, seguido dos Estados Unidos com 225 publicações, a Espanha com 186 e o Brasil encontra-se na 15º colocação de trabalhos publicados, com 36 artigos. A China apresenta maior número de publicações, o que pode ser devido o país é o mais populoso do mundo e aumento de gastos estatais com a ciência e tecnologia (MCTIC).

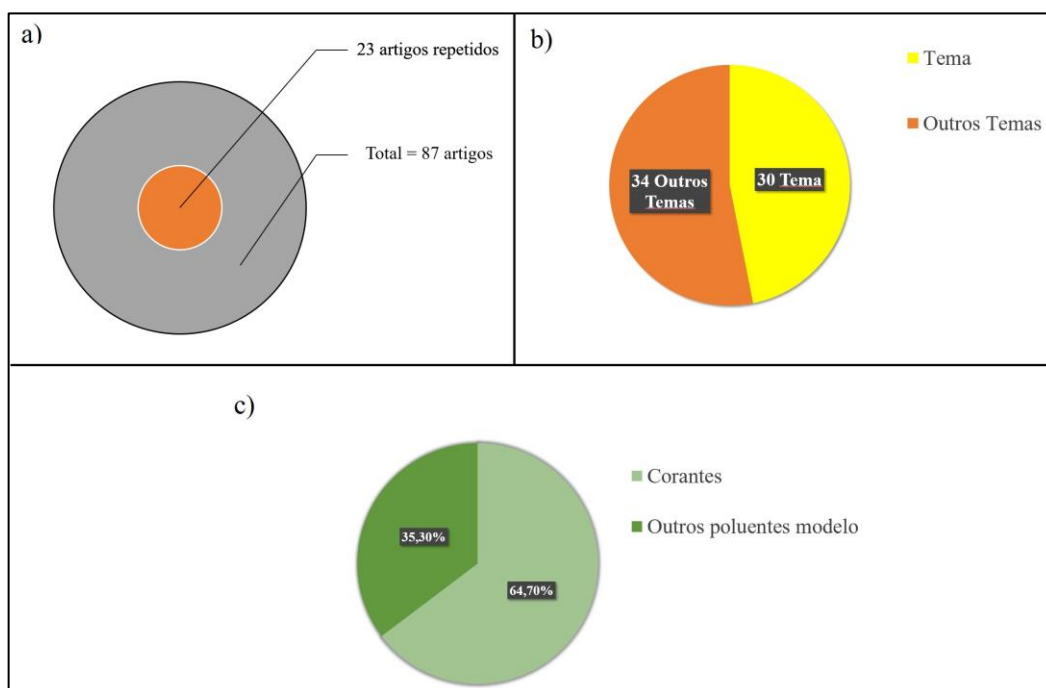
Figura 3 - Publicações referente a base de dados Web of Science para argila palygorskita: (a) artigos por ano sem delimitação de data (b) publicações por países.



Para este trabalho foi dado um enfoque maior nos compósitos que contenham em sua composição a argila palygorskita, o óxido de titânio e aplicados no processo de fotodegradação. As palavras-chave para esse delineamento foram *Palygorskite or attapulgite and titanium dioxide*, *Palygorskite or attalpigite and Photodegradation*, *Palygorskite or attalpigite and TiO₂ and Photodegradation*, totalizando 87 artigos, dos quais 23 artigos foram excluídos pois encontravam-se repetidos (Figura 4 (a)).

Dentre os 64 artigos restantes, em 30 trabalhos os autores utilizaram a PAL com TiO₂ para processos fotocatalíticos em descontaminação de poluentes orgânicos, como os corantes em efluentes, que é o tema principal desse estudo. Os outros 34 artigos não faziam alusão ao tema e foram excluídos, portanto, para este trabalho, foram avaliados e estudados 30 artigos, um total de 34,48% Figura 4 (b).

Figura 4 – Artigos referentes ao PAL: a) Diagrama referente aos artigos encontrados nas bases Scopus e Web of Science; b) Quantidade de artigos com foco de trabalhos no tema e outros temas; c) Quantidade em percentagem de poluentes modelos.

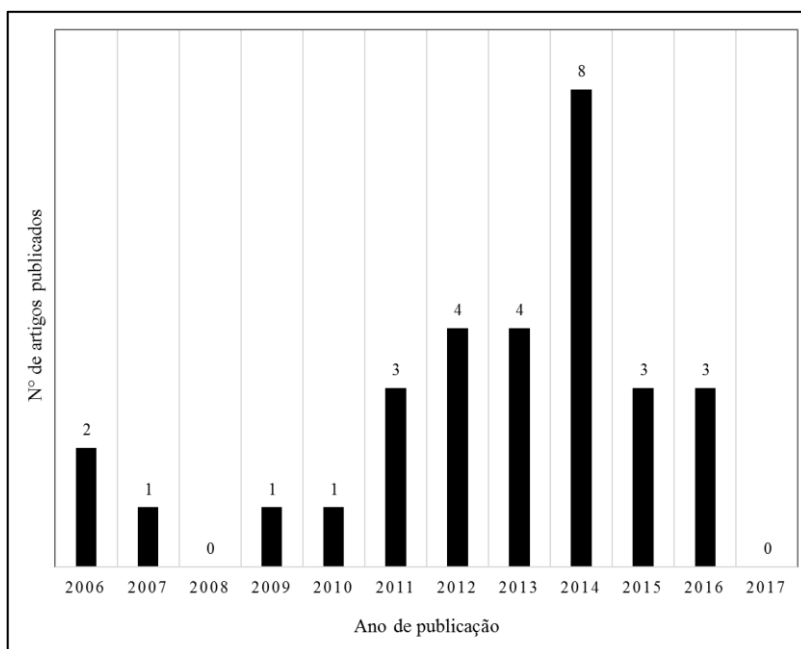


Os 34 artigos foram excluídos da análise por não apresentarem relação com o tema estudado, dentre os quais é possível destacar, por exemplo, a utilização como material adsorativo, melhoramento em fotoestabilização de polímeros e na produção de hidrogênio para aplicação em energia renovável (Zhang, *et al.* 2016; Panda, Mohanty e Nayak 2014; He, *et al.* 2016), o que demonstra a versatilidade de aplicação da PAL.

A porcentagem de contaminantes modelos utilizados em estudos de fotodegradação está demonstrada na Figura 4, observa que maioria 64,70% são corantes e 35,30% são outros tipos de poluentes, como por exemplo, o fenol.

Na Figura 5, pode-se observar a distribuição de trabalhos publicados por ano. Observando atentamente o ano que gerou mais publicações foi 2014, sendo todos contabilizados a partir dos 30 artigos que foram eleitos para a revisão sistemática.

Figura 5 – Distribuição por ano dos artigos publicados referentes aos estudos focados na degradação de contaminantes por fotocatalise, utilizando-se palygorskita e titânio.



Para melhor entendimento dos estudos feitos referentes aos 30 artigos, evidenciando quais tipos de materiais são utilizados, quais tipos de sínteses são empregados e que tipo de

contaminante foi utilizado como poluente modelos com seus respectivos resultados de degradação, foram citados alguns artigos em seguida.

Yang *et al.* (2016) avaliaram as combinações e propriedades sinérgicas da argila e plasmas, utilizando palygorskita como suporte. O compósito de dióxido de titânio e palygorskita intitulado no trabalho de TiO₂/PAL, foi preparado pelo método sol-gel típico em meio ácido e, por fim, prata (Ag) foi adicionada ao compósito já formado de TiO₂/PAL, pelo método de deposição-fotoredução, formando o material Ag-AgCl-TiO₂/PAL. Os pesquisadores obtiveram resultados satisfatórios na degradação da Rondamina B (RB), com descoloração de 100% em 20 min de irradiação a luz visível, e 4-nitrofenol (4-NF) que atingiu 80,5% após 150 min de irradiação a luz visível.

Shi e colaboradores (2016) em seu trabalho estudaram a aplicação da palygorskita como suporte para os óxidos de cobre e titânio (Cu₂O-TiO₂), sendo utilizado o método sol-gel como via de síntese de obtenção da palygorskita com TiO₂ intitulado (TiO₂-PAL), pois a silga para a palygorkita utilizada pelos autores foi “PAL”, onde o material obtido após a síntese é calcinado a 500 °C por 5h. A obtenção do compósito Cu₂O-TiO₂-PAL foi sintetizado por um método de redução em fase líquida, e por fim após a síntese o material é calcinado a 400 °C por 4h sob atmosfera de nitrogênio. Foi investigado a capacidade de remover tetraciclina (TC) tanto para adsorção no escuro e degradação sob irradiação solar. PAL no compósito Cu₂O-TiO₂-PAL aumentou a capacidade de adsorção de TC sobre a superfície de fotocatalisador, com capacidade máxima de adsorção de 113,6 mg g⁻¹ a 20 °C. A taxa de remoção total de TC atingiu 8,81%. Os testes de reciclo do catalisador mostrou que pode ser regenerado por calcinação a 400 °C por pelo menos três vezes, que o torna promissor para aplicações práticas.

A pesquisa feita por Ma et al. (2015), os autores empregam a palygorskita e a geotita como material de apoio para o TiO₂ anatasico, sendo o material preparado pelo método sol-gel. Este estudo mostrou o efeito de diferentes temperaturas de calcinação sobre a eficiência de

degradação do benzeno e 400 °C ocorreu a diminuição da eficiência, que pode ser explicado pela decomposição da PAL a essa temperatura. Além disso, a pesquisa estudou o efeito das proporções em massa de TiO₂, goetita e palygosrkita, sendo a melhor proporção de 10: 5: 5, respectivamente, atingindo uma taxa de 70,4% de degradação do benzeno após 180 min de irradiação UV.

Zhang et al. (2015) estudaram a utilização da atapulgita como suporte para oxiclreto de bismuto (BiOCl) com TiO₂, na qual a introdução do titânio é feito pela técnica de depósito *in situ* já sobre o material modificado da atapulgita com BiOCl, intitulado de ATT-BiOCl para formação do material de interesse de ATT-BiOCl-TiO₂. O teste de fotodegração foi feito no mesmo estudo, utilizando o corante alaranjado de metila sob irradiação UV e luz visível e comparou o material de interesse com outros, sendo atapulgita com BiOCl (ATT-BiOCl), atapulgita com TiO₂(ATT-TiO₂) e o comercial TiO₂ P25. Esse trabalho mostrou que o material ATT-BiOCl-TiO₂ mineralizou 100 mg L⁻¹ alaranjado de metila sob luz UV em 70 min e 92,57% índice de degradação de 10 mg L⁻¹ alaranjado de metila sob a luz visível em 120 min, sendo melhor em relação aos materiais comparados.

Os 30 artigos utilizados nesta pesquisa, evidenciam a preferência dos pesquisadores em sintetizar a PAL com TiO₂, por apresentar resultados satisfatórios de degradação, também explicado pelo fato da síntese de obtenção do dióxido de titânio pelo método de sol-gel típico ser de fácil aplicação, como sua vantagem de controle de reação.

Dentre as técnicas mais utilizadas dos 30 artigos para caracterização dos matérias estudados, temos em 21 artigos a utilização da Difração de Raios X (DRX) para determinação das estruturas cristalinas e principalmente, nos trabalhos aqui estudados, para a determinação da formação de fases de dióxido de titânio, sendo estas a anatase, brookita e rutila. Outro exemplo da utilidade da técnica é evidenciar se os materiais, em diferentes temperaturas de

calцинаção, estão sendo degradados ou modificados, através das alterações da cristalinidade, deslocamento de picos e desaparecimento ou surgimento de um novo plano cristalográfico.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizado em 17 artigos, mostrou-se também uma técnica de bastante utilizado, pois tem capacidade de exibir imagens com melhor qualidade e resolução dos materiais a serem estudados em relação a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizado em 13 artigos, a qual é outra técnica bastante utilizadas nos artigos pesquisados.

Na técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) em 12 artigos, têm como objetivo a investigação das propriedades de absorção de energia sendo tanto no ultravioleta e/ou visível, como dos catalisadores por exemplo, podendo extrair dos dados se o material apresenta um *band gap* elevado ou não. Outra técnica bastante utilizada é da Área Superficial com método BET (Braunauer, Emmet e Teller), com finalidades de se obter resultados sobre a mudança da área superficial antes e depois de sua modificação por exemplo, e como também pode-se tirar dados para elucidação do volume de poros. Para monitoramento da degradação dos poluentes modelos utilizados por exemplo os corantes, por meio do decrescimento das bandas de absorção principais dos corantes, a maioria dos artigos publicados, utilizaram o equipamento espectrofotômetro de UV-Vis.

3.1.2 Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)

As combinações de palavras-chave utilizadas na busca de artigos nas bases de dados relacionados a argila Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) estão apresentadas na Tabela 3. A palavra-chave utilizada *Layered double hydroxide* apresentou 6.085 e 8.636 artigos publicados nas bases de dados de artigos Scopus e Web of Science, respectivamente, isso mostra que o o material está sendo bastante estudado.

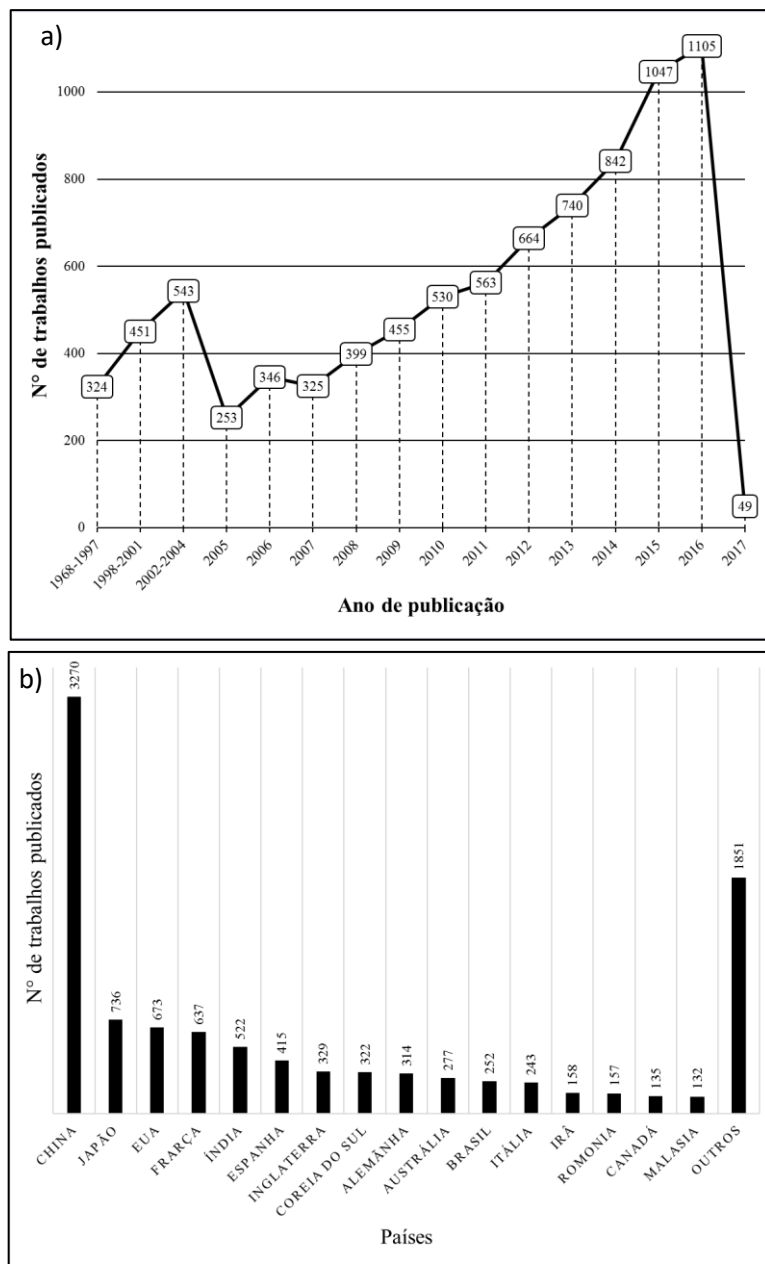
A pesquisa foi refinada com ajuda das palavras-chave com foco em trabalhos que abordem a fotocatalise como técnica de descontaminação empregando principalmente compósitos derivados de HDL com TiO₂.

Tabela 3 - Artigos encontrados nas bases de artigos Scopus e Web of Science para o Hidróxido Duplo Lamelar.

Palavras-chave	Scopus	Web of Science
<i>Layered double hydroxide</i>	6.085	8.636
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide</i>	73	240
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic</i>	41	140
<i>Layered double hydroxide TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic and dye</i>	16	45

O gráfico com a quantidade de artigos publicados (Figura 6) são referentes ao banco de dados *Web of Science*, no qual este banco de dados foi escolhido por apresentar o maior número de publicações. Na Figura 6 (a) está correlacionada a distribuição de artigos publicados sem delimitação de tempo, observa-se que nos últimos 10 anos há um crescimento no número de publicações sobre o HDL, e nos anos de 2015 e 2016 há o maior número de publicações, com 1047 e 1105 artigos publicados, respectivamente, mostrando que o material está em ascensão e tudo indica que, haverá um número maior de pesquisas sobre material futuramente, pois o gráfico mostra uma reta de crescimento das publicações.

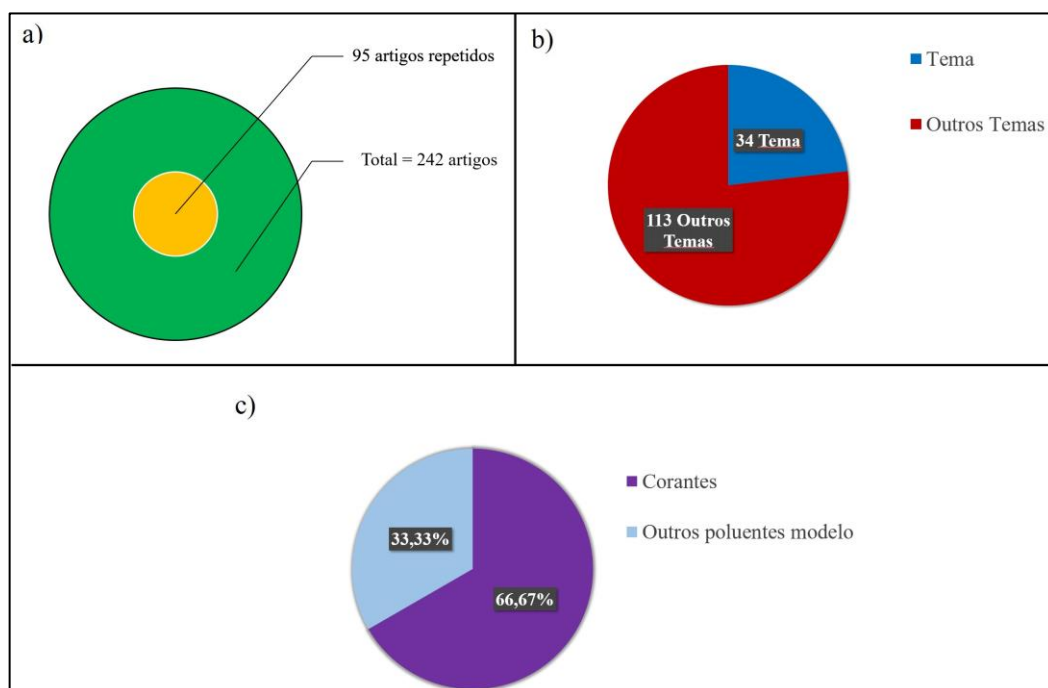
Figura 6 - Publicações referente a base de dados Web of Science para o hidróxido duplo lamelar (HDL): (a) artigos por ano sem delimitação de data (b) publicações por países.



Por meio de critérios de exclusão e inclusão, contabilizou-se dos 242 artigos, dos quais 95 artigos (39,25%) encontravam-se repetidos entre as duas bases de dados Web of Science e SCOPUS (Figura 7 a).

Relacionados a utilização do hidróxido duplo lamelar com dióxido de titânio visando a descontaminação em processos fotocatalíticos, representaram cerca de 14,05% (Figura 7 (b)), ou seja, 34 artigos, dessa forma esses artigos foram considerados para avaliação neste trabalho.

Figura 7 – Artigos referentes ao HDL: a) Diagrama referente aos artigos encontrados nas bases Scopus e Web of Science; b) Quantidade de artigos com foco de trabalhos no tema e outros temas; c) Quantidade em percentagem de poluentes modelos.

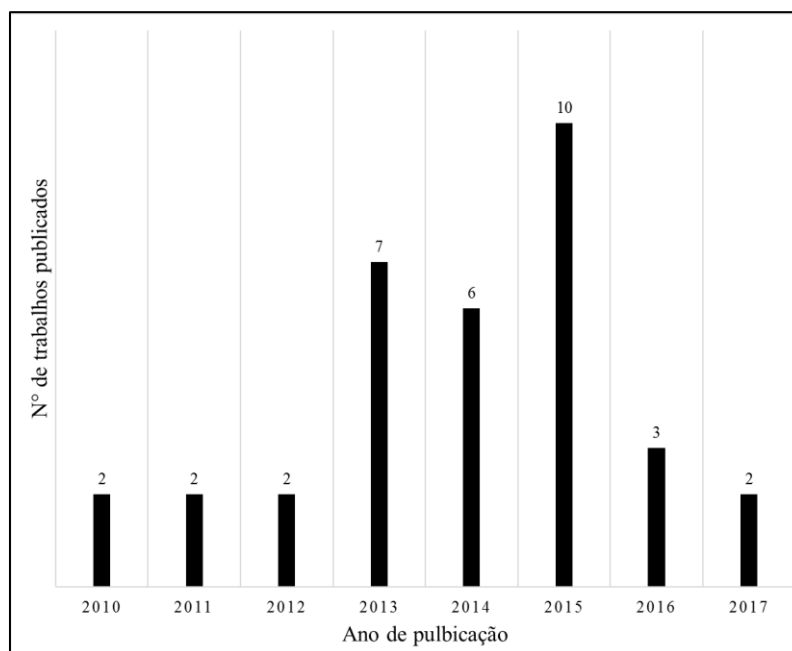


Observando a Figura 7(c), observa-se que 66,67% são corantes, utilizados como poluentes modelos, sendo utilizados para avaliar o desempenho catalítico para degradação, o qual é o objetivo principal dos trabalhos.

Os trabalhos avaliados, referentes as áreas de utilização de HDL com TiO_2 em processos fotocatalíticos para a degradação de corantes, resumem-se em 34 artigos, os quais foram distribuídos pelos anos de publicação (Figura 8). Nos 34 artigos apresentaram maior número de publicações em 2015, contabilizando 10 artigos. No início do ano de 2017, foi observado

trabalhos publicados com essa temática, o que mostra que é um ramo da pesquisa que atualmente tem-se despertado interesse nos últimos anos.

Figura 8 - Distribuição dos 34 artigos por ano de publicação, referentes a estudos focados na degradação de contaminantes por fotocatalise, utilizando-se o hidróxido duplo lamelar e titânio.



Estudos tem sido feitos com o objetivo de descontaminação, utilizando o HDL como um material de suporte, por exemplo, o trabalho Seftel et. al (2015) teve como objetivo projetar nanocompósitos de heterojunção pela deposição de nanopartículas de TiO_2 em HDL modificadas, resultando em ótima taxa de degradação, sendo 90% para o fenol e 55% para o azul de metileno.

A maioria dos trabalhos utilizam principalmente o método de coprecipitação para obtenção dos hidróxidos duplos lamelares, devido a sua facilidade de obtenção e controle reacional (Bouberka, *et al.* 2014). A preferência pela síntese de coprecipitação é explicada pelo fato das diversas possibilidades de combinações poder serem feitas entre tipo e proporção dos metais divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) e trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+}), para obtenção de um novo material (Sahu, Mohanta & Das 2013; Bouberka, *et al.* 2014).

Em relação as técnicas de caracterização observou-se que em todos os 34 artigos publicados a técnica de DRX foi utilizada, isso mostra o quanto essa técnica é importante para identificação dos planos cristalográficos do hidróxido duplo lamelar, como também para suas modificações de fases quando sofrem tratamento térmico, a fim de se obter um óxido de metal misto.

As demais técnicas de Área Superficial, Espectro de Reflectância Difusa (ERD), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) presentes em 27, 23, 23 e 22 artigos, respectivamente, foram depois da técnica de DRX, as mais utilizadas. Para monitoramento a maioria dos artigos utilizou o equipamento espectrofotômetro de UV-Vis.

3.2 ANÁLISES DE PATENTES

3.2.1 Palygorskita (PALY)

A busca realizada nas bases de patentes *Web of Science*, *World Intellectual Property Organization* (WIPO) *European Patent Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) com relação a palygorskita, apresentou os resultados mostrados na Tabela 4.

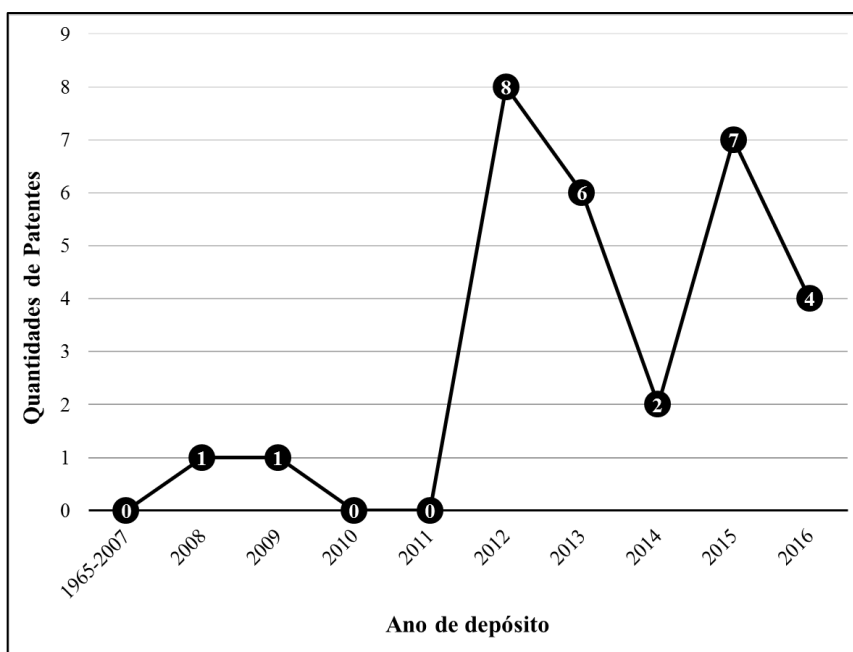
Tabela 4 – Patentes encontradas nas bases *Web of Science*, WIPO, EPO, USPTO, com as respectivas palavras-chave, na busca realizada para a argila palygorskita.

Palavras-chaves	<i>Web of Science</i>	USPTO	WIPO	EPO
<i>Palygorskite or attapulgite</i>	11.843	149	3.851	6.334
<i>Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide</i>	884	10	324	432
<i>Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic</i>	22	0	4	6
<i>Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic and dye</i>	1	0	0	0

A Tabela 4 observou-se que a palygorskita tem sido bastante utilizada em invenções, contabilizando 11.843 patentes depositadas na base *Web of Science*, a qual apresentou maior número de depósitos em relação as outras bases USPTO, WIPO e EPO. Dentre o total de patentes utilizando as palavras-chaves, *Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalyti*, *Palygorskite or attapulgite and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic and dye* e fazendo exclusão de patentes repetidas entre as bases de dados, foram encontradas 29 patentes.

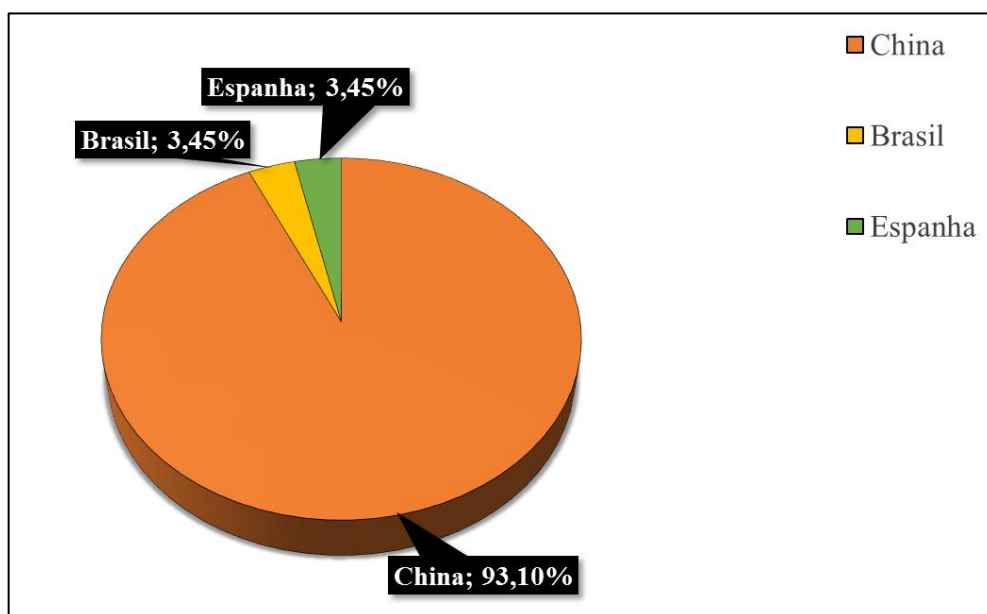
A Figura 9 apresenta a evolução anual com base nos trabalhos avaliados, no qual se observa que em 2012 foi o ano com maior quantidade de depósitos de patentes (8 depósitos), seguido de 7 depósitos no ano de 2015, relacionados a materiais de cunho tecnológico envolvendo a palygorskita com TiO₂, sendo que os materiais podem ter outros compostos químicos em sua composição, como por exemplo PALY-TiO₂-M, onde M significa qualquer outro composto químico por exemplo o óxido de zinco (ZnO).

Figura 9 - Distribuição anual de patentes com relação a palygorskita dentre os 29 depósitos pesquisados.



A Figura 10 apresenta a distribuição das patentes depositadas por países e organizações. A maior quantidade de patentes depositadas entre todos os países, está na China com 27 patentes (93,10%). Já o Brasil realizou depósito de apenas 1 patente (3,45%), mostrando o quão distante o Brasil está em relação a pioneira China, em matéria de quantidade de depósitos na área, visando a utilização da palygorskita associado ao dióxido de titânio.

Figura 10 - Distribuição em porcentagem dos depósitos de patentes por países.



Na Figura 11, tem-se a Classificação Internacional que revelou a subclasse mais utilizada, sendo B01J, o qual refere-se a processos químicos ou físicos, como por exemplo a catálise, apresentou uma maior quantidade de patentes depositadas. A Tabela 5 apresenta as descrições detalhadas das classificações internacionais.

Figura 11 - Classificação Internacional das patentes analisadas.

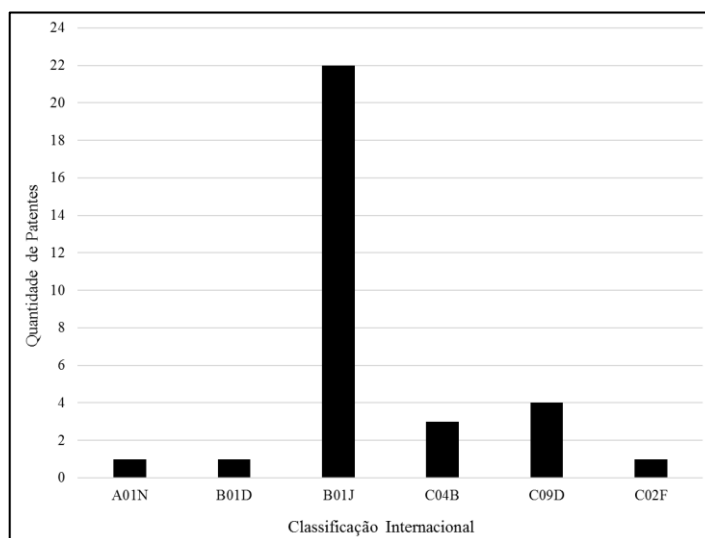


Tabela 5 - Descrição da Classificação Internacional das patentes 29 pesquisadas.

Classificação	Descrição
A01N	Biocidas, p. ex. Como desinfetantes, como pesticidas ou como herbicidas (preparações para fins medicinais, dentários ou toalete que matam ou previnem o crescimento ou proliferação de organismos indesejados).
B01D	Materiais com aplicação na separação de sólidos, p. ex. separação magnética ou eletrostática de materiais sólidos dos materiais sólidos ou de fluidos, separação por meio de campos elétricos de alta-tensão; centrífugas; aparelhos de vórtice.
B01J	Processos químicos ou físicos, p. ex. Catálise, química coloidal; aparelhos pertinentes aos mesmos (processos ou aparelhos para usos específicos, veros locais pertinentes para esses processos ou aparelhos).
C04B	Composição para materiais de construção como: Cal; Magnésia; Escória; Cimentos; Suas composições, p. ex. Argamassa, concreto ou materiais de construções similares.
C09D	Composições de revestimento, p. ex. Tintas, vernizes ou lacas; pastas de enchimento; removedores químicos de tintas para pintar ou imprimir; tintas para imprimir; líquidos corretivos; corantes para madeira.
C02F	Tratamento de água, de águas residuais, de esgotos ou de lamas e lodos, p. ex. para produção de água doce; adição de materiais à água para evitar corrosão; tratamento de líquidos radioativamente contaminados.

Fonte: Classificação Internacional de Patentes (IPC) (2017).

A Tabela 6 apresenta as 10 patentes encontradas com os dados referentes as patentes correlacionadas à utilização da palygorskita com TiO_2 , como critério de material para resolução de problemas de contaminação de água.

Tabela 6 - Dados relacionados as patentes encontradas, com alusão ao tema de descontaminação por materiais, que em sua constituição contenham a palygorskita e TiO₂.

Nº da patente	Resumo	C.I*	País	Referencia
BR102015003 191-A2	Patenteou um catalisador tendo como um dos constituintes a argila atapulgita e o semicondutor dióxido de titânio, utilizado no tratamento de efluentes orgânicos sob forma líquida ou gasosa.	B01J; C02F; C23C	Brasil	Cumha, Salles & Shiosawa, 2016
CN105709687 -A	Patenteou um material nano de dióxido de titânio utilizado no tratamento de águas residuais, e um dos materiais adsorventes utilizados com o óxido está a PAL, melhorando atividades fotocatalíticas.	B01J; C02F	China	Guo, 2016
CN105413705 -A	Autores patentearam um catalisador útil para a remoção de compostos orgânicos voláteis. Constituído de dióxido de manganês modificado com óxido de cério (iv) e pentóxido de vanádio, agente auxiliar usado é cobre (ii) óxido e trióxido de tungstênio. O transportador é atapulgita e titânio dióxido.	B01D; B01J	China	Huang, Wang & Yang, 2016
CN103301858 (A)	A invenção divulga um método de preparação de um fotocatalisador composto, baseado em atapulgita de tipo separação magnética de resposta de luz visível.	B01J	China	Lili, Jiahui, Weiguang, Hui, Shouyong, & Yijiang, 2013
CN102806077 -A	Fotocatalisador a base de atapulgita -stannic de óxidos de titânio dióxido para degradação de formaldeído, é reivindicado. Onde a taxa de degradação de formaldeído pode chegar a até 98% após a realização de fotodegradação por 3 horas.	B01J; C02F	China	Dong, Li, Lu, S., Si, Zhang, Zhang, 2012
CN102716759 -A	Autores patentearam um composto catalítico a base de titânio, vanádio e nitrogênio utilizando como carregador a atapulgita.	A62D; B01J	China	An, Chen, Han, Liu, Xi, 2012
CN102614940 -A ; CN102614940 -B	A pasta de revestimento fotocatalítica foi patenteada. Útil para o sistema de tratamento de águas residuais de revestimento e sistema de purificação de ar interior.	B01J- 037/02	China	Cao, Liu, Liu, Shao, Xu, 2012
CN103551136 (A)	Patentearam a invenção para resolver os problemas que o TiO ₂ apresenta de difícil dispersão, baixa eficiência fotocatalítica, degradação pela luz e defeitos técnicos após a separação e a recuperação difícil, utilizando a palygorskita como suporte.	B01J	China	Dongmei, Jun, Yucheng, Zhixiang, Jun, 2012
CN102806077 (A)	Patenteou a invenção referente a um fotocatalisador reciclável, utilizando a argila PAL com SnO e TiO ₂ intitulou de (ATP-SnO ₂ -TiO ₂), mostrou excelentes propriedades foto catalíticas, três horas após a degradação pela luz de taxa de degradação de formaldeído de 98%.	B01J; C02F1	China	Xingsheng, Songhai, Zhimin, Xiaowei, Songhua, Koushan, 2012
CN13.02.2008 .	A presente invenção refere-se a um semicondutor composto de TiO ₂ , SnO ₂ para revestimento da atapulgita, para formar um fotocatalisador. Att-TiO ₂ -SnO ₂ (3/1) apresentou melhor desempenho fotocatalítico para o alaranjado de metila, com 90,1% de degradação em 60 min.	B01J	China	Lili, Hui, Weiguang, Jichang, Jiming, Pusu, 2008

*C.I – Classificação Internacional

3.2.2 Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)

Os resultados da busca realizada com relação ao hidróxido duplo lamelar, nas bases de patentes *Web of Science*, *World Intellectual Property Organization (WIPO)* *European Patent Office (EPO)*, *United States Patent and Trademark Office (USPTO)*, são exibidos na Tabela 7. Dentre o total de patentes relacionadas as palavras-chaves, e fazendo exclusão de patentes repetidas entre as bases de dados, foi encontrado um total de 3 patentes.

Tabela 7 - Patentes encontradas nas bases Web of Science, WIPO, EPO, USPTO.

Palavras-chaves	Web of Science	USPTO	WIPO	EPO
<i>Layered double hydroxide</i>	762	77	807	747
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide</i>	25	5	0	2
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic</i>	0	0	0	0
<i>Layered double hydroxide and TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatal*</i>	2	0	1	0
<i>Layered double hydroxide TiO₂ or titanium dioxide and photodegradation or photocatalytic and dye</i>	0	0	0	0

Entre as patentes pesquisadas foi encontrado, após o refinamento, apenas duas (2) patentes depositadas, sendo que uma das patentes, na qual os inventores Kim, Lee, & Lee, 2016 com depósito proveniente da Coreia, tem o objetivo o processamento de nitrato contido em água, visando a redução do nitrato por meio do material hidróxido duplo em camadas suportado com nanopartículas de TiO₂, e a outra patente dos inventores Sato, et al. 2013 com depósito proveniente do Japão, visa a utilização do material hidróxido duplo lamelar com titânio para a adsorção de arsênio. Os dados referentes as patentes estão alocados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados relacionados as duas patentes depositadas referente aos constituintes de hidróxido duplo lamelar com titânio.

N° da patente	Depositantes	Classificação	País	Ano
KR20160039844 (A)	A presente invenção refere-se a um hidróxido duplo em camadas suportado com nanopartículas de TiO ₂ , utilizado para remoção de arsênio por adsorção.	B01J	Coréia	Kim, Lee, & Lee, 2016
JP2013116429-A; JP5756740-B2	A presente invenção, propõe um método de fabricação do composto de hidróxido duplo lamelar. O fotocatalisador capaz de reduzir íons nitrato com alta eficiência.	B01J; C01B; C02F	Japão	Sato, Umino, Iga, Kimura, Kudo, Adachi, & Unno, 2013

4 CONCLUSÃO

O estudo prospectivo mostrou que palygorskita, proporciona melhoria na atividade catalítica dos sistemas de fotodegradação quando empregada como suporte catalítico para o TiO_2 , mostrando ótimos resultados na degradação de contaminantes como, por exemplo, os corantes. Várias rotas de síntese são abordadas, visando a obtenção de um material com baixo custo e melhor desempenho de reutilização, sendo o método sol-gel o mais empregado.

Para o hidróxido duplo lamelar (HDL) foi evidente um crescente número de publicações de artigos nos últimos 10 anos, na criação de compósitos, no qual visam à degradação de corantes ou outros contaminantes, por apresentar vantagens consideráveis, como baixo custo de produção, devido a síntese ser relativamente barata e variabilidade na constituição química elementar, sendo o método por coprecipitação o mais utilizado para obtenção do HDL. Somente nos últimos 7 anos, tem-se mostrado a utilização dos materiais, HDL e TiO_2 , na degradação de corantes, para preservação do meio ambiente, com ótimos resultados de degradação, tanto na luz visível como na ultravioleta. Portanto, é uma área de pesquisa ainda a ser bastante estudada, com relação ao aproveitamento das características do HDL e TiO_2 em conjunto.

No campo das inovações, observou-se que o Brasil está entrando no campo de pesquisa da utilização da palygorskita como suporte catalítico para o TiO_2 , com um depósito recente em 2016, no qual mostra que é um campo ainda a ser explorado em pesquisas que visem a produção de materiais que empreguem a palygorskita e que possam ser utilizados com a finalidade de tratamento de águas residuais contendo contaminantes. Em relação aos depósitos referentes ao hidróxido duplo lamelar em conjunto com TiO_2 para tratamento de água, foram verificadas apenas duas patentes depositadas, isso mostra que é um campo ainda a ser explorado.

5 REFERÊNCIAS

- Amorim, k. B. & Angelica, R. S. (2011). Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão. *Cerâmica*, 57, 483-490.
- An, X., Chen, Z., Han, L., Liu, G., & Xi, W. (2012). Vanadium-nitrogen-doped titanium oxide/attapulgite photocatalytic composite is obtained by loading vanadium-nitrogen-doped titanium oxide on attapulgite. CN102716759-A.
- Benalioua, B., Mansour, M., Bentouami, A., Boury, B., & Elandaloussi, E. H. (2015). The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 288, 158-167.
- Bi, X., Zhang, H., & Dou, L. (2014). Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery. *Pharmaceutics*, 6(2), 298–332.
- Bouberka, Z., Benabbou, K. A., Khenifi, A., & Maschke, U. (2014). Degradation by irradiation of an Acid Orange 7 on colloidal TiO₂/(LDHs). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 275, 21–29.
- Cao, W., Liu, J., Liu, W., Shao, W., & Xu, J. (2012). Making visible light responsive aqueous photocatalytic coating slurry, comprises e.g. weighing nano titaniumdioxide powder of visible light responsive, dispersing it in uniform agitated dispersion, and placing material into mill machine. CN102614940-A; CN102614940-B.
- Cumha, C. A., Salles L. C., & Shiosawa, T. (2016). Ceramic or nanoparticle supported metal catalyst used for treating organic effluents in liquid or gaseous form, comprises support, sponge and catalyst unit. BR102015003191-A2.
- Dong, X., Li, X., Lu, S., Si, S., Zhang, Z., & Zhang, K. (2012). Composite photocatalyst with photocatalytic degradation performance, which is influenced by calcining temperature and the content of each componente. CN102806077-A.

- Dongmei, W., Jun, L., Yucheng, W., Zhixiang, Z., & Jun, L. (2012). Preparation method of visible light response magnetic separation type attapulgite-based composite photocatalyst. CN103551136 (A).
- Fahami, A., Al-Hazmi, F. S., Al-Ghamdi, A. A., Mahmoud, W. E., & Beall, G. W. (2016). Structural characterization of chlorine intercalated Mg-Al layered double hydroxides: A comparative study between mechanochemistry and hydrothermal methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 100-107.
- Fahami, A., & Beall, G. W. (2016). Structural and morphological characterization of $Mg_{0.8}Al_{0.2}(OH)_2Cl_{0.2}$ hydrotalcite produced by mechanochemistry method. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 422–427.
- Galàn, E., & Singer, A. (2011). *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (1st ed.). Developments in Clay Science, Volume 3. Pag. 4.
- Giustetto, R., Vitillo, J. G., Corazzari, I., & Turci, F. (2014). Evolution and Reversibility of Host/Guest Interactions with Temperature Changes in a Methyl Red-Palygorskite Polyfunctional Hybrid Nanocomposite. *The journal of physical chemistry*, 118, 19322-19337.
- GUO Q. (2016). Nano-titaniumdioxide composite material used in treatment of e.g. oily wastewater, comprises titaniumdioxide, porous adsorbing material and inert metal containing gold, platinum, and transition metal and/or rare earth metal ions. CN105709687-A
- He, X., Wang, J., Shu, Z., Tang, A., & Yang, H. (2016). Y_2O_3 functionalized natural palygorskite as an adsorbent for methyl blue removal. *RSC Advances*, 6, 41.765-41.771.
- Huitang Zhou. (2016). Mixture of palygorskite and montmorillonite (Paly-Mont) and its adsorptive application for mycotoxins. *Applied Clay Science*, 131, 140–143.
- Huang, L., Wang, H., & Yang, G. (2016). Catalyst useful in synergistic photocatalytic oxidation and thermal catalytic oxidation for removing volatile organic compound comprises active ingredients, auxiliary agent, carrier and molding material. CN105413705-A.

Huo, C., & Yang, H. (2010). Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. *Applied Clay Science*, 50, 362–366.

Kim, K. W., Lee, B. T., & Lee, S. H. (2016). Layered Double Hydroxides With Titanium Dioxide Incorporated Therebetween, Arsenide Remover Comprising The Same, And Preparation Method Thereof. Kr20160039844 (A).

Lili, Z., Jiahui, Z., Weiguang, Z., Hui, Z., Shouyong, Z., & Yijiang, Z. (2013). Preparation method of visible light response magnetic separation type attapulgite-based composite photocatalyst. CN103301858 (A)

Lili, Z., Hui, Z., Weiguang, Z., Jichang, Z., Jiming, X., & Pusu, Z. (2008). Method for synthesizing attapulgite composite photocatalyst. CN13.02.2008.GUA Q, (2016). A Kind of Nanometer Titanium Dioxide Composites Applied to Wastewater Treatment. CN105709687A
CN105709687-A

Liu, B., Xia, Y., Zhou, Y., Nie, W., & Chen, P. (2017). Improved dispersion of attapulgite nanorods in polymer with graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Science, February*, 52, 1369–1380.

Luo, S., Zhou, W., Xie, A., Wu, F., Yao, C., Li, X., Zuo, S. & Liu, T. (2016). Effect of MnO₂ polymorphs structure on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over TiO₂-Palygorskite. *Chemical Engineering Journal*, 286, 291–299.

Ma, J., Zhu, C., Lu, J., Liu, H., Huang, L., Chen, T., & Chen, D. (2015). Catalytic degradation of gaseous benzene by using TiO₂/goethite immobilized on palygorskite: Preparation, characterization and mechanism. *Solid State Sciences*, 49, 1-9.

Panda, B. P., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2014) Polyolefin Nanocomposites with Enhanced Photostability Weathering Effect on Morphology and Mechanical Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 3229–3244.

- Paredes, S. P., Valenzuela, M. A., Fetter, G., & Flores, S. O. (2011). TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, 914–919.
- Post, J. L., & Crawford, S. (2007). Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*, 36, 232–244.
- Publicação Oficial Classificação Internacional de Patentes (IPC) (2017). Disponível: <<http://ipc.inpi.gov.br/ipcpub/#compilation¬ion=scheme&version=20160101&symbol=C02F&refresh=page>> Acesso: Janeiro de 2017.
- Sahu, R. K., Mohanta, B. S., & Das N. N. (2013). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 1263–1270.
- Sato, H., Umino, T., Iga, Y., Kimura, T., Kudo, A., Adachi, M., & Unno, T. (2013). Photocatalyst for processing nitrate-nitrogen containing water comprises structure where layered doublehydroxide is partially modified by surface of UV light response type oxide photocatalyst material having layered perovskite compound. JP2013116429-A.
- Shi, Y., Yang, Z., Wang, B., An, H., Chen, Z., & Cui, H. (2016). Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O–TiO₂ composite. *Applied Clay Science*, 119, 311–320.
- Shi, Y., Hu, Y., Zhang, L., Yang, Z., Zhang, Qi., Cui, H., Zhu, X., Wang, J., Chen, J., & Wang, K. (2017). Palygorskite supported BiVO₄ photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal. *Applied Clay Science*, 137, 249–258.
- Seftel, E. M., Niarchos, M., Mitropoulos, Ch., Mertens, M., Vansant, E. F., & Cool, P. (2015). Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites. *Catalysis Today*, 252, 120–127.

- Tiana, G., Wang, W., Zong, L., & Wang, A. (2017). MgO/palygorskite adsorbent derived from natural Mg-rich brine and palygorskite for high-efficient removal of Cd(II) and Zn(II) ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1027–1036.
- Wang, M., Zhang, G., Zhou, L., Wang, D., Zhong, N., Cai, D., & Wu, Z. (2016). Fabrication of pH-Controlled-Release Ferrous Foliar Fertilizer with High Adhesion Capacity Based on Nanobiomaterial. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (12), 6800–6808.
- Wang, W., Tian, G., Zong, L., Wang, Q., Zhou, Y., & Wang, A. (2016). Mesoporous hybrid Zn-silicate derived from red palygorskite clay as a high-efficient adsorbent for antibiotics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 317e325.
- Wang, W., Tian, G., Wang, D., Zhang, Z., Kang, Y., Zong, L., & Wang, A. (2017). All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high-efficient adsorbents. *Scientific Reports*, 52, Edição: 3, 1369-1380.
- Yang, Y., Liu, R., Zhang, G., Gao, L. & Zhang, W. (2016). Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag–AgCl–TiO₂/palygorskite composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 801-808.
- Xavier, K. C. M., Silva Filho, E C., Santos, M. S. F., Santos, M. R. M. C., & Luz, A. B. (2012). Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-Pi. *HOLOS*, 5, 60-70.
- Xingsheng, D., Songhai, S., Zhimin, Z., Xiaowei, L., Songhua, L., & Koushan, Z. (2012). Photocatalysis and degradation performance compound type photocatalyst. CN102806077 (A).
- Zhao, H., Qiu, F., Yan, J., Wang, J., Li, X., & Yang, D. (2016). Preparation of economical and environmentally friendly graphene/ palygorskite/TiO₂ composites and its application for the removal of methylene blue. *Applied Clay Science*, 121–122, 137–145.
- Zhang, L., Liu, J., Tang, C., Lv, J., Zhong, H., Zhao, Y., & Wang, X. (2011). Palygorskite and SnO₂–TiO₂ for the photodegradation of phenol. *Applied Clay Science*, 51, 68–73.

Zhang, J., Chen, A., Wang, L., Li, X., & Huang, W. (2016). Striving Toward Visible Light Photocatalytic Water Splitting Based on Natural Silicate Clay Mineral: The Interface Modification of Attapulgite at the Atomic-Molecular Level. *CS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (9), 4601-460.

Zhang, L., Zhang, J., Zhang, W., Liu, J., Zhong, H., & Zhao, Y. (2015). Photocatalytic activity of attapulgite–BiOCl–TiO₂ toward degradation of methyl orange under UV and visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 66, 109–114.

**CAPITULO 2: DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS UTILIZANDO
PALYGORSKITA E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COMO SUPORTES DE TiO_2
PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS UTILIZANDO PALYGGORSKITA E
HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COMO SUPORTES DE TIO₂ PARA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE**

Alan Ícaro Sousa Morais¹, 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

Em virtude da contaminação da água provocado por efluentes industriais por exemplo os corantes, o presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de compósitos utilizando as argilas Palygorskita (PAL) e hidróxido duplo lamelar (HDL) calcinado, ou seja, óxido de metal misto (OMM), como suporte para o dióxido de titânio (TiO_2) para serem utilizadas como alternativa de degradação do corante. O material foi sintetizado a partir da coprecipitação de HDL-Mg-Al em PAL previamente tratada com controle de $\text{pH} = 9,5$ e atmosfera nitrogenada e por fim incorporou-se o TiO_2 pelo método sol-gel. Os materiais foram calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h para formação de fase anatase do TiO_2 . As amostras foram caracterizadas por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), Análise Termogravimétrica (TG-DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) as quais comprovaram a incorporação de TiO_2 anatásio nos materiais, responsável pelas propriedades fotocatalíticas. Em seguida foram realizados testes fotocatalíticos por meio da degradação do corante Eosina Amarela (EA), sob irradiação ultravioleta (UV), usando $0,3\text{ g L}^{-1}$ de catalisador. O material de HDL calcinado (OMM) com TiO_2 (CHDLT-400) apresentou adsorção elevada com $7,923\text{ mg g}^{-1}$, com taxa de degradação de 68,02% em 150 min da solução remanescente de EA. Os compósitos feitos a partir da PAL com TiO_2 (PALT-400) e PAL-HDL com TiO_2 (PAL-CHDL-T-400) apresentaram taxa de degradação de 62,38% e 57,68%, respectivamente. Em relação a taxa de degradação da palygorskita purificada (PAL-p), teve-se um aumento de 37,69 % e 32,99 %, atribuído a diferença no band gap de 3,23 eV para 3,25 eV, e adsorção $0,123$ e $2,476\text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Em comparação a fotólise os materiais PALT-400, PALT-CHDLT-400 e CHDLT-400, apresentaram uma melhoria de taxa de degradação de 9,09%, 4,39 % e 14,72 %, respectivamente.

Palavras-chave: Argila. Fotocatalise. TiO_2 .

ABSTRACT

Due to the contamination of the water caused by industrial effluents, for example dyes, the present study had the objective of developing composites using Palygorskite (PAL) and layered double hydroxide (LDH) as support for titanium dioxide (TiO_2). A material was synthesized from the co-precipitation of LDH-Mg-Al in PAL previously treated with pH and nitrogen atmosphere control and finally TiO_2 was incorporated by the sol-gel method. The materials were calcined at 400°C for 2 h for anatase phase formation of TiO_2 . The samples were characterized by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IV-TF), Thermogravimetric and Derivative Analysis (TG-DTG), Scanning Electron Microscopy (SEM), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) that proved the incorporation of TiO_2 anatase in the materials, suggesting that these should have photocatalytic properties. Photocatalytic tests were performed by means of degradation of the Eosin Yellow dye (EY) under ultraviolet (UV) irradiation using 0.3 g L^{-1} of catalyst. The LDH material with TiO_2 (CLDHT-400) showed high adsorption with ($7,923\text{ mg g}^{-1}$) and its degradation rate was 68.02% in 150 min of the remaining EY solution. The composites made from PAL with TiO_2 (PALT-400) and PAL-HDL with TiO_2 (PAL-CLDH-T-400) had a degradation rate of 62.38% and 57.68%, respectively. In relation to the degradation rate of pure PAL, there was an increase of 37.69% and 32.99%, attributed the band gap difference of 3.23 eV to 3.25 eV, and adsorption 0.123 and 2.476 mg g^{-1} , respectively. In comparison to photolysis, the PALT-400, PAL-CLDH-T-400 and CLDHT-400 materials showed a degradation rate improvement of 9.09%, 4.39% and 14.72%, respectively.

Keywords: Clay. Photocatalysis. TiO_2 .

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de corantes utilizados nas indústrias tem sido um grande problema no domínio do controle da poluição de águas residuais (Liu, *et al.* 2012). Entre os corantes, temos a eosina amarela (EA), conhecida também como Vermelho Ácido 87 ou C.I. 45380, que é um corante aniônico amplamente utilizado por exemplo, em análises histológicas, na coloração de citoplasma. Esse corante é um material tóxico e pode causar graves irritações à pele e danos aos olhos, se ingerido causa danos adversos em órgãos vitais como os rins, fígado e pulmões se inalado (Mittal, Jhare & Mittal, 2013; Debnath, *et al.* 2015).

Diante disso, novos materiais fotocatalisadores é um tema bastante discutido no meio científico em virtude da possibilidade de remoção de diversos tipos de contaminantes presentes, principalmente em efluentes industriais (Mandlimath, Moliya & Sathiyarayanan, 2016; Bansal, Singh & Sud, 2010). Dentre os tratamentos empregados na descontaminação de efluentes é possível listar os tratamentos eletroquímicos, processos de ozonização, flotação, adsorção e processos fotocatalíticos (Debnath, *et al.* 2015; Mittal, Jhare & Mittal, 2013).

Assim, a fotocatalise configura-se como alternativa eficiente devido à capacidade de mineralização do contaminante, pois espécies com elevada reatividade ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$, H_2O_2 e $\text{O}_2\cdot^-$) são formadas e, assim, favorecem a degradação do contaminante (Daneshvar, Salari & Khataee, 2003; Rostami-Vartooni, *et al.* 2016; Shao, *et al.* 2013; Gao, *et al.* 2012).

Dentre os semicondutores que podem ser utilizados como fotocatalisador, o dióxido de titânio (TiO_2) tem se destacado devido a eficácia na formação dos pares elétrons (e^-) e lacunas (h^+) ao absorver um fóton de energia ($h\nu$). Alguns fatores contribuem para a eficiência dos fotocatalisadores como a área superficial, a fase cristalina, o tamanho de partícula e o método de preparação são os mais explorados (Senthilkumaar, *et al.* 2006; Chen, Wu & Xin, 2016).

Diante disso, a utilização de matrizes minerais (argilas, por exemplo) como suportes fotocatalíticos, revela-se como excelente alternativa para contornar a baixa capacidade de

adsorção de poluentes e a baixa área superficial do TiO₂ (Chen, *et al.* 2014; Zhou, *et al.* 2016). As argilas devido sua ocorrência ser natural, torna sua utilização vantajosa, inclusive do ponto de vista econômico (Chen, *et al.* 2014). Dentre os suportes utilizados as argilas, Palygorskita (PAL) e o hidróxido duplo lamelar (HDL), com estudos objetivando a descontaminação poluentes orgânicos. Estudos mostram que a palygorskita apresenta eficiência como suporte catalítico melhorando assim, o processo de fotocatalise do TiO₂ na degradação de diversas substâncias (Ma, *et al.* 2015; Papoulis, *et al.* 2014; Papoulis, *et al.* 2013; Yang, *et al.* 2016; Stathatos, *et al.* 2012).

Alguns trabalhos evidenciam que a fase de adsorção é um pré-requisito para a eficiência da fotocatalise (Chuna e Jo, 2016; Han, Zhou e Wang, 2016; Li, *et al.* 2016; Priya, *et al.* 2016; Wan, *et al.* 2016). Um fator que influencia o processo fotocatalítico, é a capacidade do material adsorver o contaminante, onde o aumento dessa adsorção tende a favorecer a degradação do substrato no sistema reacional, uma vez que se trata de um processo de superfície (Huang, *et al.* 2016). Assim, a incorporação da argila hidrotalcita, comumente chamada de hidróxido duplo lamelar (HDL), na superfície da PAL tem sido apresentada como alternativa para para melhoria na adsorção (Yang, *et al.* 2016).

Trabalhos recentes de Yang *et al.* (2016) e A. Gómez-Avilés, Aranda & Ruiz-Hitzky (2015) revelam a melhoria de adsorção de argilas como a palygorskita e sepiolita respectivamente, com a introdução de HDL nas argilas, empregando-os para adsorção, de metais, corantes catiônicos e aniônicos. Nesse sentido, considerando as características da palygorskita, HDL e TiO₂, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar, um catalisador obtido a partir de HDL transformado em OMM, PAL e TiO₂, usando em consonância os métodos de co-precipitação e sol-gel. Testes fotocatalíticos dos materiais foram realizados, por meio da degradação do corante Eosina Amarela (EA) como contaminante modelo, sob irradiação ultravioleta (UV).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAL

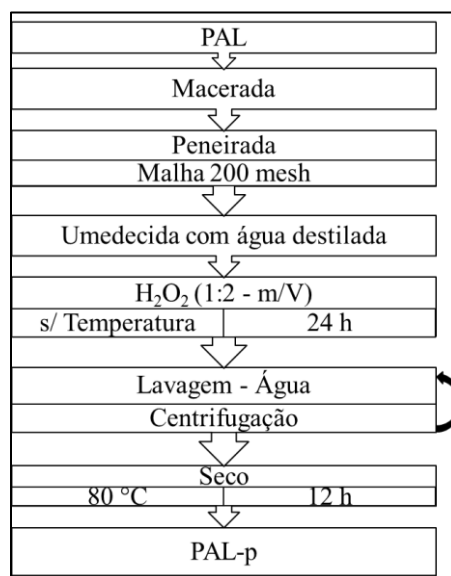
A Palygorskita foi adquirida no município de Guadalupe, centro-oeste do Estado do Piauí. Os reagentes utilizados foram: isopropóxido de titânio IV ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) de grau analítico 97% (Sigma Aldrich), hidróxido de sódio P.A.-A.C.S (Para Análise - American Chemical Society) mínimo de 97% (NaOH, Dinâmica), cloreto de sódio P.A.-A.C.S. (NaCl, Dinâmica), cloreto de magnésio hexahidratado P.A 99%-102,0% ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LABIMPEX), cloreto de alumínio hexahidratado P.A 99% ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica), peróxido de hidrogênio 130 vol. (35%) (H_2O_2 , Anidrol), álcool etílico (AE) absoluto P.A 99,5% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ISOFAR), Eosina Amarela (EA) ($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_5$, Dinâmica, C.I. 45380). Todos estes reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A água destilada utilizada em todas as reações foi tratada pelo sistema Milli-Q.

2.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

2.2.1 Purificação da Palygorskita

Inicialmente, a Palygorskita foi macerada e peneirada em malha de 200 mesh (74 μm), para se obter um pó fino e desaglomerado (Saleiro, *et al.* 2010; Zhang, *et al.* 2009; Zhang, *et al.* 2011). Para retirada da matéria orgânica foi utilizado uma metodologia que emprega o peróxido de hidrogênio. A argila foi lavada com água destilada e, em seguida, tratada com peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente por um período de 24 horas. O excesso de peróxido na argila foi removido com sucessivas lavagens com água destilada, seguida de centrifugação. O precipitado obtido foi seco a 80 °C por 12 horas, intitulada de PAL (Elert, Pardo & Rodriguez-Navarro, 2015; Soberanis-Monforte, Gordillo-Rubio & González-Chi, 2015). Na Figura 1 é observado o fluxograma para a retirada de matéria orgânica da PAL.

Figura 1 - Fluxograma de purificação da Palygorskita com peróxido de hidrogenio.

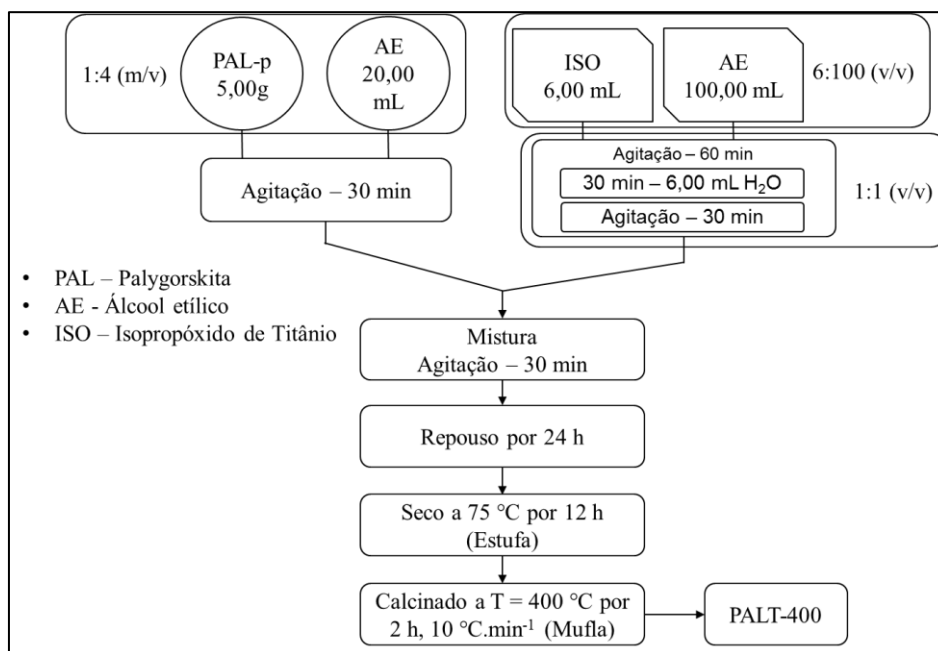


2.2.2 Síntese do compósito Palygorskita – TiO₂

Para a síntese do compósito palygorskita com TiO₂ foi utilizado o método sol-gel. Inicialmente, a suspensão de argila foi obtida, misturando-se a argila com etanol em uma proporção de 1:4 (m/v). A mistura foi mantida sob agitação contínua durante 30 minutos em um agitador magnético. Simultaneamente, utilizando o método sol-gel, em outro béquer, a suspensão de TiO₂ foi obtida adicionando-se lentamente, 6 mL do precursor tetraisopropóxido de titânio em 100 mL de álcool etílico, sob agitação contínua. Após 30 minutos, adicionou-se água destilada lentamente à mistura, com proporção de 1:1 em relação ao precursor adicionado, que permaneceu por mais 30 minutos sob agitação. Posteriormente, a suspensão de TiO₂ foi adicionada à suspensão de argila e mantida em agitação por mais 30 min. A proporção utilizada foi de 10:3, ou seja, 5 g de argila para 1,5 g de Ti. Após homogeneização completa da mistura, a mesma foi colocada em repouso por 24 horas, fase sol. O gel obtido foi seco em estufa, sob temperatura de 75 °C por 12 horas. O tratamento térmico das amostras foi conduzido sob temperatura de 400 °C, com patamar de 120 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ (Ma,

et al. 2015; Saleiro, *et al.* 2010; Zhang, *et al.* 2009; Zhang, *et al.* 2011), o material obtido foi intitulado de PALT-400. Na Figura 2 é observado o fluxograma para a síntese do compósito formado pela argila palygorskita previamente purificada e o TiO₂.

Figura 2 - Fluxograma da síntese do compósito Palygorskita purificada com TiO₂.

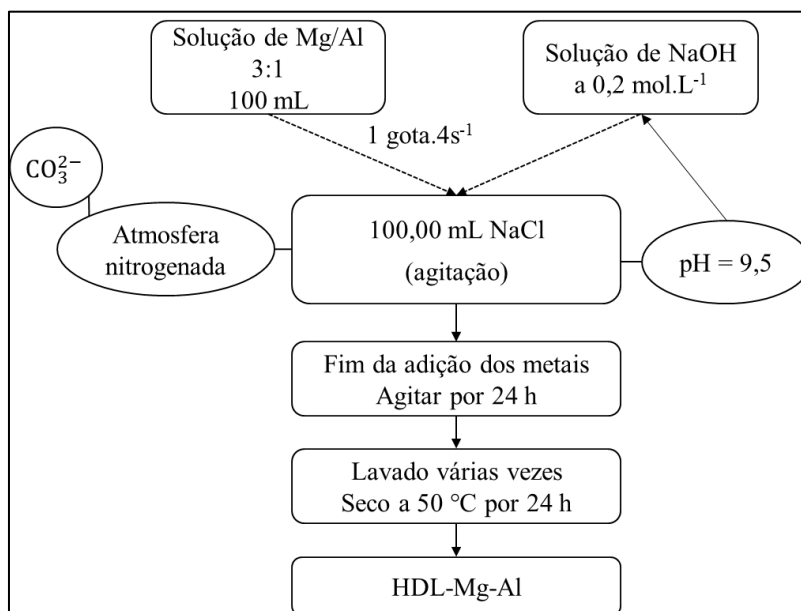


2.2.3 Hidróxido duplo lamelar (HDL)

A síntese do hidróxido duplo lamelar (HDL) foi realizada pelo método de coprecipitação com a razão molar Mg/Al de 3:1, pH controlado aproximadamente a 9,50, atmosfera de nitrogênio e sem controle de temperatura. Embora não controlada a temperatura, esta foi monitorada e apresentou temperatura de 20 ± 1 °C. Em um balão de fundo redondo de 3 bocas foi adicionado 100,00 mL de solução de NaCl a $3,253 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, em seguida foi adicionado com um taxa de adição, uma gota a cada 4 segundos, 100,00 mL de solução mista de cloreto de magnésio e cloreto de alumínio contendo $9,759 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $3,253 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Mg²⁺ e Al³⁺, respectivamente. Para o controle do pH foi utilizada uma solução de NaOH a 0,20 mol L⁻¹. Após a adição da solução dos metais, a solução foi envelhecida por 24 horas sob

agitação a temperatura ambiente. Todo o processo foi realizado sob atmosfera nitrogenada, para impedir a formação do ânion carbonato, pelo fato dessa molécula possuir uma forte interação com as camadas do HDL dificultando troca aniônica referentes aos ânions de intercâmara (Iyi & Yamada, 2012; Iyi & Sasak, 2008a; Iyi & Sasak, 2008b). O precipitado obtido foi centrifugado e lavado diversas vezes com água destilada e seco a 50 °C por 24 horas (Lee, *et al.* 2016, Panda, Srivastava & Bahadur, 2011), sendo o material obtido intitulado de HDL-Mg-Al. Na Figura 3 é observado o fluxograma para a síntese do HDL.

Figura 3 - Fluxograma da síntese do hidróxido duplo lamelar (HDL) por coprecipitação.



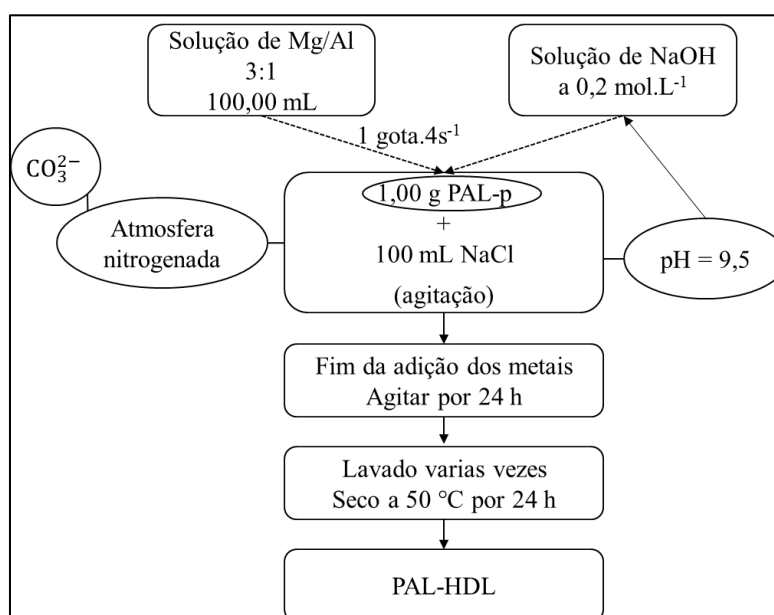
2.2.4 Síntese do compósito CHDL-TiO₂

Para obtenção do HDL com TiO₂, foi adotado o mesmo procedimento da síntese da PALT-400 (Figura 2), com a mesma quantidade de reagentes, o material final foi denominado de CHDLT-400, pois por meio da calcinação o HDL passa a se transformar em óxido metal misto (OMM), explicado pelo processo de perda de água adsorvida e hidroxilas constituintes da sua estrutura, resultante do aquecimento na etapa de calcinação.

2.2.5 Palygorskita-HDL

A síntese de Palygorskita-HDL foi realizada empregando o método de co-precipitação. Inicialmente foi realizada a síntese do HDL, seguindo os mesmos passos realizados na síntese HDL-Mg-Al, na presença de 1g de PAL. O material foi obtido Palygorskita-HDL, após 24 horas de agitação, foi lavado várias vezes com água destilada e seco por cerca de 24 horas à 50 °C obtendo-se o material de Palygorskita com HDL, intitulado de PAL-HDL (Gómez-Avilés, Aranda & Ruiz-Hitzky, 2016; Yang, *et al.* 2016;). Na Figura 4 é observado o fluxograma para a síntese da mistura da palygorskita purificada com o HDL.

Figura 4 - Fluxograma para a formação da mistura de HDL-Mg-Al com Palygorskita purificada.



2.2.6 Síntese do compósito Palygorskita-CHDL-TiO₂

A obtenção da Palygorskita-CHDL-TiO₂ foi utilizada pelo método sol-gel com as mesmas proporções e etapas da síntese da PALT-400 (Figura 2). A PAL-HDL foi agitada na presença de álcool etílico como solvente na proporção (m/v) de 1:4, por 30 min em um agitador magnético. Em seguida foi adicionado a PAL-HDL, a suspensão de TiO₂ obtida pelo mesmo

processo de síntese da PALT-400 (Figura 2). A mistura foi agitada por mais 30 min e, em seguida, deixada em repouso por 24 h e colocada a temperatura de 75 °C por 12 horas. Por fim, o compósito seco foi calcinado a 400 °C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e nomeado por PAL-CHDL-T-400, essa denominação (CHDL) foi atribuída para o HDL calcinado, no qual essa parte está relacionada na transformação do HDL em óxido de metal misto (OMM) por meio da calcinação a 400 °C.

2.3 CARACTERIZAÇÕES

As amostras obtidas foram caracterizadas por meio das técnicas de Difração de raios X (DRX), no equipamento Labx-XRD 600, da Shimadzu, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 2θ no intervalo entre 5° a 75°, com taxa de varredura de 2°/min. As análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), foram feitas em pó, efetuando-se a redução do tamanho de partícula da amostra utilizando gral e pistilo, misturando com KBr em pó em proporções adequadas, em seguida foi colocado no molde pastilhador e prensado para formar a pastilha, colocado em um suporte adequado para obtenção do espectro de infravermelho, em modo de transmitância na região de 4000 até 400 cm⁻¹, com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, equipamento Vertex 70 Bruker. A análise Termogravimétrica (TG-DTG) foi realizada em equipamento SDT Q600 da TA Instruments. Para cada ensaio, foram utilizadas entre 5,00 e 7,00 mg de amostra, aquecidas até 900 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de argônio, com fluxo de 50,00 mL.min⁻¹, e porta amostra de alumina. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento com fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-EC) da FEI, modelo FEG-250, para determinar a morfologia superficial dos materiais. Cálculo de band-gap do material sintetizado foi obtido pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis. A análise de reflectância difusa foi realizada com auxílio de espectrofotômetro UV-Visível da Shimadzu, modelo UV-3600

com acessório de reflectância difusa, monitoramento da região entre 200 e 800 nm. A energia de band gap (E_g) foi calculada a partir da Equação 1, pelo método proposto por Kubrlka e Munk (1931), sendo obtida pela seguinte formula:

$$(F(R_\infty)h\nu)^2 = C_1(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq. 1}$$

onde $F(R_\infty)$ é chamado de função de Kubelka-Munk, R_∞ é referente a reflectância quando a amostra possui espessura infinita, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é a constante de proporcionalidade, E_g é o band gap, n é a constante de transições eletrônicas (Ahmed, *et al.* 2012; Chen, Wu & Xin, 2016; Kubelka & Munk, 1931; López & Gómez, 2012; Zhao, *et al.* 2015). A identificação do valor de E_g dos materiais foram estimados a partir da extrapolação da região linear dos espectros feita pela plotagem de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ por $h\nu$ (Ahmed, *et al.* 2012).

2.4 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

No estudo cinético utilizou-se 20,0 mL da solução de concentração 14,0 mg L⁻¹ do corante para uma série de erlenmeyers contendo 20,0 mg dos adsorventes. As amostras foram colocadas em banho termostático com agitação de 140 rpm a temperatura 25 ± 1 °C, retirou-se amostras nos intervalos tempos de 0, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 min, onde o sobrenadante foi separado por meio da centrifugação por 5 min a 5000 rpm. Ao fim dos intervalos predeterminados, a concentração do corante residual no líquido sobrenadante foi determinado por Espectrometria na região UV/Visível, utilizando o espectrofotômetro Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis, utiliando uma curva de calibração com R=0,9993, no seu comprimento de onda máximo de 516 nm (Borah, *et al.* 2015; Yin, *et al.* 2009). As quantidades adsorvidas de q (mg g⁻¹) foram calculadas aplicando a Equação 2.

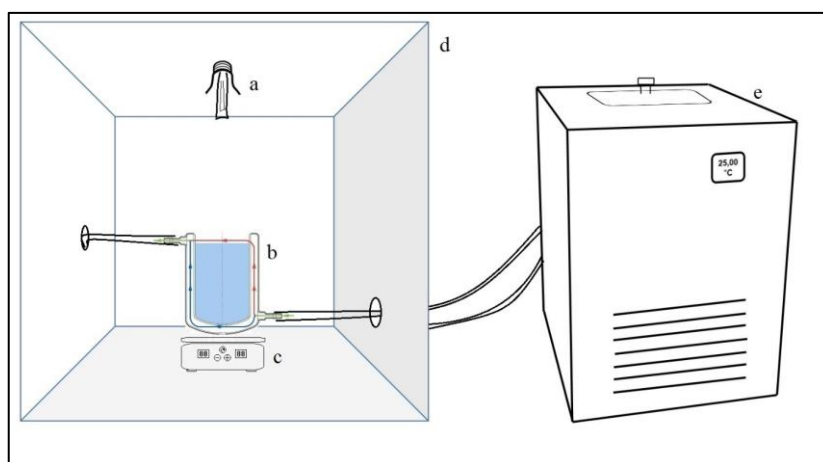
$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq. 2}$$

onde q (mg g^{-1}) representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente; C_0 e C_e (mg.L^{-1}) representam as concentrações iniciais e finais das amostras, respectivamente; V é o volume da solução em litros (L) e m a massa do adsorvente seco em grama (g) (Borah, *et al.* 2015; Vignesh, *et al.* 2012; Tkachenko, *et al.* 2014).

2.5 SISTEMA DE RADIAÇÃO

Os ensaios de degradação referentes aos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea do corante Eosina Amarela (EA) foi realizado em uma caixa de irradiação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio, 125 W de potência sem bulbo, a lâmpada foi utilizada como fonte da radiação ultravioleta (UV), como demonstrado na Figura 5. A lâmpada foi mantida em torno de 5 cm de distância da superfície da solução a ser irradiada, a qual foi transferida para o reator de borosilicato (200 mL) acoplado ao banho termostático e mantida sob e controle de temperatura ($25,0 \pm 0,2$ °C).

Figura 5 – Esquema experimental da câmara de radiação. (a) lâmpada de mercúrio, (b) reator de borosilicato, (c) agitador magnético (d) câmara de radiação, (e) banho termostático.



Fonte: Autoria própria.

A fotólise do corante EA foi realizada utilizando a concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ da EA. A cinética de degradação do corante foi monitorada durante 150 min e alíquotas de 1,5 mL foram retiradas, em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 min), foram coletadas com o auxílio de uma seringa graduada, e posteriormente analisadas no espectrofotômetro Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis.

Os testes fotocatalíticos foram realizados partindo da concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de material fotoativo sintetizados no presente trabalho, para suspensões em 170 mL da solução de corante EA ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). Antes de iniciar cada irradiação, a mistura reacional foi agitada na ausência de radiação UV durante o tempo preestabelecido no teste cinético de adsorção, para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção. No decorrer do período máximo de 150 minutos de exposição à radiação UV, em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 min), foram coletadas alíquotas de 1,5 mL com o auxílio de uma seringa graduada. Em seguida as alíquotas foram centrifugadas para garantir a máxima separação do catalisador, de forma a evitar o efeito de espalhamento de luz na realização das análises espectroscópicas.

As mudanças na concentração de EA foram monitoradas pela banda de absorção no comprimento de onda em 516 nm, correspondente ao máximo de absorção, usando espectrofotômetro Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis no intervalo de 190 a 800 nm. Foi criada uma curva de calibração para obter a concentração através da absorbância. A taxa de degradação da EA foi calculada usando a Equação 3:

$$\% \text{ Degradação } \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

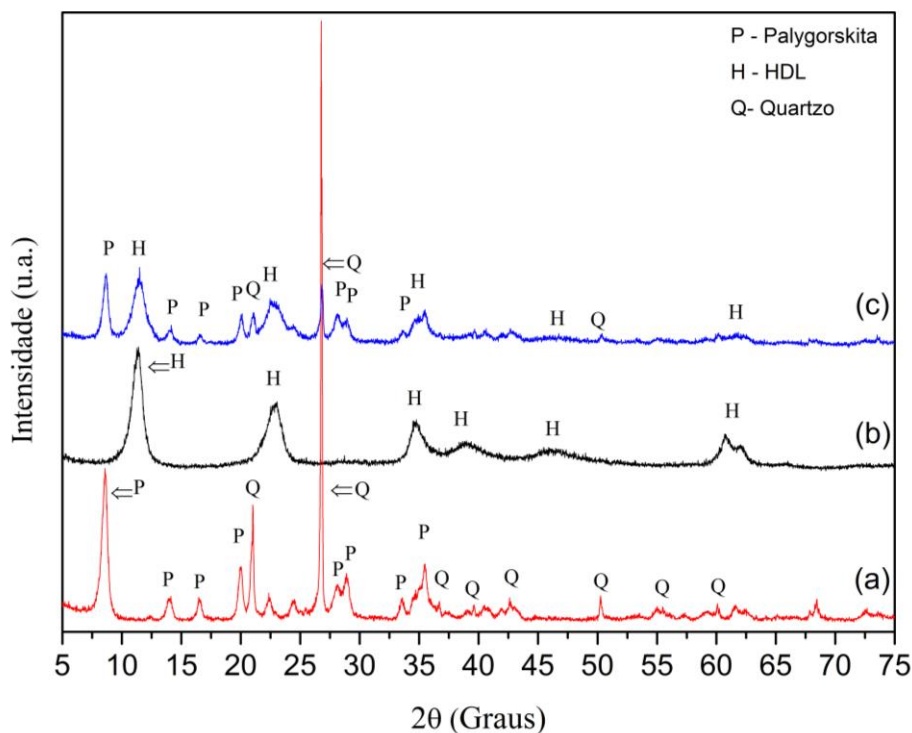
onde C_0 e C correspondem as concentrações da solução da EA antes e depois da irradiação, respectivamente (Hossain, Ku & Hahn, 2015; Shima, *et al.* 2017).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de DRX das amostras PAL-p, HDL-Mg-Al e PAL-HDL estão demonstradas nos difratogramas da Figura 6. Com base na Figura 6 (a), foi possível observar que a palygorskita purificada (PAL-p) apresentou as reflexões típicas em $2\theta = 8,58^\circ, 14,02^\circ, 16,54^\circ, 20,00^\circ, 28,12^\circ, 28,88^\circ, 33,60^\circ$, onde esses correspondem aos planos cristalinos (110), (200), (130), (040), (400), (221), os quais está condizente com a literatura (Xavier, *et al.* 2016; Zhao, *et al.* 2007; Zhu, *et al.* 2016). As reflexões em $2\theta = 21,02^\circ, 26,76^\circ, 36,68^\circ, 39,60^\circ, 42,60^\circ, 50,26^\circ, 55,00^\circ, 60,10^\circ$ cartão cristalográfico n° 01-085-0794, referem-se ao quartzo (Xavier, *et al.* 2016).

Figura 6 – Padrões de DRX: (a) Palygorskita purificada (PAL-p); (b) HDL-Mg-Al puro; (c) para a Palygosrkita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL).

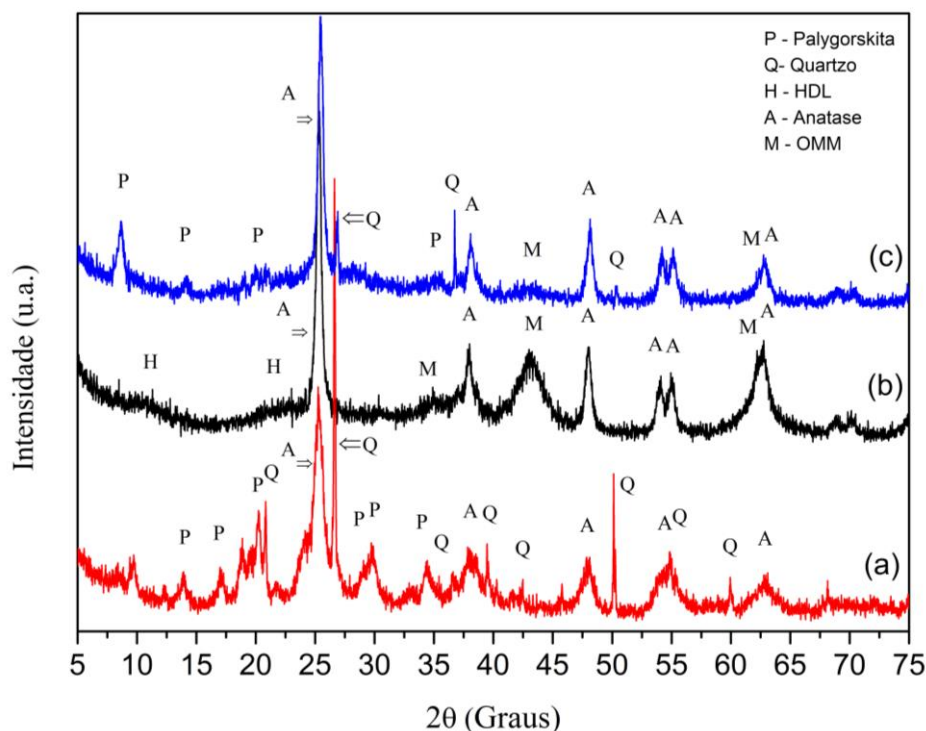


Na Figura 6 (b), HDL-Mg-Al, apresenta reflexões características nas posições $2\theta = 11,28^\circ, 22,88^\circ, 34,70^\circ, 38,96^\circ, 46,14^\circ, 60,76^\circ, 62,02^\circ$, referentes, respectivamente, aos planos (003), (006), (009) / (102), (105), (108), (110) e (113) (Yang, *et al.* 2014; Yang, Facui, *et al.* 2016; Zhao, *et al.* 2016).

A Figura 6 (c) apresentou as reflexões da mistura da palygorskita e HDL-Mg-Al (PAL-HDL), que mostraram as reflexões referentes tanto a PAL quanto HDL. Em comparação com a PAL-p e HDL Figura 6 (a) e (b), respectivamente, evidenciou-se um decréscimo na cristalinidade da PAL-HDL, isso pode ser explicado devido a uma possível interação entre as camadas e fibras entre o HDL e a PAL (Gómez-Avilés, Aranda, & Ruiz-Hitzky, 2016).

Os difratogramas dos materiais modificados com dióxido de titânio “compósitos”, são apresentados na Figura 7. O compósito proveniente da palygorskita purificada com TiO_2 (PALT-400) na Figura 7 (a), o plano (110) em $2\theta = 8,58^\circ$ referente a PAL não foi observado. Contudo, ocorreu um aparecimento de um pico com reflexão em $2\theta = 9,69^\circ$, podendo ser relacionado a desidratação e deformação da estrutura da argila. Isto é ocasionado pelo processo de calcinação, já que a estrutura da PAL é desidroxilada à cerca de 400°C . Também tem a possibilidade do TiO_2 superficial também influenciar no desaparecimento do plano (110) da palygoskita (Ma, *et al.* 2015; Yan, *et al.* 2012). Além disso, o tratamento térmico promoveu o decréscimo de sua cristalinidade e o deslocamento dos picos principais da PAL para $2\theta = 13,86^\circ, 17,00^\circ, 29,06^\circ, 29,72^\circ$, e originando uma reflexão em $2\theta = 18,88^\circ$ (Yan, *et al.* 2012).

Figura 7 – Difratograma: (a) Palygorskita com TiO₂ (PALT-400); (b) HDL-Mg-Al com TiO₂ (ODL-400); (c) Palygorskita-HDL-Mg-Al com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).



Assim, a PALT-400 apresentou as fases de anatase do TiO₂, representados com a legenda de letra “A” = anatase na Figura 4(a), em $2\theta = 25,24^\circ, 37,98^\circ, 47,90^\circ, 53,90^\circ, 54,84^\circ, 62,92^\circ$, atribuídos aos planos (101), (004), (200), (105), (211) e (204) (Chen, *et al.* 2014; Papoulis, *et al.* 2013; Shi, *et al.* 2016).

Em referência ao material proveniente da calcinação do HDL-Mg-Al com TiO₂, no qual o HDL se transforma em OMM (CHDLT-400) na Figura 7 (b), em $2\theta = 11,30^\circ$ e $21,50^\circ$ dos planos (003), (006), ocorreu a diminuição da intensidade dos picos em comparação com do HDL puro, assim com picos referentes ao TiO₂ anatase também são verificados. A 400 °C o HDL começa a se transformar em óxido, devido a saída de ânions carbonato e água intercalada, ou seja, o material começa a se estruturar em forma de óxido de metal misto (OMM) de MgO e/ou Al₂O₃ durante o processo de calcinação, correspondente a $2\theta = 34,90^\circ, 43,08^\circ, 62,22^\circ$,

também explica o fato da diminuição da cristalinidade do HDL (Zhao, *et al.* 2016; Yao, *et al.* 2016; Zhu, *et al.* 2005).

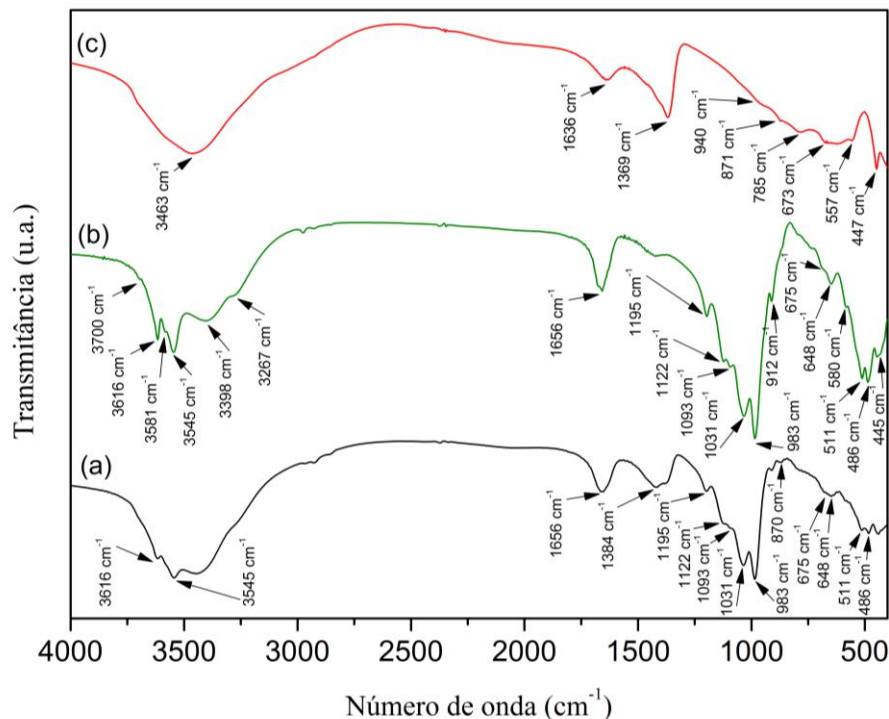
O material formado a partir da união dos 3 materiais PAL, DHL e TiO₂, que foi intitulado PAL-CHDL-T-400 da Figura 7 (c), apresentou os planos característicos da palygorskita, em destaque ao $2\theta = 8,62^\circ$ referente ao plano (110) que foi preservado, após a calcinação a 400 °C, pela presença do HDL, pois no material PAL-T-400 esse plano desaparece, ocasionado tanto pela temperatura como o recobrimento das partículas de TiO₂. O compósito PAL-CHDL-T-400 apresenta as reflexões relacionadas ao TiO₂ e as estruturas características da PAL começam a ser perdidos e o para o HDL presente no material se transforma em OMM, devido a desidroxilação a 400 °C, formando óxidos metálicos ativos (Yang, *et al.* 2016).

3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

(IV-TF)

A Figura 8 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da palygorskita purificada (PAL-p), do HDL-Mg-Al e da PAL-HDL. Com base no espectro foi possível identificar bandas comuns da argila PAL na Figura 8 (b) onde, entre 3750 a 3200 cm⁻¹ correspondem as bandas de vibrações associadas a estiramento de hidroxila ligado ao silício tetraédrico, OH ligado aos metais da argila (Al, Fe, Mg), hidroxila de água adsorvida e zeolítica (Akyuz, Akyuz, e Akalin, 2010; Cai, Xue & Polya, 2007; Liu, *et al.* 2012; Ogorodova, *et al.* 2015; Suárez & García-Romero, 2006a; Wang, *et al.* 2016; Xavier, *et al.* 2016; Yan, *et al.* 2013).

Figura 8 – Espectro de infravermelho: (a) Palygorskita purificada (PAL-p); (b) HDL-Mg-Al puro; (c) Palygorskita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL).



A Figura 8 (a) é possível observar os modos vibracionais característicos de deformação de águas zeolíticas, água adsorvida e coordenada, encontram-se na região de 1656 cm^{-1} da PAL-p (Bouna, *et al.* 2011; Cai, Xue, e Polya, 2007; Ogorodova, *et al.* 2015; Suárez, e García-Romero, 2006a; Suárez e García-Romero, 2006b; Wang, *et al.* 2016; Xavier, *et al.* 2016; Yan, *et al.* 2012; Zhang, *et al.* 2015).

A banda de absorção em 1195 cm^{-1} é referente à vibração de estiramento Si-O-Si. Os modos vibracionais 1122, 1093 e 1031 cm^{-1} correspondem a vibração de estiramento Si-O associado à folha tetraédrica (Figura 8 a) (Cai, Xue, e Polya, 2007; Ogorodova, *et al.* 2015; Wang, *et al.* 2016; Xavier, *et al.* 2016; Yan, *et al.* 2012; Zhang, *et al.* 2015), já em 983 cm^{-1} , vibração de estiramento assimétrico Si-O-Mg, onde o oxigênio não é ligação de ponte, ou seja, não responsável pela ligação de uma célula unitária a outra, e 912 cm^{-1} a deformação de Al-OH-Al (Cai, Xue, e Polya, 2007; Liu, *et al.* 2012; Ogorodova, *et al.* 2015; Xavier, *et al.* 2016;

Suárez e García-Romero, 2006b). Ainda se tratando da Figura 8 (a), a banda em 648 cm^{-1} é relacionada à vibração de estiramento da ligação de moléculas de água pertencentes à zeolita e adsorvida no metal de Mg na região octaédrica na parte de extremidades dos canais, as vibrações de estiramento Al-O no octaédrico é evidenciada pela banda em 582 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , e a 486 cm^{-1} está relacionado às vibrações de deformação do (O-Si-O) na folha tetraédrica (Yan, *et al.* 2012). Em 443 cm^{-1} (Figura 8 a) a banda é atribuída às vibrações de estiramento de ligação do oxigênio ao magnésio na parte octaédrica do argilomineral (Yan, *et al.* 2012).

O espectro referente ao HDL-Mg-Al exibido na Figura 8 (b), apresentou uma banda larga em 3463 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação OH referente a molécula de água fisicamente adsorvidas, interlamelares e também, das que são ligadas nas camadas $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Khitous, Salem e Halliche, 2016; Moriyama, Sasaki e Hirajima, 2016; Rebelo, Cunha e Correa, 2012).

A banda em 1636 cm^{-1} (Figura 8 b) descreve as vibrações de deformação angular de hidroxilas das moléculas de água. As bandas 1369 , 871 e 673 cm^{-1} são atribuídas as ligações de estiramento simétrico de carbonato (Figura 8 b) (Fahami e Beall, 2016; Ferreira, *et al.* 2006; Özgümüs, *et al.* 2013; Rebelo, Cunha e Correa, 2012). As bandas em 940 cm^{-1} , 785 , 557 e 447 cm^{-1} (Figura 8 b) estão relacionadas à deformação Al-OH, a translação da ligação Al-OH, vibrações da ligação Mg-O, deformação da ligação Mg-OH, respectivamente. As bandas entre 800 a 500 cm^{-1} (Figura 8 b) são atribuídas ao estiramento de Al-O e Mg-O (Fahami & Beall, 2016; Novillo, *et al.* 2014; Gaini, *et al.* 2009; Özgümüs, *et al.* 2013; Yang, Facui, *et al.* 2016).

Em se tratando do material PAL-HDL da Figura 8 (c), as bandas entre 3750 e 3200 cm^{-1} demonstram uma mudança no perfil do espectro pelo aumento de número de moléculas de hidroxila provenientes do HDL, sugere-se também uma interação das hidroxilas ligadas aos metais (Fe, Al, Mg) presentes na PAL com o HDL como também é observado no espectro o surgimento de duas bandas em 1384 e 870 cm^{-1} atribuídos a vibração de estiramento CO_3^{2-} onde

esse último enaltece a formação das possíveis camadas de HDL corroborando com resultados de DRX da Figura 6 (c) (Rebelo, Cunha & Correa, 2012).

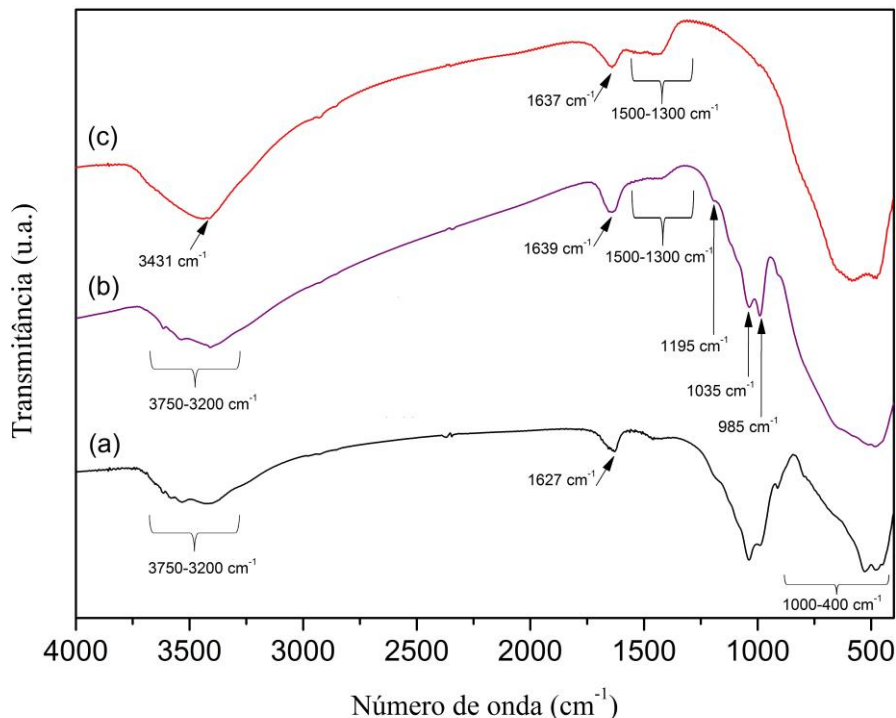
A banda pouco definida referente às ligações de Si-OH na Figura 8 (a) da borda da camada tetraédrica em 3700 cm^{-1} tornou-se não definida ou desapareceu (Figura 8 c), sugerindo que o grupo silanol interagiu, ocasionando a fixação do HDL a PAL devido a possibilidade de uma interação ou ligação do oxigênio da PAL com o metal do HDL, isso é refletido também na modificação da banda em 675 e 648 cm^{-1} que acarretou em seu alargamento, a qual é referente à ligação de Si-O-Mg, portanto como a HDL é formado de Mg/Al, poderia estar relacionado a alteração desta banda (Gómez-Avilés, Aranda, & Ruiz-Hitzky, 2016).

As bandas compreendidas entre 3660 a 3200 cm^{-1} (Figura 8 a) onde, as que são bem afuniladas e definidas se tornam mais alarguecidas sendo estas em 3616 e 3545 cm^{-1} (Figura 8 c). Não se evidencia os ombros referentes aos comprimentos de onda em 3581 e 3267 cm^{-1} (Figura 8 c) que aumenta ainda mais a ocorrência de interação de ligação entre as fibras da PAL com a camada do HDL.

Os espectros relacionados aos compósitos sintetizados, estão representados na Figura 9 sendo, a palygorskita com dióxido de titânio (PALT-400), a palygorskita com HDL-Mg-Al e dióxido de titânio (PAL-CHDL-T-400) e o HDL-Mg-Al com dióxido de titânio (CHDLT-400).

A Figura 9 (a) revela os espectros de estiramento simétrico do tipo Ti-O-Ti, referente ao o alargamento da banda no intervalo entre 1000 à 400 cm^{-1} (Ghaly, *et al.* 2011; Manveen & Verma, 2014), e comprova a presença do TiO_2 no material sintetizado, bem condizente com o difratograma da Figura 7 (a), onde observa-se o surgimento dos planos referentes ao TiO_2 anatase.

Figura 9 - Espectro de infravermelho: (a) Palygorskita com TiO₂ (PALT-400); (b) HDL-Mg-Al com TiO₂ (ODL-400); (c) Palygorskita-HDL com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).



A diminuição nas intensidades das bandas relacionadas às hidroxilas, entre 3750 a 3200 cm⁻¹ referente à PAL no espectro da PALT-400 Figura 9 (a), isso é atribuído ao fato da perda de água zeolítica e hidroxila de coordenação, comum a temperaturas de 400 °C, explicando o fato da perda de cristalinidade e deslocamento de reflexões no DRX (Figura 4), pois a estrutura da palygorskita tende a entrar em colapso ocasionando alterações na sua microestrutura (Yang, *et al.* 2016; Xavier, *et al.* 2016; Zhang, *et al.* 2015). Portanto, a calcinação permitiu uma disponibilidade das moléculas de SiO da parte tetraédrica da superfície do material, ocasionando uma possível interação com os átomos de titânio com o oxigênio da PAL, para a formação de ligações Si-O-Ti, fazendo com que as partículas de TiO₂ se ligue a superfície da PAL.

Observando o espectro da Figura 9 (b) referente ao compósito CHDLT-400, as bandas entre 1000 e 500 cm⁻¹ atribuídas às ligações das hidroxila aos metais que compoem a estrutura

do HDL, no qual a presença do TiO_2 provocou o seu alargamento. O aquecimento a $400\text{ }^\circ\text{C}$ proporciona para o HDL, passe por um processo de desidroxilação e descarbonatação, com isso é possível inferir a diminuição da banda entre 1500 e 1300 cm^{-1} , ocasionada pela saída de carbonato.

Em se tratando do composto PAL-CHDL-T-400 na Figura 9 (c), é possível observar que algumas bandas são mais evidentes em comparação a PALT-400. Estas bandas são compreendidas na região de 1195 , 1035 e 985 cm^{-1} atribuídas a vibração de estiramento de Si-O-Si, Si-O e Si-O-Mg, respectivamente. Como a PAL a $400\text{ }^\circ\text{C}$, parte da estrutura da PAL entra em colapso, com alguns rompimentos de ligações de Si-O e Mg/Al-O, explicado pelo processo de perda de água adsorvida superficialmente, águas zeolíticas e de hidroxilas ligadas aos metais, concomitantemente ocasionando uma alteração das bandas entre 3750 a 3200 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 912 cm^{-1} no material PAL-HDL.

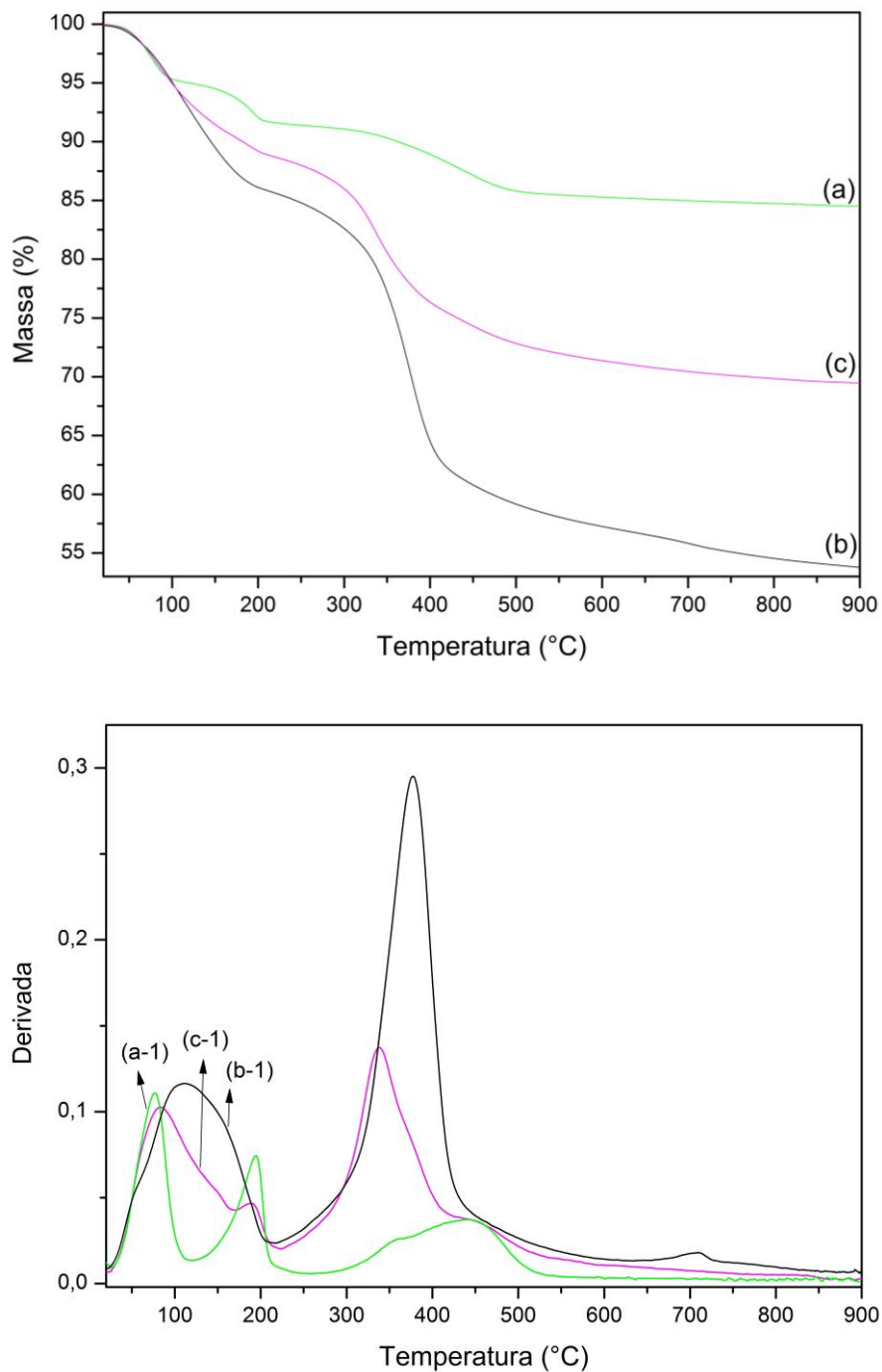
Presume-se que a camada de HDL, do material PAL-CHDL-T-400, que passa por um processo de transformação de óxido misto, ou seja, formação de óxido de magnésio e óxido de alumínio, comprovados no DRX na Figura 7 (c), forma ligações covalentes entre o Si-O-M (M, metal proveniente do HDL) com o surgimento de uma banda larga entre 1000 e 400 cm^{-1} , o alargamento dessa banda é contribuído também pelo TiO_2 anatase corroborando os resultados obtidos no difratograma (Figura 7 c). (Zhao, *et al.* 2016; Yao, *et al.* 2016; Zhu, *et al.* 2005; Ghaly, *et al.* 2011; Manveen & Verma, 2014)

3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG-DTG)

O estudo térmico das amostras puras de Palygorskita e HDL-Mg-Al, modificadas Palygorskita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL), palygorskita com TiO_2 (PALT-400), HDL-Mg-Al com TiO_2 (ODL-400) e palygorskita-HDL com TiO_2 (PAL-CHDL-T-400), foram realizadas por

análise termogravimétrica (TG e DTG), cujo resultados são apresentados na Figuras 10 para os materiais puros e na Figura 11 para os compósitos.

Figura 10 – Curvas de TG: (a) Palygorskita purificada (PAL), (b) hidróxido duplo lamelar puro (HDL-Mg-Al) e (c) Palygorskita-HDL-Mg-Al (PAL-HDL) e DTG: (a-1) PAL, (b-1) HDL-Mg-Al e (c-1) PAL-HDL.



A curva de TG e DTG para a PAL-p na Figura 10 (a) mostra perdas típicas da palygorskita com três eventos. A primeira perda de massa foi atribuída à água adsorvida fisicamente e zeolítica (nos canais da argila), o evento ocorre com temperatura inicial (T_i) a 18,28 °C, temperatura final (T_f) a 117,02 °C e temperatura máxima (T_m) a 76,68 °C com perda de 4,970 % (Boudriche, *et al.* 2012a; Ogorodova, *et al.* 2015; Xavier, *et al.* 2016). No segundo evento, a $T_i = 117,02$ °C, $T_f = 254,67$ °C e $T_m = 194,57$ °C com perda de massa 3,666%, referente ao restante da água zeolítica e parte de água coordenada relacionadas aos cátions octaédricos (Ogorodova, *et al.* 2015). O terceiro evento com $T_i = 254,67$ °C, $T_f = 900,00$ °C e $T_m = 440,40$ °C, apresentando perda de massa de 6,848% e massa residual total de 84,50%, foi relacionado a saída do resíduo de água coordenada e a desidroxilação da PAL, os eventos são observáveis por meio da DTG na Figura 10 (a-1) (Boudriche, *et al.* 2012a; Middea, *et al.* 2015; Ogorodova, *et al.* 2015; Xavier, *et al.* 2016).

A curva de análise térmica do HDL-Mg-Al na Figura 10 (b) apresentou três eventos característicos do material, a literatura relata que o primeiro evento está relacionado a perda de água adsorvida em temperatura menor que 100 °C, portanto o primeiro evento a $T_i = 13,74$ °C, $T_f = 216,59$ °C e $T_m = 110,06$ °C, refere-se a perda de água adsorvida e as presentes nos interstícios das lamelas, corresponde a 14,300% de perda de massa. O segundo evento $T_i = 216,59$ °C, $T_f = 637,29$ °C e $T_m = 377,50$ °C, é atribuída à desidroxilação e descarbonatação das lamelas do HDL com perda de massa de 28,950%, começo de formação de óxido de metal misto (OMM) e um terceiro evento com $T_i = 637,29$ °C, $T_f = 900,00$ °C e $T_m = 710$ °C é evidenciado na DTG na Figura 10 (b-1), que pode estar também associado à formação de OMM, desidroxilação final, com massa residual de 53,840% (Anbarasan, *et al.* 2008; Amaral, *et al.* 2014; Benalioua, *et al.* 2015; Fahami & Beall, 2016; Özgümüş, *et al.* 2013).

A TG para o PAL-HDL da Figura 10 (c), observou-se 4 eventos, sendo estes diferenciados em relação aos dois materiais de PAL e HDL puros, ou seja, o deslocamento e

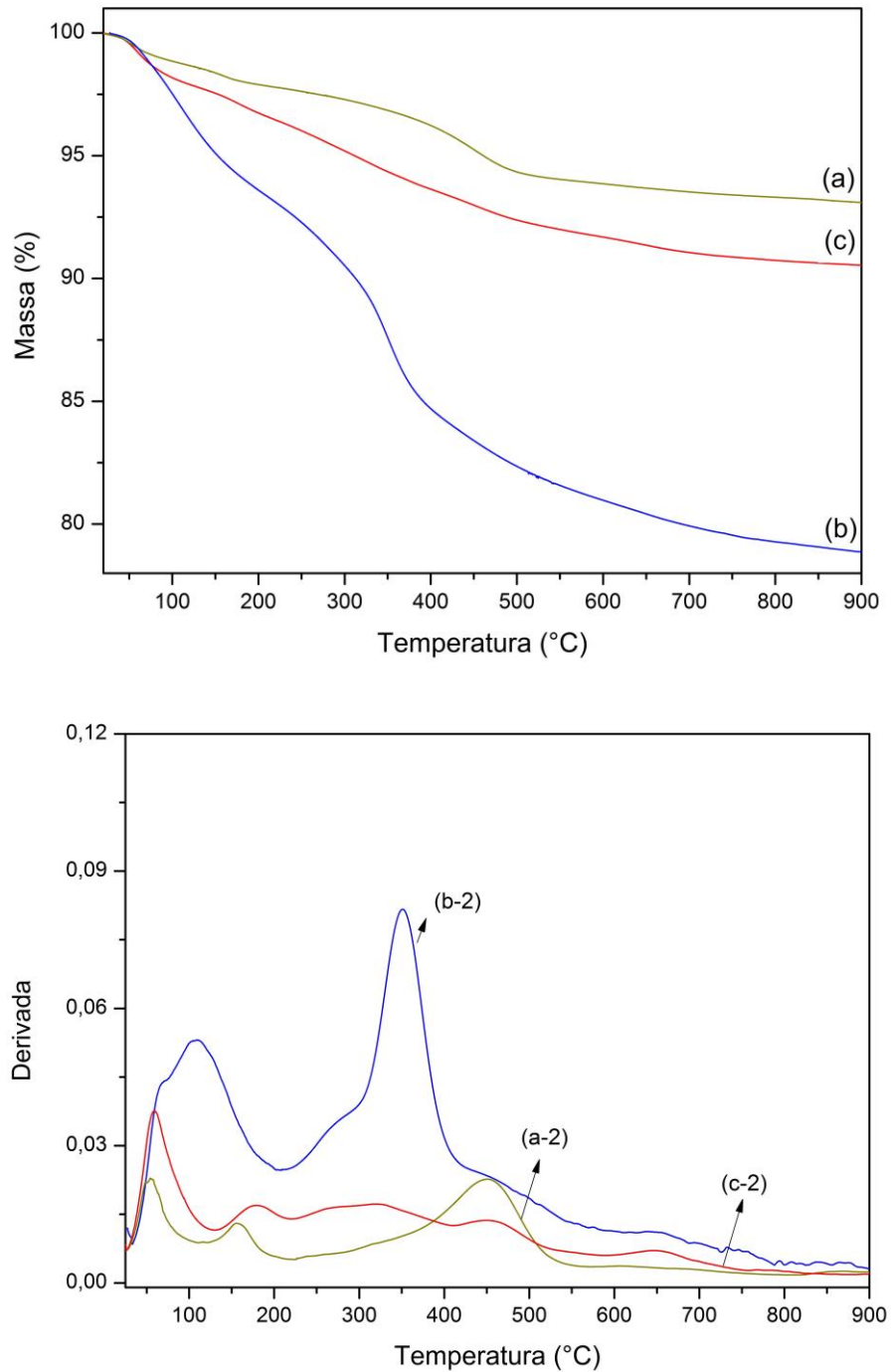
mudança dos eventos de perda de massa. O primeiro evento foi deslocado para temperatura de evento máximo intermediário referentes aos dois materiais puros com 9,486% perda de massa a $T_i = 20,15 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 170,44 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_m = 81,16^\circ\text{C}$, podendo estar relacionado a perda de massa de água adsorvida nas duas estruturas PAL e HDL e uma parte de água intercamada do HDL.

O segundo evento (Figura 10 c) também deslocado para temperatura de evento máximo menor em comparação a PAL, com $T_i = 170,44 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 223,16 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_m = 192,02^\circ\text{C}$, apresentando uma perda de massa de 1.893%, podendo ser relacionada tanto a perda de parte água zeolítica como resíduo de água intercamada do HDL. O segundo evento (Figura 10 c) apresentou uma baixa perda de massa comparando com a PAL, podendo ser justificado pelo fato das lamelas de HDL estarem estruturadas de certa maneira, preenchendo ou formando um revestimento nas fibras da PAL, influenciando na saída de água zeolítica da PAL proveniente dos seus canais.

O terceiro evento (Figura 10 c) pode ser atribuído a desidroxilação e descarbonatação das lamelas do HDL da PAL-HDL, com perda de massa de 13.23% a uma $T_i = 223,16 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 423,86 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_m = 337,56^\circ\text{C}$, que em comparação ao HDL puro foi deslocado para temperatura de evento máximo menor. A desidroxilação da PAL só vai ocorrer a $T_i = 423,86 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 900,00 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_m = 456,54^\circ\text{C}$, resultando em uma perda de massa de 5,89%. Isso mostra como o HDL apresentou interação com a PAL, correlacionando com os resultados mostrados do difratograma da Figura 6 (c) e o espectro de infravermelho na Figura 7 (c).

Os materiais sintetizados com dióxido de titânio PALT-400, CHDLT-400 e PAL-CHDL-T-400 mostrados na TG da Figura 11 (a), (b) e (c) e DTG Figura 11 (a-2), (b-2) e (c-2), respectivamente, apresentaram um evento distinto entre 50,00 a 70,00 $^\circ\text{C}$, que é referente a perda de massa de água adsorvida correlacionadas as partículas de TiO_2 (Sayilkan, *et al.* 2005).

Figura 11 - Curvas de TG: (a) Palygorskita com TiO_2 (PALT-400), (b) HDL-Mg-Al com TiO_2 (ODL-400) e (c) palygorskita-HDL com TiO_2 (PAL-CHDL-T-400). DTG : (a-2) PALT-400, (b-2) CHDLT-400 e (c-2) PAL-CHDL-T-400.



A curva de TG para a PALT-400 na Figura 11 (a) e DTG Figura 11 (a-2) mostram perdas com três eventos. A primeira perda de massa foi atribuída a água adsorvida no material mais

relacionada ao TiO_2 e resíduo água adsorvida fisicamente na PAL, já que tratamento térmico, ou seja, a calcinação retira grande parte dessa água. O primeiro evento (Figura 11 a) ocorre com temperatura inicial (T_i) a 18,99 °C, temperatura final (T_f) a 107,59 °C e temperatura máxima (T_m) a 54,27 °C com perda de 1,282 %. No segundo evento, a $T_i = 107,59$ °C, $T_f = 221,99$ °C e $T_m = 160,77$ °C com perda de massa 0,9463%, referente ao restante da água zeolítica e parte de água coordenada relacionadas aos cátions octaédricos (Ogorodova, *et al.* 2015).

A PALT-400 (Figura 11 a) apresenta perda de massa menor que a PAL purificada, efeito ocasionado pela calcinação, que retira bastante água e hidroxilas presentes da PAL, isso faz com que a PAL tenha poucas moléculas água e hidroxilas ainda presentes, já que saíram por causa da temperatura elevada, explicando uma perda de massa menor. O terceiro evento (Figura 11 a) com $T_i = 221,99$ °C, $T_f = 900,00$ °C e $T_m = 451,27$ °C, com perda de massa de 4,665%, foi relacionado a saída do resíduo de água coordenada e a desidroxilação da PAL, apresentando massa residual total de 93,11%, os eventos são observáveis por meio da DTG na Figura 11 (a-2) (Boudriche, *et al.* 2012a; Middea, *et al.* 2015; Ogorodova, *et al.* 2015; Xavier, *et al.* 2016).

A curva de análise térmica do CHDLT-400 na Figura 11 (b) apresentou quatro eventos, o primeiro evento está relacionado a perda de água adsorvida no TiO_2 em temperatura menor que 100 °C, com a $T_i = 27,39$ °C, $T_f = 76,70$ °C e $T_m = 69,32$ °C. O segundo evento com $T_i = 76,70$ °C, $T_f = 202,65$ °C e $T_m = 104,10$ °C, refere-se à perda de água presente nos interstícios das lamelas remanescentes, corresponde a 5,126% de perda de massa (Anbarasan, *et al.* 2008; Amaral, *et al.* 2014; Benalioua, *et al.* 2015; Fahami & Beall, 2016; Özgümüş, *et al.* 2013). O terceiro evento (Figura 11 b) de $T_i = 202,65$ °C, $T_f = 578,90$ °C e $T_m = 351,95$ °C, é atribuída à desidroxilação e descarbonatação das lamelas do HDL com perda de massa de 12,320%, e o quarto evento de $T_i = 578,90$ °C, $T_f = 900,00$ °C e $T_m = 656,86$ °C com perda de massa de 2664%, é evidenciado na DTG na Figura 11 (b-2), que pode estar relacionado a desidroxilação

final, com massa residual total de 78,88% (Anbarasan, *et al.* 2008; Amaral, *et al.* 2014; Benalioua, *et al.* 2015; Fahami & Beall, 2016; Özgümüs, *et al.* 2013).

A TG para o PAL-CHDL-T-400 da Figura 11 (c) foi observado 5 eventos. O primeiro evento com $T_i = 20,71$ °C, $T_f = 124,20$ °C e $T_m = 58,96$ °C, com 2,148% perda de massa, está relacionado a perda de massa de água adsorvida do TiO_2 e também da água adsorvida remanescentes das estruturas PAL e HDL. O segundo evento deslocado para temperatura de evento máximo menor em comparação a PAL, com $T_i = 124,20$ °C, $T_f = 224,38$ °C e $T_m = 177,12$ °C, apresentando uma perda de massa de 1,458%, podendo ser relacionada tanto a perda de parte água zeolítica como resíduo de água intercamada do HDL. O terceiro evento com perda de massa de 2,738% a $T_i = 224,38$ °C, $T_f = 398,38$ °C e $T_m = 320,17$ °C, pode ser atribuído a desidroxilação e descarbonatação das lamelas do HDL da PAL-HDL. A desidroxilação da PAL só vai ocorrer a $T_i = 398,38$ °C, $T_f = 579,82$ °C e $T_m = 454,38$ °C, resultando em uma perda de massa de 1,851%. O quinto evento ocorre a $T_i = 579,82$ °C, $T_f = 900,00$ °C e $T_m = 656,63$ °C, está relacionada a desidroxilação residual do HDL na PAL-HDL, com massa residual total de 90,55% (Boudriche, *et al.* 2012a; Middea, *et al.* 2015; Ogorodova, *et al.* 2015; Xavier, *et al.* 2016; Anbarasan, *et al.* 2008; Amaral, *et al.* 2014; Benalioua, *et al.* 2015; Fahami & Beall, 2016; Özgümüs, *et al.* 2013)

As mudanças dos eventos de perda de massa para o PAL-CHDL-T-400 pode ser atribuído as interações entre o HDL e a PAL onde, os processos de desidroxilação e saída das moléculas de água zeolíticas presas nos canais da estrutura fibrosa da palygorskita podem ter sido retardados pela presença do HDL, além disso os respectivos difratogramas corroboram com esse pressuposto ao mostrar que o plano cristalográfico (110) na Figura 9 (c), permanece evidente após o tratamento térmico do material PAL-CHDL-T-400.

A estrutura formada por PAL e HDL e com base na curva de TG desses dois materiais puros, era de se esperar uma curva da PAL-HDL intermediária entre as duas. Isto é observado

de acordo com o comparativo mostrado na Figura 12, confirma novamente a formação de um novo material, pois as perdas de massa total para o material PAL-HDL com 30,51% e PAL-CHDL-T-400 com 9,55% e sua diferença com 20,96% de perda de massa, confirma que houve interação entre as argilas, pois se não tivesse ocorrido interação, as perdas de massas seriam o somatório das puras e os eventos de cada um seriam bem evidentes. Todos os eventos envolvidos estão resumidos na Tabela 1.

Figura 12 – Comparativo entre as perdas de massa total em porcentagem das argilas puras (a) PAL, (c) HDL e (e) PAL-HDL, em relação aos compósitos (b) PALT-400, (d) CHDLT-400 e (f) PAL-CHDL-T-400.

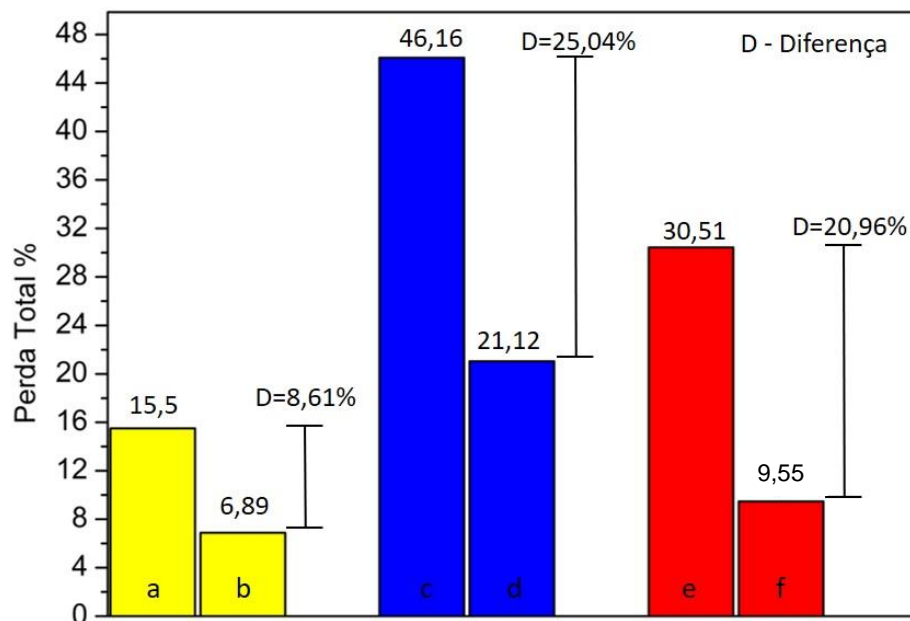


Tabela 1 - Relação de eventos da DTG dos materiais puros e modificados.

Material	Evento Térmico	Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)	Massa Residual Total (%)
		Ti	Tm	Tf		
PAL	1°	18,28	76,68	117,02	4,97	84,50
	2°	117,02	194,57	254,67	3,67	
	3°	254,67	440,40	900,00	6,85	
HDL-Mg-Al	1°	13,74	110,06	216,59	14,30	53,84
	2°	216,59	377,50	637,29	28,95	
	3°	637,29	710,00	900,00	2,975	
PAL-HDL	1°	20,15	81,16	170,44	9,49	69,49
	2°	170,44	192,02	223,16	1,89	
	3°	223,16	337,56	423,86	13,23	
	4°	423,86	456,54	900,00	5,90	
CHDLT-400	1°	27,39	69,32	76,70	1,34	78,88
	2°	76,70	104,10	202,65	5,13	
	3°	202,65	351,95	578,90	12,32	
	4°	578,90	656,86	900,00	2,66	
PALT-400	1°	18,99	54,27	107,59	1,28	93,11
	2°	107,59	160,77	221,99	0,95	
	3°	221,99	451,27	900,00	4,66	
PAL-CHDL-T-400	1°	20,71	58,96	124,20	2,15	90,55
	2°	124,20	177,12	224,38	1,46	
	3°	224,38	320,17	398,38	2,74	
	4°	398,38	454,38	579,82	1,85	
	5°	579,82	656,63	900,00	1,85	

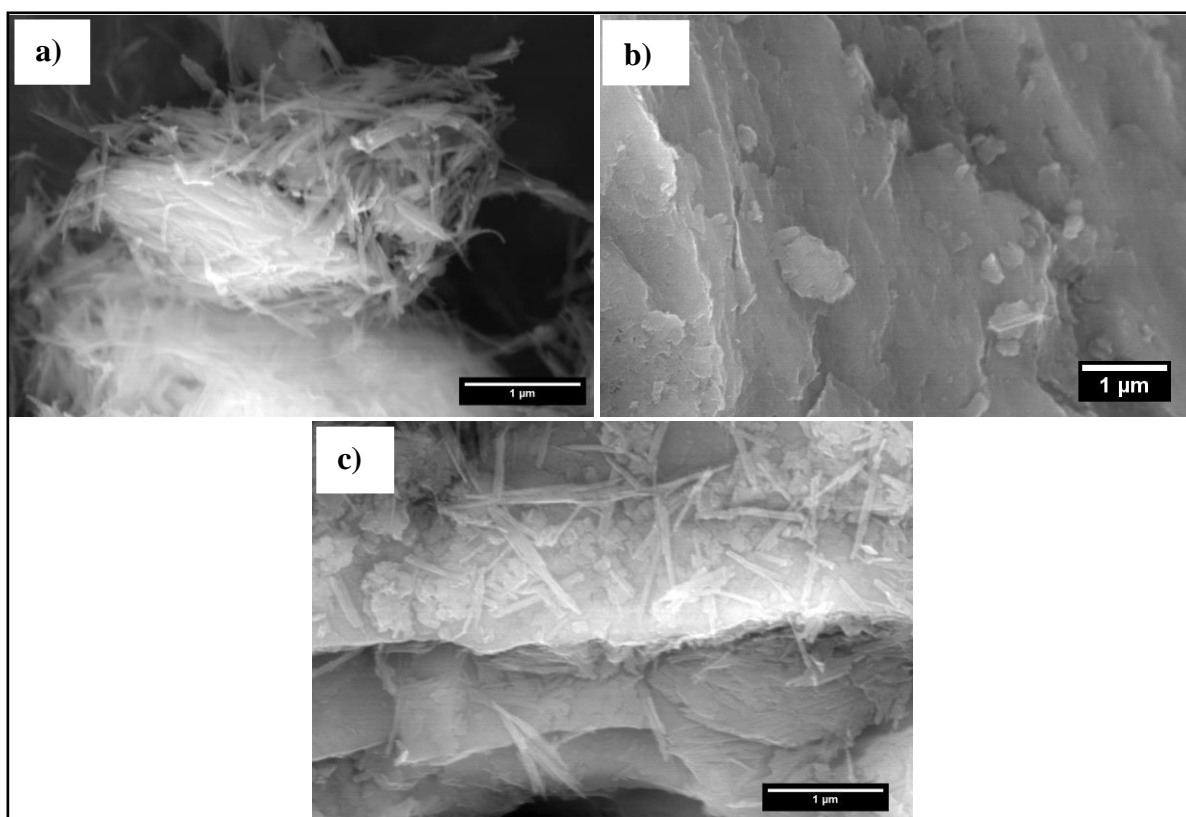
Ti: Temperatura inicial; Tm: temperatura máxima; Tf: Temperatura final.

Todos os compostos sintetizados com dióxido de titânio para a formação dos compósitos mostraram perdas de massas características aos seus respectivos materiais puros, já que passam por tratamento térmico a 400 °C para favorecimento da obtenção de fase anatase do TiO₂ cristalino. Os materiais perdem uma grande quantidade de massa relacionados a água adsorvida e hidroxilas presentes nas estruturas dos materiais, que é evidenciado nos espectros de infravermelho da Figura 9, com a diminuição de bandas relacionadas a essas moléculas, o que explica as perdas de massa menores comparando com os materiais puros.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das argilas puras PAL e HDL como também da PAL-HDL estão representados na Figura 13, para compreensão de como os materiais estão estruturados e organizados por meio de imagens.

Figura 13 - Imagens de MEV dos materiais: (a) Palygorskita (PAL); (b) HDL-Mg-Al e (c) Palygorskita com HDL (PAL-HDL).



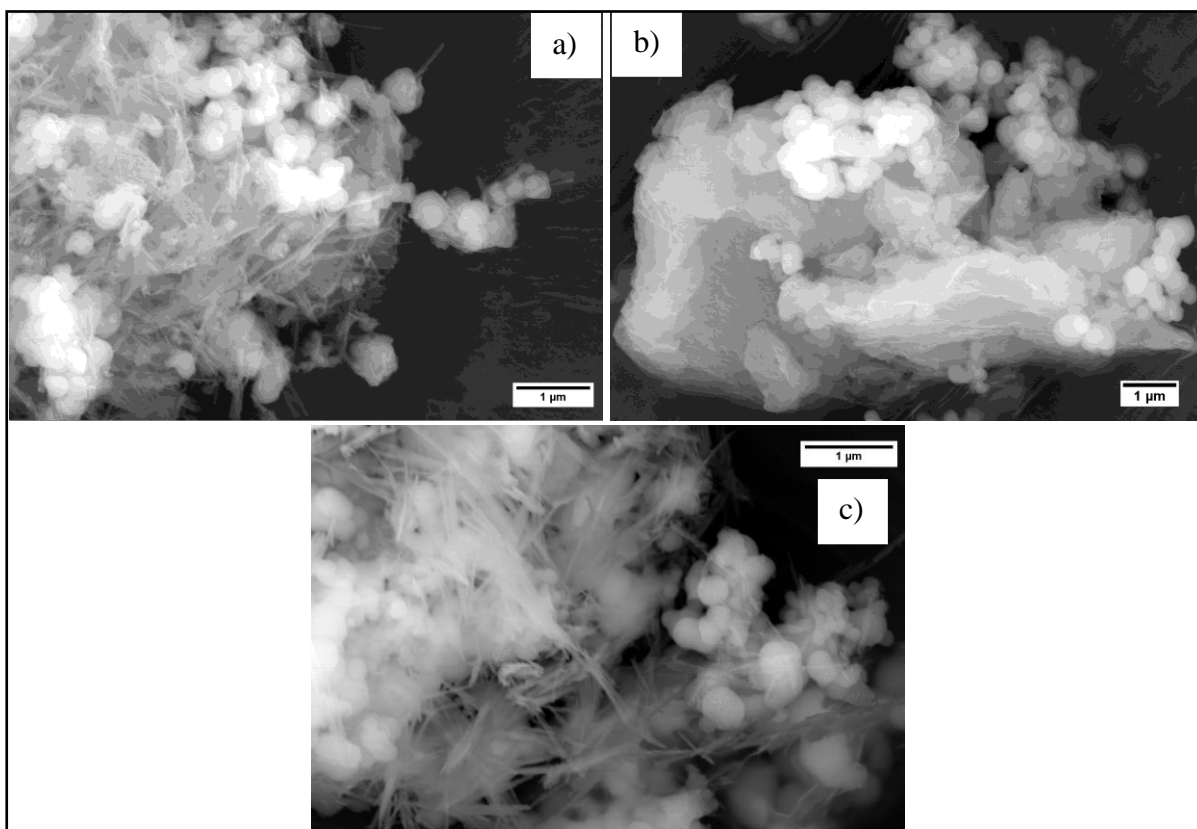
A PAL-p na Figura 13 (a) apresenta morfologia fibrosa, que é bem característico desse material, com aglomerados e entrelaçados de estruturas semelhantes ao formato de agulha ou bastões retilíneos, sendo esses com dimensões variadas, concordando com a literatura (Boudriche, *et al.* 2014b; Frost, Xi & He, 2010; García-Romero & Suárez, 2013; Guo, *et al.* 2014; Han, Liang, Xu & Xu, 2015; Ma, *et al.* 2015).

O HDL-Mg-Al (Figura 13 b), apresenta uma morfologia com estrutura em lamelas, bem característico das argilas de hidróxido duplo lamelar (Fahami & Beall, 2016; Moriyama, Sasaki & Hirajima, 2016; Theiss, Ayoko & Frost, 2016).

Quanto a PAL-HDL da Figura 13 (c) mostra a presença dos dois materiais, palygorskita e hidróxido duplo lamelar. A síntese por co-precipitação fez com que o HDL se formasse entre as fibras da PAL, fazendo com que os espaços entre as fibras da PAL fossem parcialmente ou completamente preenchidos, portanto o material apresenta tanto as lamelas do HDL como as fibras da PAL (Yang, *et al.* 2016). Este resultado é condizente com aquele mostrado pelo difratograma na Figura 6 (c) e no espectro na Figura 8 (a), com algumas diminuições nas reflexões e variações das bandas características da PAL e o aparecimento das reflexões e bandas do HDL.

Tratando-se dos materiais modificados com dióxido de titânio (TiO_2), as imagens na Figura 14, mostram como estão morfologicamente. Para o material PALT-400, Figura 14 (a), é observado as fibras da PAL e constatou-se que as esferas de TiO_2 recobrem a PAL, com aglomeração entre suas fibras, ligadas covalentemente Si-O-Ti, estando em concordância com os resultados obtidos de DRX com mudança de perfil cristalográfico (Figura 7 a), IV-TF (Figura 9 a) com variação de bandas referentes a ligações de SiO e TG (Figura 11 a) com mudança nos eventos de perda de massa.

Figura 14 – MEV: (a) Palygorskita com TiO_2 (PALT-400); (b) HDL com TiO_2 (CHDLT-400) e (c) PAL-HDL com TiO_2 (PAL-CHDL-T-400).



A Figura 14 (b) representa o material CHDLT-400, ou seja, HDL mais TiO_2 , mostrando o HDL parcialmente coberto por esferas de TiO_2 , no qual o aparecimento dessas esferas corroboram com os resultados obtidos no DRX (Figura) que evidencia os planos referentes ao TiO_2 e também no Infravermelho coma a banda larga que é relacioando ao TiO_2 .

A PAL-CHDL-T-400 da Figura 14 (c), a imagem mostra um material com as fibras da PAL ainda bem interligadas, que é conferido devido à estrutura de HDL entre e/ou recobrimdo as fibras. Este resultado corrobora entre os resultados apresentados no DRX e TG, onde um dos planos característicos da PAL tornou-se presente. As partículas esféricas de TiO_2 recobrem a estrutura do material PAL-CHDL-T-400 (Figura 14 c), é devido ao HDL, no qual há um impedimento da entrada das partículas de TiO_2 entre as fibras da palygorskita, também mostra

que as moléculas de TiO₂ estão ligadas a estrutura, confirmando os resultados de DRX, IV-TF e TG, Figura 7 (c), Figura 9 (c), Figura 11 (c), repectivamente.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (ERD)

A Figura 15 apresenta os resultados para os valores de *band gap* obtidos a partir dos dados extraídos da espectroscopia no UV-Vis usando a Refletância Difusa (RD). A Tabela 2 apresenta os valores de *band gap* para os compósitos.

Os materiais sintetizados com TiO₂ possuem valores compatíveis com o puro, com valor aproximado de 3,2 eV (Ahmed, *et al.* 2012; Kim & Jeong, 2007). A Figura 15, mostra que os materiais puros, ou seja, sem o dióxido de titânio, não apresentam *band gap* e os compósitos formados pela presença do TiO₂, podem ter um bom desempenho fotocatalítico, pois o valor do intervalo de *band gap* desempenha um papel essencial em sua eficiência (Lee, *et al.* 2016; Gone Rajender, & Giri, 2016; Danish, *et al.* 2015; McManamon, *et al.* 2015).

Figura 15 - Espectros de UV-vis de reflectância difusa, $[F(R_{\infty})hv]^2$ versus $h\nu$ em eV dos materiais: (a) Palygorskita (PAL); (b) HDL-Mg-Al; (c) Palygorskita com HDL (PAL-HDL);(d) Palygorskita com TiO₂ (PALT-400); (e) HDL com TiO₂ (CHDLT-400) e (f) PAL-HDL com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).

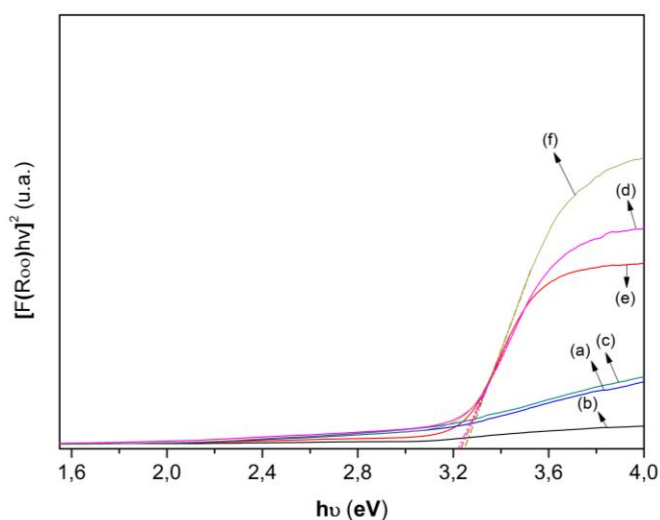


Tabela 2 -Valores de Eg dos compósitos sintetizados com TiO₂.

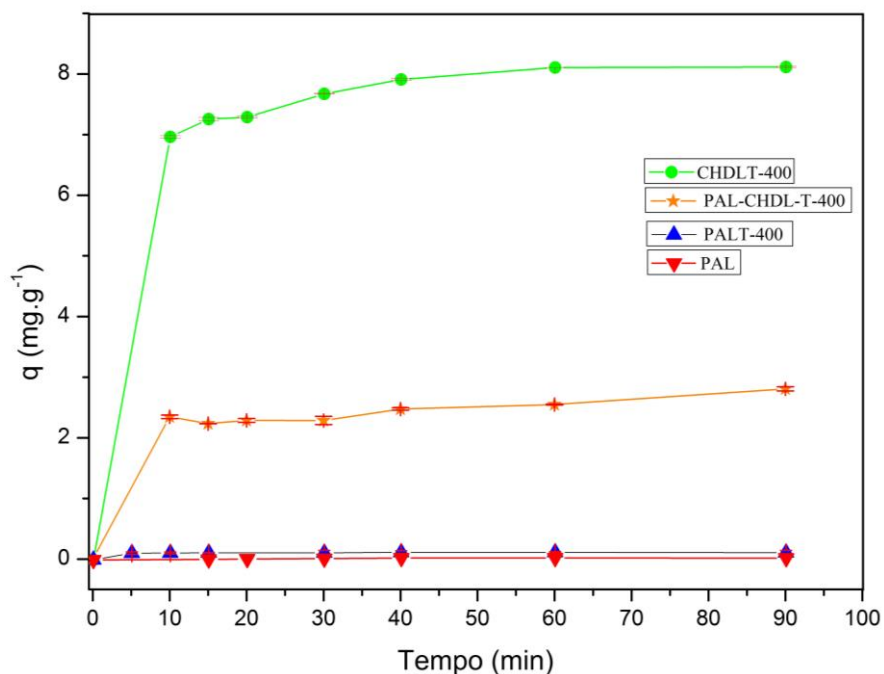
Amostra	CHDLT-400	PALT-400	PAL-CHDL-T-400
Eg (eV)	3,22	3,23	3,25

A morfologia das partículas de TiO₂ como qualquer alteração na sua estrutura, seja interna com substituição de titânio por um metal ou ametal, substituição de oxigênio por algum metaloide, vacância de oxigênio, alterações externas como por exemplo grupos hidroxilase moléculas adsorvidas na superfície, afetam o *band gap* do material. Portanto, esta pequena alteração de *band gap* para cada material está influenciada pelo material utilizado como suporte (Lee, *et al.* 2016; Rajender, & Giri. 2016; Danish, *et al.* 2015; McManamon, *et al.* 2015).

3.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

A Figura 16 apresenta o estudo cinético de adsorção do corante para todos os materiais sintetizados. O equilíbrio de adsorção-dessorção de cada material foi utilizado nos respectivos testes fotocatalíticos. De acordo com a Figura 16, foi possível verificar que o equilíbrio de adsorção-dessorção foi atingido em tempos diferentes para cada material. Para a PAL não aconteceu adsorção alguma, mas foi adotado o tempo de 30 min de agitação antes da irradiação. A adsorção de saturação para o material PALT-400 foi atingindo em 30 min. Os materiais PALT-CHDL-T-400 e CHDLT-400 foi atingido em 40 min.

Figura 16 - Estudo cinético de adsorção do corante eosina amarela (EA) nos materiais: Palygorskita (PAL), Palygorskita com TiO₂ (PALT-400), Palygorskita-hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (PALT-CHDL-T-400) e hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (CHDLT-400).



A Tabela 3 apresenta a quantidade em miligrama do corante eosina amarela (EA) adsorvido por grama dos sistemas sintetizados.

Tabela 3 - Quantidade em miligrama do corante eosina amarela (EA) adsorvido por grama dos materiais: Palygorskita (PAL), Palygorskita com TiO₂ (PALT-400), Palygorskita-hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (PALT-CHDLT-400) e hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (CHDLT-400).

Material	PAL	PALT-400	PALT-CHDL-T-400	CHDL-T-400
q (mg g ⁻¹)	0,030	0,123	2,476	7,923

Na Tabela 3, a palygorskita (PAL), apresentou uma adsorção baixa, ou seja de 0,030 mg g⁻¹. Esse resultado era esperado uma vez que a eosina amarela é aniônica e a PAL possui

propriedades de boa troca catiônica que acarreta na baixa ou nenhuma adsorção de corantes aniônicos (Tsai, et al. 2016; Mu, B., & Wang, A. 2016). No caso do material PALT-400, mostrou um pequeno acréscimo na adsorção em relação a PAL, 0,123 mg g⁻¹, isto poder ser explicado devido a calcinação da PAL e do TiO₂ ocasionando alguma atração eletrostática do material com o corante.

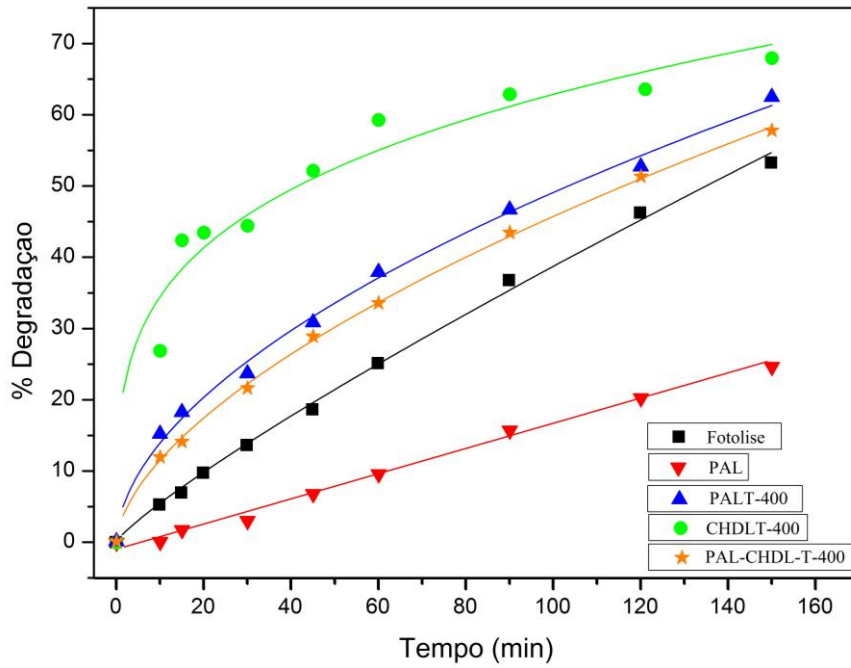
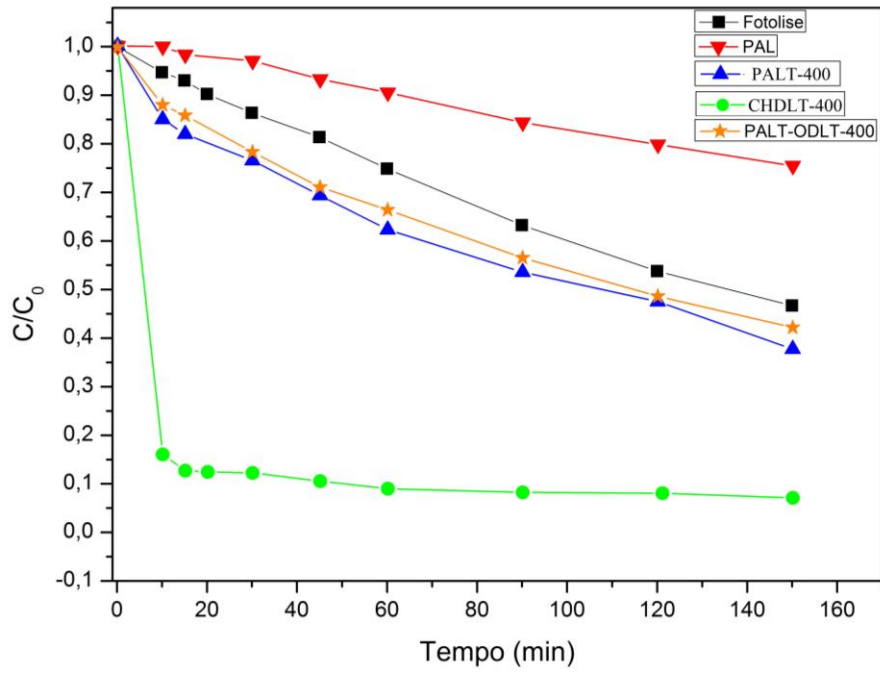
O material proveniente da síntese de hidróxido duplo lamelar (HDL) e TiO₂ (CHDLT-400), mostrou maior adsorção (7,923 mg g⁻¹), isso é devido a propriedade interlamelar de boa troca aniônica do HDL. A calcinação promove a saída dos ânions interlamelares do HDL, ocasionando o colapso de sua estrutura e por meio do efeito de memória característico desse material, ao entrar em contato com uma solução aquosa aniônica, este tende a se reestruturar, voltando ao seu estado normal de dupla camada, e por isso o corante foi adsorvido em sua intercamada (Bi, Zhang & Dou, 2014).

Para o material PAL-CHDL-T-400 foi evidente a melhor adsorção, e pode ser atribuída ao HDL colapsado no material, que ao entrar em contato com o corante aniônico, tende a se reestruturar, devido a sua característica de efeito de memória.

3.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados neste trabalho foi avaliada em relação à degradação da Eosina Amarela (EA) em meio aquoso, como modelo de contaminante. A fotólise e processo fotocatalítico da argila pura PAL e dos compósitos, estão demonstrados na Figura 17 (a). De acordo com a Figura 17 (a) é possível verificar que o comportamento os materiais e da fotólise diante do processo fotocatalítico. Todos os compósitos apresentaram melhoria na degradação do corante em relação à fotólise, já no caso da PAL, que não é um catalisador, houve uma diminuição em sua cinética, implicando um sistema de proteção a degradação do corante referente a radiação UV.

Figura 17 - (a) Concentração versus o tempo de irradiação e (b) taxa de degradação versus o tempo dos seguintes experimentos: Fotólise; Fotocatálise: Palygorskita pura (PAL); composto de Palygorskita e TiO₂ (PALT-400); HDL com TiO₂ (CHDLT-400); Palygorskita-HDL com TiO₂ (PAL-CHDL-T-400).



A taxa de degradação da fotólise como a de todos os materiais estudados neste trabalho, estão representados pela Figura 17 (b), referente ao cálculo da Equação 3 de taxa de degradação do corante. A fotólise apresentou uma taxa de degradação de 53,29 % em 150 min mostrando que o material sofre influência da irradiação ultravioleta (UV) sem a presença do catalisador. A Tabela 4 resume os resultados de taxa de degradação da fotólise e das fotocatalises.

Tabela 4 - Taxa de degradação do corante eosina amarela EA, para a fotólise, e fotocatalise dos materiais: Palygorskita e compósitos.

Material	Fotólise	PAL	CHDLT-400	PALT-400	PAL-CHDL-T-400
% de degradação	53,29	24,69	68,01	62,38	57,68

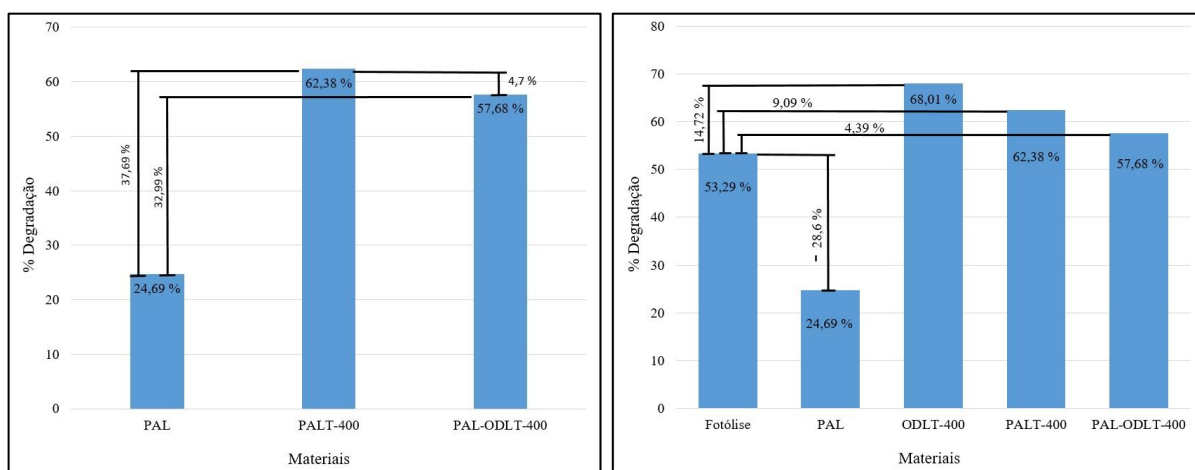
A PAL por apresentar características não catalíticas, evidenciou uma taxa de degradação do corante EA de 24,68% em 150 min, isso é atribuído ao efeito de blindagem que a argila proporciona, ou seja, a argila dispersa ou absorve uma certa percentagem de luz UV de entrada, acarretando a diminuição da atividade catalítica (Papoulis, *et al.* 2010).

O material obtido por meio da síntese de HDL com TiO₂ (CHDLT-400) na Figura 17 (b), foi observada uma taxa de degradação, de 68,01% do corante EA em 150 min, 14,72% a mais em relação a fotólise. Essa alta taxa de degradação pode ser explicada pelo *band gap* de 3,22 eV, pois este material possui o menor entre todos os materiais sintetizados e além de ter adsorvido mais o corante, ocasionando a diminuição de moléculas de corante presentes na solução, facilitando a degradação do mesmo.

Os materiais PALT-CHDLT-400 e PALT-400, Figura 17 (b), foram observados uma taxa de degradação de 57,68 % e 62,38 %, respectivamente. Avaliando essa diferença de *band gap* dos materiais PALT-CHDLT-400 e PALT-400, observa-se que o material com maior *band gap* teve uma menor taxa de degradação do corante e o que mais degradou apresentou *band gap*, pois no processo fotocatalítico as partículas de TiO₂ absorvem luz UV para gerar elétrons

(e⁻) na banda de condução e lacuna (I⁺) na banda de valência (Anirudhan & Rejeena, 2015). Com isso temos que os band gaps dos compósitos PALT-400 e PALT-CHDLT-400 são de 3,23 eV e 3,25 eV, respectivamente, influenciou nessa pequena variação de 4,7 % entre as duas, conforme demonstrado na Figura 18.

Figura 18 – Comparação de taxa de degradação do corante eosina amarela: (a) diferença de taxa de degradação entre a palygorskita (PAL) e os compósitos feitos do material palygorskita com TiO₂ (PALT-400) e Palygorskita-hidróxido duplo lamelar com TiO₂ (PAL-HDLT-400); (b) diferença de taxa de degradação entre a fotólise e todos o materiais do presente trabalho.

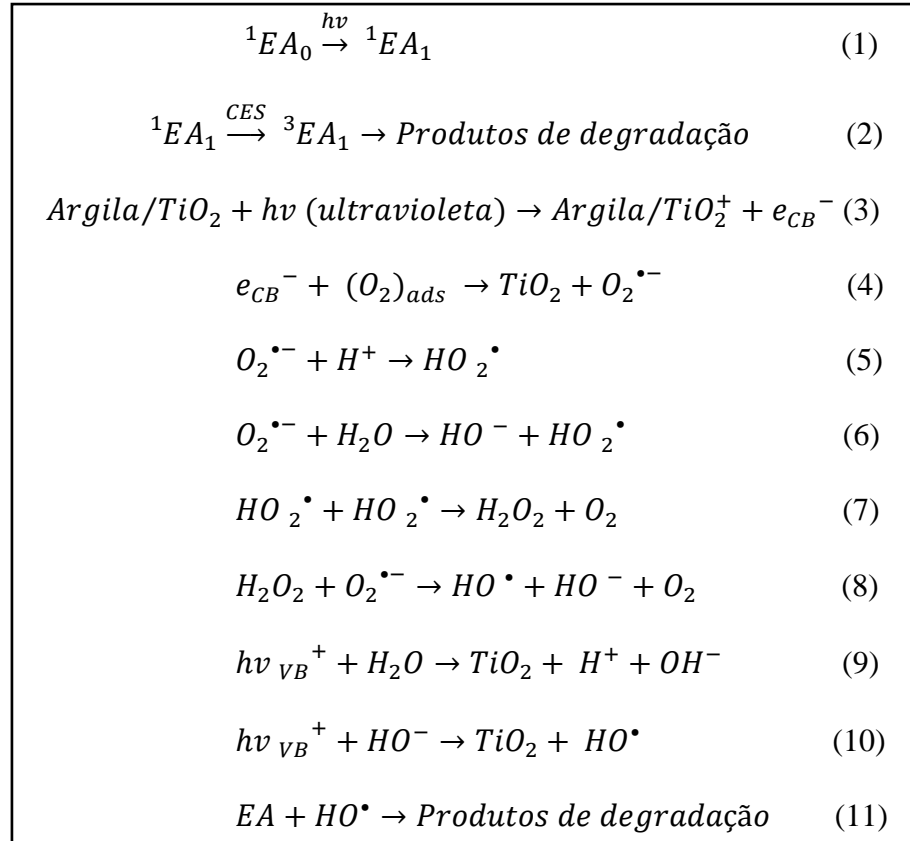


Comparando a PAL com os dois compósitos PALT-400 e PALT-CHDLT-400 observado na Figura 18 (a), a modificação com o TiO₂ adicionou características fotocatalíticas a argila pura, com acréscimo de 37,69 % para PALT-400 e 32,99 % para PALT-CHDLT-400. Em comparação a fotólise, os materiais PALT-400, PALT-CHDLT-400 e CHDLT-400, observados na Figura 18 (b), apresentaram uma melhoria de taxa de degradação com aumento de 9,09%, 4,39 % e 14,72 %, respectivamente.

As reações de degradação da eosina desencadeadas pela absorção de um fóton de energia não foram estudadas nesse trabalho, contudo alguns trabalhos apresentam as principais

reações envolvidas nesse processo. O esquema 1 apresenta um possível mecanismo reacional envolvido na fotodegradação da eosina na presença do semicondutor TiO_2 suportado em argila.

Esquema 1: Equações referentes ao mecanismo geral de reações que acontecem no sistema reacional de fotocatalise para o corante eosina amarela (EA) e na superfície do catalisador.



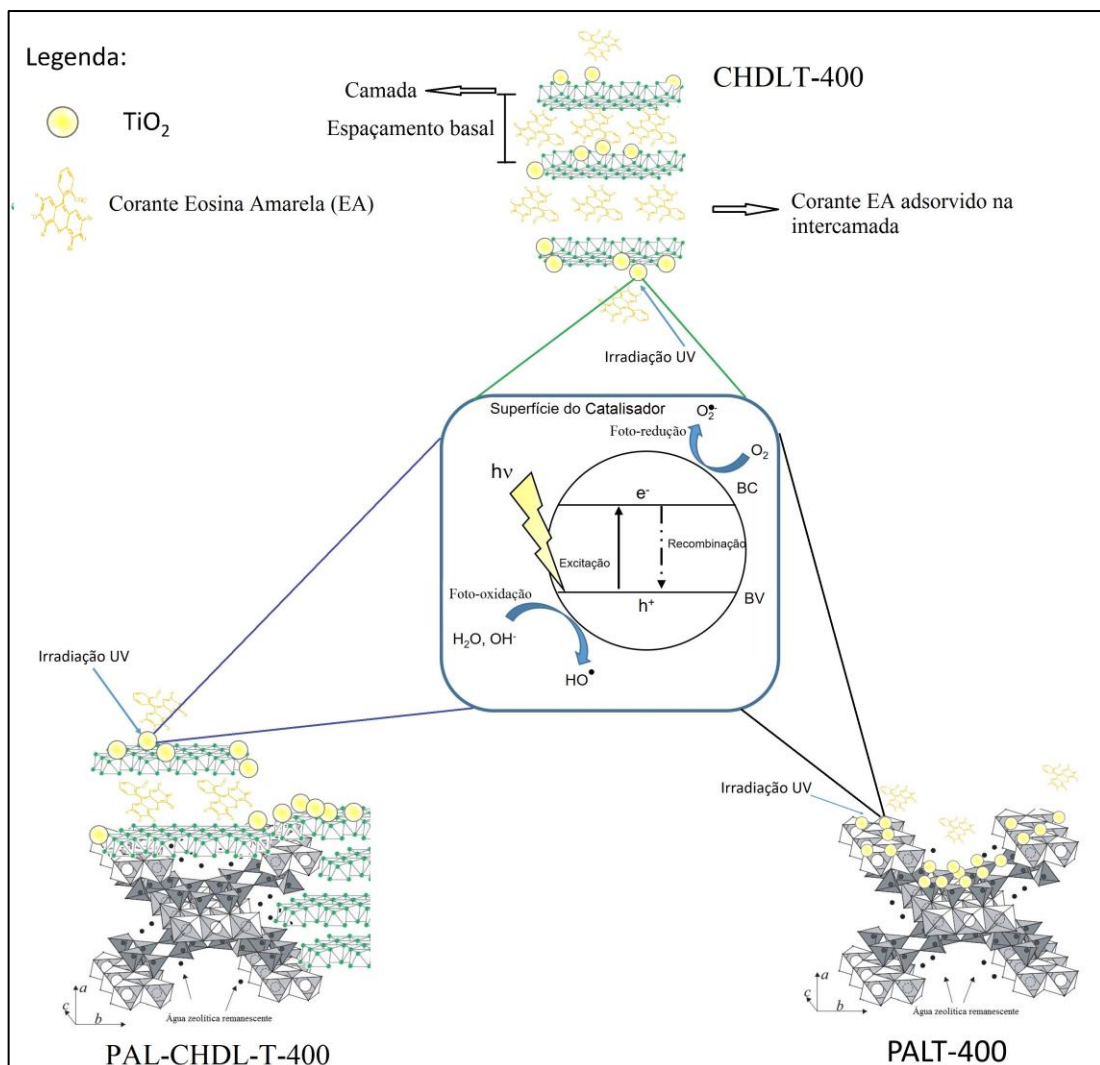
O mecanismo geral para a degradação de corantes sugere que o mesmo, após absorção de radiação, segue ao estado singlete excitado e, por meio de conversão entre sistemas atinge o estado triplete (Equação 1 e 2). No estado triplete, o corante pode transferir energia para o oxigênio molecular presente no meio e favorecer a degradação do mesmo por meio da formação de espécies reativas de oxigênio (Gupta, *et al.* 2015; Anirudhan & Rejeena, 2015).

É claro que a importância da fotocatalise reside no fato de que o catalisador empregado absorve a energia luminosa e propicia também a formação de radicais oxigenados, facilitando

assim a degradação do contaminante presente no meio. Nesse caso, o par elétron/lacuna formado no fotocatalisador (e^-/h^+) é capaz de promover reações de oxidação e redução interfacial levando a formação de espécies como superóxido $O_2^{\bullet-}$, hidroperoxila HO_2^{\bullet} e radical hidroxila HO^{\bullet} capazes de promover a degradação do corante (Equações 4-11). (Ahmed, *et al.* 2010; Anirudhan & Rejeena, 2015; Gaya, *et al.* 2008; Gupta, *et al.* 2015; Paola, *et al.* 2003)

A Figura 19 ilustra o mecanismo de fotocatalise para os três compósitos, onde a reação acontece na superfície do TiO_2 .

Figura 19 – Mecanismos de fotocatalise proposto para os 3 compósitos CHDLT-400, PALT-400 e PAL-CHDL-T-400.



Fonte: Com adaptações de Benício, *et al.* 2015; Suárez, *et al.* 2007.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, os resultados de DRX, comprovaram que a os ângulos de difração da palygorskita e hidróxido duplo lamelar estão condizentes com a literatura. A mistura entre HDL e PAL, não mostrou deslocamento de seus picos característicos, mas uma leve mudança no seu perfil cristalográfico e diminuição em suas intensidades. Os compósitos apresentaram, no difratograma, picos referentes a fase anatase de TiO_2 .

As bandas de vibrações moleculares característicos dos materiais PAL e HDL e TiO_2 foram confirmados pelos espectros de infravermelho e mostrou que houve interação de ligação química entre PAL e HDL quanto para os compósitos com TiO_2 . Através do tratamento térmico ocasionou diminuição das bandas relacionadas a água adsorvida na superfície, hidroxilas ligadas aos metais tanto para a PAL e HDL e perda de moléculas de H_2O zeolítica da PAL, como a formação de ligações covalentes entre os materiais, onde o oxigênio é o principal ligante de interligação.

A análise termogravimétrica demonstrou que os materiais apresentaram perdas de massas condizentes com a literatura e a formação de um novo material com a união das duas argilas HDL e PAL com TiO_2 (PAL-CHDL-T-400), pois apresentou eventos térmicos diferentes em relação aos puros, corroborando tanto com os resultados de DRX e infravermelho.

Na microscopia eletrônica de varredura, observa-se que no PAL-HDL houve a formação de uma morfologia com a presença de lamelas e fibras. Os compósitos apresentaram moléculas de TiO_2 recobrando e ligadas covalentemente as argilas, pois o tratamento térmico promove a ligação entre os mesmos.

É importante destacar que o material sintetizado apresentou as fases referentes a anatase do TiO_2 , explicando o valor obtido em média de *band gap* 3,2 eV para os compósitos. Esse resultado também sugere que o material obtido deve apresentar propriedades fotocatalíticas já que a fase mencionada é necessária para que TiO_2 seja utilizado como fotocatalisador.

No teste de cinético de adsorção os materiais apresentaram dois tempos de adsorção de saturação, sendo para a PAL e PALT-400 saturou no tempo de 30 min, já para os materiais ODLT-400 e PAL-ODL-T-400 saturou em 40 min.

No teste fotocatalítico dos materiais, o material composto de hidróxido duplo lamelar (HDL) com TiO_2 (CHDLT-400) apresentou adsorção de $7,923 \text{ mg g}^{-1}$ e sua taxa de degradação foi de 68,01 % em 150 min da solução remanescente de EA após a fase de adsorção.

Os compósitos feitos a partir da PAL com TiO_2 (PALT-400) e PAL-HDL com TiO_2 (PAL-CHDL-T-400) obtiveram um aumento na taxa de degradação do corante com 62,38% e 57,68%, respectivamente, ou seja, em relação a taxa de degradação da PAL pura, teve um aumento de 37,69 % e 32,99 %, podendo estar atribuído a diferença no band gap de 3,23 eV para 3,25 eV, respectivamente.

Em comparação a fotólise realizada da EA, os materiais PALT-400, PALT-CHDL-T-400 e CHDLT-400, apresentaram uma melhoria de taxa de degradação com aumento de 9,09%, 4,39 % e 39,74 %, respectivamente. Conclui-se, portanto, que a síntese empregada nesse trabalho possui boa reprodutibilidade e podendo ser utilizada em trabalhos futuros, em especial na área fotocatalítica.

5 REFERÊNCIAS

- Ahmed, A. A. A., Talib, Z. A., Hussein, M. Z., e Zakaria, A. (2012). Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 271-278.
- Akyuz, S., Akyuz, T., e Akalin, E. (2010). Adsorption of isoniazid onto sepiolite–palygorskite group of clays: An IR study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, 1304–1307.
- Amaral, F. A., Machado, É., O., Freitas, L. L., Santana, L. K., e Canobre, S. C. (2014). Synthesis of Co-Al-CI LDH by cathodic material reprocessing from cellular phone batteries. *Materials Research*, 17, 9-14.
- Anbarasan, R., Lee, W., e IM, S. (2008). Modification of nano-sized layered double hydroxides by long-chain organic aliphatic surfactants. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73, 321-331.
- Bansal, P., Singh, D., e Sud, D. (2010). Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, 72, 357-365.
- Bernardo, M. P., Moreira, F. K.V., Colnago, L. A., e Ribeiro, C. (2016). Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497, 53–62.
- Benalioua, B., Mansour, M., Bentouami, A., Boury, B., e Elandalousi, E. H. (20015). The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 288, 158–167.
- Borah, L., Goswami, M., & Phukan, P. (2015). Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1018–1028.

- Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., e Balard, H. (2012a). Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 399, 1–10.
- Boudriche, L., Chamayou, A., Calvet, R., Hamdi, B., e Balard, H. (2014b). Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography. *Powder Technology*, 254, 352–363.
- Bouna, L., Rhouta, B., Amjoud, M., Maury, F., Lafont, M.-C., Jada, A., Senocq, F., e Daoudi, L. (2011). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported natural palygorskite microfiber. *Applied Clay Science*, 52, 301-311.
- Cai, Y., Xue, J., e Polya, D.A. (2007). A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 282–288.
- Chen, D., Du, Y., Zhu, H., e Deng, Y. (2014). Synthesis and characterization of a microfibrinous TiO₂–CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 87, 285-291.
- Chen, L., Li, C., Wei, Y., Zhou, G., Pan, A., Wei, W., e Huang, B. (2016). Hollow LDH nanowires as excellent adsorbents for organic dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 499-505.
- Chen, Q., Wu, S., e Xin, Y. (2016). Synthesis of Au–CuS–TiO₂ nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 302, 377-387.
- Chuna, H., e Jo, W. (2016). Adsorption and photocatalysis of 2-ethyl-1-hexanol over graphene oxide–TiO₂ hybrids post-treated under various thermal conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 740–750.

- Costa, F. R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L., e Heinrich, G. (2008). Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Applied Clay Science*, 38, 153-164.
- Daneshvar, N., Salari, D., e Khataee, A.R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111–116.
- Danish, M., Ambreen, S., Chauhan, A., e Pandey, A. (2015). Optimization and comparative evaluation of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared via sol–gel method. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 557–562.
- Debnath, S., Ballav, N., Maity, A., e 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.
- Elert, K., Pardo, E. S., e Rodriguez-Navarro, C. (2015). Influence of organic matter on the reactivity of clay minerals in highly alkaline environments. *Applied Clay Science*, 111, 27–36.
- Fahami, A., e Beall, G. W. (2016). Structural and morphological characterization of Mg_{0.8}Al_{0.2}(OH)₂Cl_{0.2} hydrotalcite produced by mechanochemistry method. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 422–427.
- Ferreira, O. P., Moraes, S. G., Durán, N., Cornejo, L., e Alves, O. L. (2006). Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, 62, 80–88.
- Frost, R. L., Xi, Y., e He, H. (2010). Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 153–161.
- Gaini, L. El., Lakraimi, M., Sebbar, E., Megheac, A., e Bakasse, M. (2009). Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 627–632.

- Gao, Y., Pu, X., Zhang, D., Ding, G., Shao, X., e Ma, J. (2012). Combustion synthesis of graphene oxide–TiO₂ hybrid materials for photodegradation of methyl Orange. *Carbon*, 50, 11, 4093-4101.
- García-Romero, E., e Suárez. M. (2013). Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations. *Applied Clay Science*, 86, 129–144.
- Ghaly, M. Y., Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., e Nasr, R. A. (2011). Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 168, 446–454.
- Giustetto, R., Vitillo, J. G., Corazzari, I., e Turci, F. (2014) Evolution and Reversibility of Host/Guest Interactions with Temperature Changes in a Methyl Red-Palygorskite Polyfunctional Hybrid Nanocomposite. *The journal of physical chemistry*, 118, 19322-19337.
- Guo, X., Qiu, F., Dong, K., Rong, X., He, k., Xu, J., e Yang, D. (2014). Preparation and application of copolymer modified with the palygorskite as inhibitor for calcium carbonate scale. *Applied Clay Science*, 99, 187–193.
- Gómez-Avilés, A., Aranda, P., e Ruiz-Hitzky, E. (2016). Layered double hydroxide/sepiolite heterostructured materials. *Applied Clay Science*, 130, 83-92.
- Han, J., Liang, X., Xu, Y., e Xu, Y. (2015). Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by adsorption onto mercapto functionalized palygorskite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 307–315.
- Han, T., Zhou, D., e Wang, H. (2016). The study on preparation and the effect of adsorption over photocatalytic activities of Cu₂O/titanate nanotubes (Cu₂O/TNTs). *Powder Technology*, 301, 959–965.
- Huang, G., Chen, J., Wang, D., Sun, Y., Jiang, L., Yu, Y., zhou, J., Ma, S., e Kang, Y. (2016). Nb₂O₅/ZnAl–LDH composites and its calcined products for photocatalytic degradation of congo red under visible light irradiation. *Materials Letters*, 173, 227–230.

- Iyi, N., e Sasak, T. (2008a). Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate–buffer/NaCl mixed solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 237-245.
- Iyi, N., e Sasak, T. (2008b). Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide). *Applied Clay Science*, 42, 246-251.
- Iyi, N., e Yamada, H. (2012). Efficient decarbonation of carbonate-type layered double hydroxide (CO₃–LDH) by ammonium salts in alcohol médium. *Applied Clay Science*, 65-66, 121-127.
- Kim, C., e Jeong, H. (2007). Band Gap Tuning in Nanoporous TiO₂-ZrO₂ Hybrid Thin Films. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 28, 2333-2338.
- Khitous, M., Salem, Z. e Halliche, D. (2016). Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg–Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 433–445.
- Kubelka, P., e Munk, F. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, 12, 593–620.
- Lee, H., Park, Y., Kim, S., Kim, B., e Jung, S. (2016). Fe-decorated TiO₂ powder photocatalysts with enhanced visible-light-driven degradation activities. *Surface & Coatings Technology*, xxx, xxx–xxx. Disponível on-line DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.033>
- Lee, J., Gwak, G., Kim, H., Kim, T., Lee, G. J., e Oh, J. (2016). Synthesis of hydrotalcite type layered double hydroxide with various Mg/Al ratio and surface charge under controlled reaction condition. *Applied Clay Science*. Disponível on-line 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.029>.
- Li, B., Shao, X., Liu, T., Shao, L., e Zhang, B. (2016). Construction of metal/WO_{2.72}/rGO ternary nanocomposites with optimized adsorption, photocatalytic and photoelectrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 325–333.

- Liu, Q., Yao, X., Cheng, H., e Frost, R. L. (2012). An infrared spectroscopic comparison of four Chinese palygorskites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 784-789.
- Liu, Z., Xu, X., Fang, J., Zhu, X., & Li, B. (2012). Synergistic Degradation of Eosin Y by Photocatalysis and Electrocatalysis in UV Irradiated Solution Containing Hybrid BiOCl/TiO₂ Particles. *Water, Air, & Soil Pollution June*, 223, 2783–2798.
- López, R., e Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 1–7.
- Ma, J., Zhu, C., Xu, Y., Lu, Lu, J., Huang, L., e Yang, Z. (2015). Photocatalytic degradation of gaseous benzene with H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂/palygorskite composite catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*. Disponivel online. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.02.001>
- McManamon, C., O’Connell, J., Delaney, P., Rasappa, S., Holmes, J. D., e Morris, M. A. (2015). A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 51–57.
- Manveen, K., e Verma, N. K. (2014). CaCO₃/TiO₂ Nanoparticles Based Dye Sensitized Solar Cell. *Journal of Materials Science & Technology*, 30, 328-334.
- Mandlimath, T. R., Moliya, A., e Sathiyarayanan K. I. (2016). Synthesis of Bi₂Mo₃O₁₂ and Bi_{2-x}RE_xMo₃O₁₂ nanorods (RE = Eu³⁺ and Pr³⁺ and x = 0.07–0.3): Improved photocatalytic activity towards the degradation of Rhodamine B dye under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 519, 34-47.
- Manríquez, M.E., Hernández-Cortez, J.G., Wang, J.A., Chen, L.F., Zuñiga-Moreno, A., e Gómez, R. (2015). Synthesis of transition metal doped lamellar double hydroxides as base catalysts for acetone aldol condensation. *Applied Clay Science*, 118, 188-194.

- Martins, N. C.T., Ângelo, J., Girão, A. V., Trindade, T., Andrade, L., e Mendes, A. (2016). N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 67-74.
- Middea, A., Spinelli, L. S., Junior, F. G. S., Neumann, R., Gomes, O. F. M., Fernandes, T. L. A. P., Lima, L. C., Barthem, V. M. T. S., e Carvalho, F. V. (2015). Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue remotion from water. *Applied Surface Science*, 346, 232–239.
- 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.
- Moriyama, S., Sasaki, K., e Hirajima, T. (2016). Effect of freeze drying on characteristics of Mg–Al layered double hydroxides and bimetallic oxide synthesis and implications for fluoride sorption. *Applied Clay Science*, Disponível on-line. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.016>
- Novillo, C., Guaya, D., Avendaño, A. A., Armijos, C., Cortina, J. L., e Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, 138, 72–79.
- Mu, B., & Wang, A. (2016). Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1274–1294.
- Ogorodova, L., Vigasina, M., Melchakova, L., Krupskaya, V., e Kiseleva, I. (2015). Thermochemical study of natural magnesium aluminum phyllosilicate: Palygorskite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 89, 205-211.
- Özgümüs, S., Gök, M. K., Bal, A., e Güçlü, G. (2013). Study on novel exfoliated polyampholyte nanocomposite hydrogels based on acrylic monomers and Mg–Al–Cl layered double hydroxide: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 223, 277–286.

- Panda, H.S., Srivastava, R., e Bahadur, D. (2011). Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides. *Bulletin of Materials Science*, 34, 1599-1604.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Christoforidis, K. C., Fernández-García, M., Li, H., Shu, Y., Sato, T., e Katsuk, H. (2014a). Three-phase nanocomposites of two nanoclays and TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 526–533.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A., Li, H., Yin, S., Tsugio, S., e Katsuki, H. (2013b). Palygorskite–TiO₂ nanocomposites: Part 1. Synthesis and characterization. *Applied Clay Science*, 83-84, 191-197.
- Priya, B., Raizada, P., Singh, N., Thakur, P., e Singh, P. (2016). Adsorptional photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin antibiotics using Bi₂O₃/BiOCl supported on graphene sand composite and chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 479, 271–283.
- Rajender, G., e Giri, P. K. (2016). Strain induced phase formation, microstructural evolution and bandgap narrowing in strained TiO₂ nanocrystals grown by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 676, 591-600.
- Rebelo, M. M., Cunha, M. V. P. O., e Correa, J. A. M. (2012). Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. *Química Nova [online]*, 35, 883-888.
- Reddy, K. M., Reddy, C. V. G., e Manorama, S. V. (2001). Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 158, 180-186.
- Rostami-Vartooni, A., Nasrollahzadeh, M., Salavati-Niasari, M., e Atarod, M. (2016). Photocatalytic degradation of azo dyes by titanium dioxide supported silver nanoparticles prepared by a green method using *Carpobrotus acinaciformis* extract. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 15-20.

- Saleiro, G. T., Cardoso, S. L., Toledo, R., e Holanda, J. N. F. (2010). Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic. *Cerâmica*, 56, 162-167.
- Sayilkan, F., Asilturk, M., Sayilkan, H., Onal, Y., Akarsu, M., e Arpac, E. (2005). Characterization of TiO₂ Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst. *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 697-706.
- 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, 1-2, 2-30.
- Shao, R., Sun, L., Tang, L., e Chen, Z. (2013). Preparation and characterization of magnetic core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 217, 185-191.
- Shi, Y., Yang, Z., Wang, B., An, H., Chen, Z., e Cui, H. (2016). Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O-TiO₂ composite. *Applied Clay Science*, 119, 311-320.
- Soberanis-Monforte, G. A., Gordillo-Rubio, J. L., e González-Chi, P. I. (2015) Influence of Chemically Treated Palygorskite Over the Rheological Behavior of Polypropylene Nanocomposites. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 16, 491-501.
- Stathatos, E., Papoulis, D., Aggelopoulos, C.A., Panagiotaras, D., e Nikolopoulou, A. (2012). TiO₂/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: Synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo-dye in water. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 68-76.
- Suárez, M., e García-Romero, E. (2006a). FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, 31, 154-163.
- Suárez, M., e García-Romero, E. (2006b). Macroscopic palygorskite from Lisbom Volcanic Complex. *European Journal of Mineralogy*, 18, 119-126.

- Tian, G., Wang, W., Kang, Y., e Wang, A. (2016). Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet. *Journal of Environmental Sciences*, 41, 33-43.
- Tsai, Y. L., Chang, P. H., Gao, Z. Y., Xu, X. Y., Chen, Y. H., Wang, Z. H., Chen, X. Y., Yang, Z. Y., Wang, T. H., Jean, J. S., Li, Z., & Jiang, W. T. (2016). Amitriptyline removal using palygorskite clay. *Chemosphere*, 155, 292-299.
- Theiss, F. L., Ayoko, G. A., e Frost, R. L. (2016). Iodide removal using LDH technology. *Chemical Engineering Journal*, 296, 300-309.
- Tkachenko, O., Panteleimonov, A., Padalko, I., Korobov, A., Gushikem, Y., & Kholin, Y. (2014). Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 254, 324–332.
- Vignesh, K., Suganthi, A., Rajarajanb, M., Sakthivadivel, R. (2012). Visible light assisted photodecolorization of eosin-Y in aqueous solution using hesperidin modified TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258, 4592–4600.
- Wang, C., Wu, Q., Liu, F., An, J., Lu, R., Xie, H., e Cheng, R. (2014) Synthesis and characterization of soy polyol-based polyurethane nanocomposites reinforced with silylated palygorskite. *Applied Clay Science* 101, 246–252
- Wan, Y., Wang, X., Gu, Y., Guo, L., e Xu, Z. (2016). Surface-binding through polyfunction groups of Rhodamine B on composite surface and its high performance photodegradation. *Applied Surface Science*, 366, 59–66.
- Wang, W., Tian, G., Zhang, Z., e Wang, A. (2016) From naturally low-grade palygorskite to hybrid silicate adsorbent for efficient capture of Cu(II) ions. *Applied Clay Science*, 132–133, 438–448.

- Yan, W., Liu, D., Tan, D., Yuan, P., e Chen, M. (2012). FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *97*, 1052–1057.
- Yan, W., Yuan, P., Chen, M., Wang, L., e Liu, D. (2013). Infrared spectroscopic evidence of a direct addition reaction between palygorskite and pyromellitic dianhydride. *Applied Surface Science*, *265*, 585–590.
- Yang, F., Sun, S., Chen, X., Chang, Y., Zha, F., e Le, Z. (2016). Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *Applied Clay Science*, *123*, 134-140.
- Yang, K., Yan, L., Yang, Y., Yu, S., Shan, R., Yu, H., Zhu, B., e Du, B. (2014). Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, *124*, 36-42.
- Yang, Y., Liu, R., Zhang, G., Gao, L., e Zhang, W. (2016). Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag–AgCl–TiO₂/palygorskite composite. *Journal of Alloys and Compounds*, *657*, 801-808.
- Yin, M., Li, Z., Kou, J., & Zou, Z. (2009). Mechanism Investigation of Visible Light-Induced Degradation in a Heterogeneous TiO₂/Eosin Y/Rhodamine B System. *Environ. Sci. Technol.*, *43*, 8361–8366.
- Yao, W., Yu, S., Wang, J., Zou, Y., Lu, S., Ai, Y., Alharbi, N. S., Alsaedi, A., Hayat, T., e Wang, X. (2016). Enhanced removal of methyl orange on calcined glycerol-modified nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, *Disponivel on-line*: DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.117>
- Xavier, K. C. M., Santos, M. S. F., Osajima, J. A., Luz, A. B., Fonseca, M. G., e Filho, E. C. S. (2016). Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. *Applied Clay Science*, *119*, 338–347.

- Zhang, L., Lv, F., Zhang, W., Li, R., 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, Lili, Liu, J., Tang, C., Lv, J., Zhong, H., Zhao, Y., e Wang, X. (2011) Palygorskite and SnO₂–TiO₂ for the photodegradation of phenol. *Applied Clay Science*, 51, 68–73.
- Zhang, L., Xiong, Z., Li, L., Burt, R., e Zhao, X.S. (2016). Uptake and degradation of Orange II by zinc aluminum layered double oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 224-230.
- Zhang, Y., Wang, W., Mu, B., Wang, Q., e Wang, A. (2015). Effect of grinding time on fabricating a stable methylene blue/palygorskite hybrid nanocomposite. *Powder Technology*, 280, 173–179.
- Zhao, D., Zhou, J., e Liu, N. (2007). Surface characteristics and photoactivity of silver modified palygorskite clays coated with nanosized titanium dioxide particles. *Materials Characterization*, 58, 249-255.
- Zhao, C., Liu, L., Rao, G., Zhao, H., Wang, L., Xu, J., e Li, Y. (2015). Synthesis of novel MgAl layered double oxide grafted TiO₂ cuboids and their photocatalytic activity on CO₂ reduction with water vapor. *Catalysis Science & Technology*, 5, 3288-3295.
- Zhao, H., Xu, J., Liu, L., Rao, G., Zhao, C., e Li, Y. (2016). CO₂ photoreduction with water vapor by Ti-embedded MgAl layered double hydroxides. *Journal of CO₂ Utilization*, 15, 15–23.
- Zhou, K., Hu, XY., Chen, BY., Hsueh, CC., Zhang, Q., Wang, J., Lin, YJ., e Chang, C. T. (2016). Synthesized TiO₂/ZSM-5 composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: Intermediates, reaction pathway, mechanism and bio-toxicity. *Applied Surface Science*, 383, 300-309.

Zhu, M., Li, Y., Xie, M., e Xin, H. (2005) Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *Journal of Hazardous Materials*, 120, 163–171.

Zhu, Y., Chen, T., Liu, H., Xu, B., e Xie. J., (2016). Kinetics and thermodynamics of Eu(III) and U(VI) adsorption onto palygorskite. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 272-278.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os resultados, discussões e conclusões abordadas nesta pesquisa, algumas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros devem ser destacadas, incluindo:

- Verificar a atividade fotocatalítica dos compósitos CHDLT-400, PALT-400 e PAL-CHDL-T-400 em outras classes de corantes;
- Sintetizar o material PAL-HDL em proporções diferentes e em seguida incorporar o TiO_2 também em proporções diferentes;
- Investigar a influência de outros parâmetros físico-químicos como, variação do pH, variação de concentração de corante.

ANEXOS

Anexo A – Produção científica

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

Morais, A.I.S., Oliveira, W.V., Araujo, F.P., Furtini, M.B., da Silva Filho, E.C., Osajima, J.A.

Incorporação de óxido em matriz mineral para a síntese de fotocatalisador. 56° Congresso

Brasileiro de Química, 2016, Belém-Para, ISBN 978-85-85905-19-4.