



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**



**LUCILANE GOMES OLIVEIRA**

**BENTONITAS MODIFICADAS COM NiO APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO  
DO CORANTE ANIÔNICO VERMELHO DE REMAZOL RB**

**CAMPINA GRANDE PB**

**2021**

**LUCILANE GOMES OLIVEIRA**

**BENTONITAS MODIFICADAS COM NiO APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO  
DO CORANTE ANIÔNICO VERMELHO DE REMAZOL RB**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica.

**Orientador:** Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito

**Coorientadora:** Profa. Dra. Luzia Maria Castro Honório

**CAMPINA GRANDE PB**

**2021**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

O48b Oliveira, Lucilane Gomes.  
Bentonitas modificadas com NiO aplicadas na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB [manuscrito] / Lucilane Gomes Oliveira. - 2021.  
94 p. : il. colorido.

Digitado.  
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.  
"Orientação : Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito, Departamento de Química - CCT."  
"Coorientação: Profa. Dra. Luzia Maria Castro Honorio, UFPI – Universidade Federal do Piauí"

1. Bentonitas. 2. Óxidos metálicos. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Corantes têxteis. I. Título

21. ed. CDD 553.61

**LUCILANE GOMES OLIVEIRA**

**BENTONITAS MODIFICADAS COM NiO APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO  
DO CORANTE ANIÔNICO VERMELHO DE REMAZOL RB**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica.

Aprovado em: 30/08/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

*Deoclecio Ferreira de Brito*

Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*Luzia Maria Castro Honorio*

Profª. Dra. Luzia Maria Castro Honorio (Coorientadora)  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

*Mary Cristina Ferreira Alves*

Profª. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*Josy Antevéli Osajima Furtini*

Profª. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

A minha família

*DEDICO*

## AGRADECIMENTOS

A **Deus** por estar comigo em todos os momentos, mostrando sempre o melhor caminho a ser trilhado.

Aos meus pais Antônio de Oliveira Gomes e Maria do Céu Gomes Oliveira, pela boa educação, pelos ensinamentos de vida e pelo amor, e que apesar das dificuldades não mediram esforços para a minha formação.

Aos meus irmãos Lucileide Gomes de Oliveira e Leonardo Gomes de Oliveira, que de forma unida entendem a importância desta conquista.

Aos meus orientadores Professor Dr. Deoclecio Ferreira de Brito e Professora Dr<sup>a</sup> Luzia Maria Castro Honório, por desempenharem excepcionalmente seus papéis, pela confiança depositada em mim, pelos estímulos, paciência, compreensão durante os encontros que na verdade eram sempre aulas, por todo conhecimento transmitido ao longo do curso e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira.

A banca examinadora, Dr<sup>a</sup> Mary e Dr<sup>a</sup> Josy, que se prontificaram em avaliar, trazendo suas contribuições para melhoria do trabalho.

A UFPB, pelas análises realizadas no NÚCLEO de Pesquisa e Extensão – LACOM, do Departamento de Química do CCEN.

Aos Professores, em especial Mary, Simone, Hέλvia, Juracy, Ricardo, Rodrigo e Germano, pelos ensinamentos e contribuições ao longo do curso, por meio das disciplinas.

À minha namorada Amanda Medeiros Freitas por todo apoio oferecido desde o início do mestrado, sem o qual eu não teria conseguido me manter em Campina Grande para cumprir a carga horária exigida pelo programa. Obrigada pelo companheirismo e paciência nos momentos mais tensos vivenciados durante o curso, por todo amor e carinho, estes pontos foram essenciais para meu crescimento.

As amigas adquiridas ao longo de todo o curso, em especial, Mayara, Welida, Jέssica, Luana, Diego, Danúbio, Odilon e Júnior, pelos momentos de descontração e apoio.

As amigas alcançadas no LABSIQ, especialmente Cléber Torres que me ajudou em todos os momentos que eu precisei, tanto dentro do laboratório quanto fora, sempre com muita paciência e descontração.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para andamento deste trabalho.

*Investir em educação, ciência, tecnologia e inovação é tarefa fundamental para garantir um país mais desenvolvido tanto no plano econômico quanto social. Sabe-se que o dinheiro investido nessas áreas gera um efeito multiplicador que se reflete, entre outras coisas, no PIB de um país. Esse tem sido o caminho seguido pelos países considerados mais ricos, como EUA e Alemanha e nos que vem se desenvolvendo mais rapidamente nos últimos anos como China, Coreia do Sul e Cingapura. No Brasil, esse caminho vem sendo trilhado nos últimos anos, mas anda encontrando no percurso uma série de ataques e incertezas sobre a sua garantia. As universidades públicas, responsáveis por mais de 95% da pesquisa científica feita no país, vêm sofrendo bloqueios e cortes orçamentários que colocam em risco sua possibilidade de funcionamento. Além disso, elas vêm sendo alvo de ataques, às vezes partindo do próprio ministro da educação, que desvalorizam e deslegitimam professores e pesquisadores. O mesmo asfixiamento orçamentário atinge importantes agências de financiamento como o CNPq, a Capes. O Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT) também vem perdendo recursos de maneira avassaladora.*

### **Observatório do Conhecimento**

*Cabe-nos, portanto, desnudar os interesses que estão por trás deste desmonte das políticas educacionais, de desidratação orçamentária do fomento à pesquisa e à produção de ciência e tecnologia, e forjar uma ampla mobilização social em defesa da educação pública como instrumento de desenvolvimento econômico, científico, tecnológico, social e cultural.*

**Gleisi Hoffmann**

*Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo.*

**Paulo Freire**

## RESUMO

Este trabalho objetivou sintetizar híbridos inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas modificadas com óxido de níquel (NiO), utilizando diferentes sais percussores de níquel, pelo método de coprecipitação. Os híbridos sintetizados foram caracterizados por DRX, FTIR, UV-vis do estado sólido, MEV, EDS e FRX evidenciando a formação dos híbridos desejados para aplicação na fotodegradação de corantes aniônicos. Na síntese dos híbridos foi utilizada uma bentonita sódica com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol (+) /kg a qual reagiu por aquecimento e agitação constante com dois precursores de níquel (nitrato de níquel e acetato de níquel), o agente precipitante utilizado foi o hidróxido de amônio e após o processo de coprecipitação os híbridos obtidos foram calcinados a 500°C por 3 h e posteriormente caracterizados. Os padrões de DRX do NiO sintetizado sem a bentonita, demonstraram que os sólidos não calcinados formaram o Ni(OH)<sub>2</sub> e apenas após o processo de calcinação obteve-se a formação do NiO. Os resultados dos padrões de DRX dos híbridos NiO/bentonita demonstraram que houve predominância dos picos característicos da montmorillonita em relação aos picos do NiO, devido a sobreposição dos picos da montmorillonita que dificulta a identificação dos picos referentes às fases de NiO. Os padrões de EDS e a análise de FRX demonstraram ausência de NiO na bentonita bruta e presença do mesmo em ambos os híbridos, com maior incorporação no híbrido sintetizado com acetato de níquel, o que evidencia a formação dos híbridos desejados. O UV-vis do estado sólido corroborou com o FRX e EDS e apresentou bandas características de transições eletrônicas presentes no níquel, evidenciando a presença de NiO nos híbridos. Posteriormente, os híbridos sintetizados foram aplicados na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB, em que foi avaliada a influência de diferentes parâmetros na eficiência do processo, como por exemplo, massa do fotocatalisador, pH do meio e tempo de reação. Os híbridos aplicados apresentaram potencial de fotodegradação, degradando aproximadamente 52% do corante, utilizando o pH 3, concentração de fotocatalisador de 1 g/L e concentração inicial do corante de 10 mg/L. O híbrido sintetizado com o acetato de níquel como precursor apresentou maior eficiência de fotodegradação, os testes com marcadores indicaram predominância da fotocatalise indireta no processo e os testes de reuso demonstraram estabilidade do fotocatalisador em até três ciclos de aplicação.

**Palavras-Chave:** Bentonitas, Óxidos Metálicos, Fotocatalise Heterogênea, Corantes Têxteis.

## ABSTRACT

This work aimed to synthesize inorganic/inorganic hybrids based on bentonites modified with nickel oxide (NiO), using different nickel precursor salts, by the coprecipitation method. The synthesized hybrids were characterized by XDR, FTIR, solid state UV-vis, SEM, EDS and FRX showing the formation of the desired hybrids for application in the photodegradation of anionic dyes. In the synthesis of the hybrids, a sodium bentonite with a cation exchange capacity (CTC) of 88 cmol (+)/kg was used, which was reacted by heating and constant stirring with two nickel precursors (nickel nitrate and nickel acetate), the agent precipitant used was ammonium hydroxide and after the co-precipitation process the hybrids obtained were calcined at 500°C for 3 h and further characterized. The XRD patterns of NiO synthesized without bentonite demonstrated that the non-calcined solids formed Ni(OH)<sub>2</sub> and only after the calcination process the formation of NiO was obtained. The results of the XRD patterns of the NiO/bentonite hybrids showed that there was a predominance of the characteristic peaks of montmorillonite in relation to the NiO peaks, due to the overlapping of the montmorillonite peaks, which makes it difficult to identify the peaks related to the NiO phases. The EDS standards and the FRX analysis demonstrated the absence of NiO in the crude bentonite and its presence in both hybrids, with greater incorporation in the hybrid synthesized with nickel acetate, which shows the formation of the desired hybrids. Solid state UV-vis corroborated with FRX and EDS and presented characteristic bands of electronic transitions present in nickel, evidencing the presence of NiO in the hybrids. Subsequently, the synthesized hybrids were applied in the photodegradation of the anionic dye of remazol RB, in which the influence of different parameters on the process efficiency was evaluated, such as photocatalyst mass, medium pH and reaction time. The hybrids applied showed photodegradation potential, degrading approximately 52% of the dye, using pH 3, photocatalyst concentration of 1 g/L and initial dye concentration of 10 mg/L. The hybrid synthesized with nickel acetate as precursor showed higher photodegradation efficiency, tests with markers indicated predominance of indirect photocatalysis in the process and reuse tests showed stability of the photocatalyst in up to three application cycles.

**Keywords:** Bentonites, Metal Oxides, Heterogeneous Photocatalysis, Anionic Dyes.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	– Ilustração das folhas tetraédrica e octaédrica dos filossilicatos.	21
<b>Figura 2</b>	– Estruturas 1:1 e 2:1 para as camadas dos filossilicatos.	22
<b>Figura 3</b>	– Representação esquemática da estrutura de um filossilicato 2:1	23
<b>Figura 4</b>	– Estrutura da montmorillonita.	25
<b>Figura 5</b>	– Modelo do Óxido de Níquel com estrutura cúbica de face centrada (NiO).	30
<b>Figura 6</b>	– Número de publicações utilizando a fotocatalise heterogênea como tecnologia para remediação ambiental na última década pelo banco de dados Scopus.	33
<b>Figura 7</b>	– Mecanismo simplificado da geração de radicais na fotocatalise heterogênea	34
<b>Figura 8</b>	– Esquema experimental para a síntese e obtenção do NiO puro	44
<b>Figura 9</b>	– Esquema experimental para a síntese e obtenção dos híbridos NiO/bent.	46
<b>Figura 10</b>	– Estrutura do corante aniônico vermelho de remazol RB.	48
<b>Figura 11</b>	– Câmara de radiação utilizada para os ensaios de fotocatalise	48
<b>Figura 12</b>	– Diagrama das condições e ensaios fotocatalíticos.	50
<b>Figura 13</b>	– Padrões de DRX para NiO-Ni sem calcinação e para os NiO calcinados (NiO-Ni-500 e NiO-Ac-500).	53
<b>Figura 14</b>	– Padrões de DRX para bentonita bruta (Bent) e para os híbridos NiO/bentonita (Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500).	55
<b>Figura 15</b>	– Microscopias eletrônicas de varredura para a bentonita bruta e para os híbridos formados Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500.	57
<b>Figura 16</b>	– Espectros de EDS da bentonita bruta e dos híbridos Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500.	58
<b>Figura 17</b>	– Espectros de UV-vis do estado sólido para (a) bentonita bruta e para (b) Bent-NiO-Ni-500.	60
<b>Figura 18</b>	– Espectros de FTIR para a bentonita bruta, NiO, Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500.	61
<b>Figura 19</b>	– Espectro de fotólise do corante VR.	63
<b>Figura 20</b>	– Espectro de adsorção dos híbridos frente o corante VR.	63

- Figura 21** – Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (0,2 g/L), (b) Bent-NiO-Ac (0,6 g/L), (c) Bent-NiO-Ac (1,0 g/L), (d) Bent-NiO-Ac (1,4 g/L), (e) Bent-NiO-Ni (0,2 g/L), (f) Bent-NiO-Ni (0,6 g/L) (g) Bent-NiO-Ni (1,0 g/L) (h) Bent-NiO-Ni (1,4 g/L). 65
- Figura 22** – (a) Variação de absorção de VR nas diferentes concentrações de massa de Bent-NiO-Ac; (b) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ac; (c) Variação de absorção de VR em diferentes concentrações de massa de Bent-NiO-Ni; (d) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ni. 66
- Figura 23** – Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (pH - 3), (b) Bent-NiO-Ac (pH - 7), (c) Bent-NiO-Ac (pH - 10), (d) Bent-NiO-Ni (pH - 3), (e) Bent-NiO-Ni (pH - 7), (f) Bent-NiO-Ni (pH - 10) . 68
- Figura 24** – (a) Efeito do pH na degradação de VR usando Bent-NiO-Ac; (b) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ac; (c) Efeito do pH na degradação de VR usando Bent-NiO-Ni; (d) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ni. 69
- Figura 25** – Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (Alc. Iso), (b) Bent-NiO-Ac (EDTA), (c) Bent-NiO-Ac (AgNO<sub>3</sub>), (d) Bent-NiO-Ni (Alc. Iso), (e) Bent-NiO-Ni (EDTA), (f) Bent-NiO-Ni (AgNO<sub>3</sub>). 71
- Figura 26** – (a) Efeito da captura de espécies ativas na degradação de VR usando Bent-NiO-Ac; (b) taxas de degradações de VR; (c) Efeito da captura de espécies ativas na degradação de VR usando Bent-NiO-Ni; (d) taxas de degradações de VR. 72
- Figura 27** – Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (1° Reuso), (b) Bent-NiO-Ac (2° Reuso), (c) Bent-NiO-Ac (3° Reuso), (d) Bent-NiO-Ni (1° Reuso), (e) Bent-NiO-Ni (2° Reuso), (f) Bent-NiO-Ni (3° Reuso). 73
- Figura 28** – Estudo de reutilização de Bent-NiO-Ac e Bent-NiO-Ni para degradação de VR até o 3° ciclo (concentração de catalisador: 1,0 g/L, concentração do corante: 10ppm). 74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos $\text{SiO}_4$ .	20
<b>Tabela 2</b> - Óxidos metálicos suportados em bentonita	27
<b>Tabela 3</b> - Métodos de obtenção, temperatura de calcinação e aplicações do óxido de níquel.	31
<b>Tabela 4</b> - FWHM e Tamanho do cristalito de NiO-Ni e NiO-Ac	54
<b>Tabela 5</b> - Resultados de FRX para porcentagem de NiO presente em Bent, Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac.	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AIPEA</b>	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
<b>BC</b>	Banda de Condução
<b>BV</b>	Banda de Valência
<b>CTC</b>	Capacidade de Troca Catiônica
<b>DRX</b>	Difratometria de Raios X
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
<b>FRX</b>	Espectrômetros de Fluorescência de Raios X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelhos
<b>h<sup>+</sup></b>	Buraco
<b>HCl</b>	Ácido Clorídrico
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>NiO</b>	Óxido de Níquel
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>POAs</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>UV-vis</b>	Espectroscopia Visível no Ultravioleta
<b>VR</b>	Vermelho de Remazol RB

## SÚMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1. Objetivos</b> .....	17
<b>1.2. Objetivo geral</b> .....	17
<i>1.2.1 Objetivos específicos</i> .....	17
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	19
<b>2.1 Argilas e Argilominerais</b> .....	19
<b>2.2. Filossilicatos</b> .....	20
<b>2.3. Bentonitas</b> .....	23
<i>2.3.1. Montmorillonita</i> .....	24
<b>2.4. Bentonitas modificadas com óxidos metálicos e suas aplicações</b> .....	26
<b>2.5. Óxido de níquel: obtenção e suas aplicações</b> .....	28
<i>2.5.1. Método de coprecipitação</i> .....	32
<b>2.6. Fotocatálise eterogênea</b> .....	32
<i>2.6.1 Parâmetros operacionais que afetam o processo de fotodegradação</i> .....	35
<i>2.6.1.1 Concentração inicial do corante</i> .....	35
<i>2.6.1.2 Concentração do fotocatalisador</i> .....	36
<i>2.6.1.3 pH</i> .....	37
<i>2.6.2 Uso de sequestradores na elucidação do processo fotocatalítico</i> .....	38
<b>2.7. Degradação fotocatalítica de corantes sintéticos</b> .....	38
<i>2.7.1. Argilas aplicadas na fotodegradação de corantes</i> .....	40
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	43
<b>3.1 Materiais</b> .....	43
<b>3.2 Preparação do NiO puro</b> .....	43
<b>3.3 Preparação dos Híbridos Bent/NiO</b> .....	44
<b>3.4 Equipamentos e Técnicas de caracterização</b> .....	46
<i>3.4.1 Difração De Raio-X</i> .....	46
<i>3.4.2 Microscopia Eletronica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i> .....	47
<i>3.4.3 A espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Vis do Estado Sólido</i> .....	47
<i>3.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier</i> .....	47
<i>3.4.5 Fluorescência de raios x (FRX)</i> .....	47
<b>3.5 Características do corante e Medidas da atividade fotocatalítica</b> .....	48

<i>3.5.1 Determinação das espécies reativas nas reações fotocatalíticas.....</i>	<i>50</i>
<i>3.5.2 Avaliação do reuso dos catalisadores.....</i>	<i>50</i>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Análises de DRX .....</b>	<b>53</b>
<b>4.2 Microscopia Eletronica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva...</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) .....</b>	<b>58</b>
<b>4.4 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Vis no Estado Sólido.</b>	<b>59</b>
<b>4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>60</b>
<b>4.6 Testes Fotocatalíticos .....</b>	<b>62</b>
<i>4.6.1 Desempenho dos Híbridos na degradação fotocatalítica do corante VR .....</i>	<i>62</i>
<i>4.6.2 Efeito das condições operacionais .....</i>	<i>64</i>
<i>4.6.2.1 Efeito da concentração do fotocatalisador .....</i>	<i>64</i>
<i>4.6.2.2 Efeito do PH .....</i>	<i>67</i>
<i>4.6.2.3 Efeito dos inibidores e/ou sequestradores de espécies ativas .....</i>	<i>70</i>
<i>4.6.2.4 Estudo de Reutilização .....</i>	<i>72</i>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>5.1 Perspectivas Futuras .....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>

**CAPÍTULO 1**



**INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a sociedade é pautada no consumo de mercadorias e serviços, provenientes, sobretudo, da industrialização em massa. Esta, por sua vez, é fonte de grande preocupação aos ambientalistas, uma vez que o destino incorreto dos resíduos produzidos é fonte iminente de poluição ambiental. Diante disso, uma das medidas que podem atenuar este processo é o tratamento dos efluentes antes que sejam lançados nos corpos hídricos (RIBEIRO et al., 2015; ARAÚJO et al., 2016; PANDEY, 2017).

Sabe-se hoje que muitos dos despejos industriais são tóxicos e carcinogênicos e que uma vez lançados nos corpos hídricos, causam danos inestimáveis à fauna e a flora. A indústria têxtil carrega consigo grande potencial poluidor, uma vez que os produtos da coloração de seus tecidos, os chamados corantes sintéticos, quando lançados nas águas prejudicam o processo de fotossíntese, visto que, diminuem a incidência de luz solar (ARAÚJO et al., 2016; SALAHUDDIN et al., 2018; KAUSAR et al., 2018).

Os corantes são compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura grupos cromóforos tais como nitro ( $-\text{NO}_2$ ), nitroso ( $-\text{NO}$ ) e azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). Esses grupos possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos (SALAHUDDIN et al., 2018). Vale salientar que além dos corantes, existem vários outros tipos de poluentes que são lançados em ambientes aquáticos, como por exemplo, os fertilizantes, pesticidas, fármacos, fenóis e metais tóxicos, sendo responsáveis por sérios danos à saúde humana, com repercussões clínicas que variam desde dermatites leves até intoxicações severas com risco iminente de morte (PANDEY et al., 2017; TOHDEE et al., 2018).

Dentre os corantes reativos, o vermelho de remazol RB (VR) é um corante aniônico que apresenta como grupo cromóforo o azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) e esses tipos de corantes representam cerca de 30% da produção mundial de tintas, tendo como uma das principais preocupações o fato de que 10 a 50% deles podem permanecer em solução após o processo de tingimento, gerando grande poluição ambiental (BRITO et al., 2018).

Nesse sentido, tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis tem garantido a qualidade dos recursos hídricos a partir da degradação ou imobilização destes compostos em efluentes (DE ARAÚJO et al., 2016; MOREIRA et al., 2017). Os chamados processos oxidativos avançados (POAs) têm sido bastante estudados e aplicados, entre eles destaca-se a fotocatalise heterogênea, que vem sendo amplamente utilizada na degradação de poluentes presentes em corpos aquáticos (TIAN et al., 2018). Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), um agente altamente oxidante, que em virtude da sua

alta capacidade reativa, pode reagir com uma imensa diversidade de classes de compostos, podendo promover a total degradação dos constituintes moleculares, transformando-os, geralmente, em compostos inofensivos como ânions inorgânicos, CO<sub>2</sub> e água (CHONG et al., 2010).

Em concordância, faz-se crescente a busca por materiais e métodos eficazes, seguros e de baixo custo para solucionar, ou pelo menos abrandar a contaminação dos corpos aquáticos por estes poluentes (ARAÚJO et al., 2016). Com base no âmbito fotocatalítico, a aplicação de materiais a base de argilas como suporte e/ou heteroestruturas com óxidos semicondutores, a exemplo do TiO<sub>2</sub> (óxido de titânio) têm atraído um interesse crescente devido às suas propriedades atraentes do ponto de vista tecnológico (LIU et al., 2019, 2018; MISHRA et al., 2018; PAPOULIS et al., 2018; SZCZEPANIK, 2017; MIRANDA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). Além do TiO<sub>2</sub>, outros semicondutores também ganham destaque e são alvos de estudos, como é o caso do NiO que vem apresentando propriedades fotocatalíticas interessantes e promissoras (QI et al., 2017).

As bentonitas são argilas constituídas por no mínimo 50% de argilominerais do grupo das esmectitas, principalmente a montmorillonita (BERGAYA et al., 2013), podendo ser modificadas e aplicadas em diferentes processos de remoção e/ou degradação desses poluentes. A bentonita na sua forma bruta já apresenta estrutura e propriedades atraentes como alta área superficial específica, porosidade, estabilidade térmica, capacidade de troca catiônica (CTC), entre outras que são propícias para sua utilização, por exemplo, como adsorventes e suporte catalíticos (HASSANE et al., 2015).

Outra característica importante da utilização de bentonitas para a síntese de novos materiais é sua grande versatilidade de modificação, dependendo da qual, pode-se obter materiais com diferentes propriedades e aplicabilidade (BERGAYA et al., 2011). Diversos tipos de modificações podem ser realizadas na estrutura das bentonitas, como por exemplo, a troca iônica, silanização, tratamento ácido, pilarização, deposição de óxidos metálicos, entre outras (BERGAYA et al., 2011; LAGALY et al., 2013).

A literatura apresenta diversos trabalhos de bentonitas puras e modificadas aplicadas na degradação de corantes sintéticos (WAN et al., 2015; PATIL et al., 2016; MISHRA et al., 2018; ZHU et al., 2018). Todavia, é necessário que haja um estudo mais detalhado sobre quais propriedades, referentes às modificações, agentes modificadores, interações modificadores/estrutura da argila, interferem e/ou direcionam a estrutura dos materiais para tal aplicação. Em particular, trabalhos que apresentam bentonitas modificadas com NiO ainda

são pouco relatados na literatura e quando considera-se esse tipo de híbrido, aplicado em processos fotocatalíticos, praticamente eles não são encontrados na mesma.

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho de dissertação é a síntese e caracterização de híbridos inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas modificadas com NiO e a posterior aplicação na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB, investigando diferentes parâmetros que podem influenciar no processo de síntese e de fotodegradação do corante. Vale ressaltar também a relevância do estudo do ponto de vista regional, uma vez que, o estado da Paraíba é um grande produtor de bentonitas no Brasil e por isso a importância em desenvolver fotocatalisadores baseados neste tipo argila e assim garantir contribuições para o desenvolvimento regional.

## **1.1 Objetivos**

### **1.2 Objetivo Geral**

Sintetizar e caracterizar híbridos inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas modificadas com NiO para aplicação na degradação fotocatalítica do corante aniônico vermelho de remazol RB.

#### ***1.2.1 Objetivos Específicos***

- Avaliar a influência de diferentes sais precursores de níquel na síntese dos híbridos;
- Analisar a influência do processo de calcinação na formação do NiO pelo método de coprecipitação;
- Avaliar as características estruturais e microestruturais dos materiais por meio das caracterizações: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia infravermelho (FTIR), Espectroscopia de UV-vis do estado sólido, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e Fluorescência de raios x (FRX);
- Investigar a influência de diferentes parâmetros operacionais (efeito da quantidade de massa dos fotocatalisadores, efeito do pH e sequestradores de espécies ativas) durante o processo de fotodegradação;
- Avaliar a estabilidade dos híbridos por meio da reutilização de ciclos sucessivos.



**CAPÍTULO 2**

**FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Argilas e Argilominerais

O termo argila possibilita muitos conceitos interpretativos e com diferentes significados. As variadas definições e pontos de vista distintos estão relacionados ao fato de que os pesquisadores que trabalham com argilas são oriundos de diferentes áreas, como a geologia, mineralogia, física, biologia, química, entre outras, e por esse motivo têm interesses diferenciados (BERGAYA e LAGALY, 2013).

Ainda não há uma unanimidade de definição ou terminologia unificada para argilas e argilominerais que seja consenso em todas as áreas. Todavia, um dos esforços nessa direção foi feito pelas comissões mistas de nomenclatura (JNC) da Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) e Clay Minerals Society (CMS), onde no geral o termo argila deve se referir às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais, como silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo argilominerais seria usado para designar especificamente os filossilicatos ou silicatos lamelares hidratados, que são os componentes das argilas, são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às mesmas (BERGAYA et al., 2013; WU et al., 2009; BERGAYA et al., 2011; BERGAYA e LAGALY, 2013).

Nos tempos em que a tecnologia não estava no cerne da civilização humana, a argila era usada como uma importante forma de material para formar uma variedade de produtos como objetos cerâmicos, tijolos, telhas e artesanatos. Sua suavidade, plasticidade, porosidade, flexibilidade e adaptabilidade climática, tudo a um custo acessível, eram características viáveis para reconhecer sua utilidade (JAYRAJSINH et al., 2017; PANDEY et al., 2017).

Hoje, quando a tecnologia é a marca registrada do mundo científico, a contribuição das argilas é significativamente visível devido a suas propriedades únicas e seu uso em uma ampla gama de aplicações industriais e ambientais. Do ponto de vista econômico, os benefícios parecem evidentes devido ao fato de que as argilas são difundidas e baratas em comparação com outras matérias-primas, além disso, são materiais que não apresentam toxicidade ao ecossistema. Por esses motivos, a pesquisa dos minerais argilosos está sendo ativamente realizada por muitos cientistas e em vários países, e o futuro da ciência da argila parece promissor (JAYRAJSINH et al., 2017).

Atualmente a literatura demonstra que os argilominerais apresentam diferentes tipos de

aplicações, as quais são bastantes diversificadas e promissoras (HASSANE et al., 2015). Alguns exemplos dessas aplicações são: em catálise heterogênea (LACERDA et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2019; WEI et al., 2020; DINIZ et al., 2020), fotocatalise (MORAIS et al., 2019;; SHIVARAJU et al., 2020; LIU et al., 2020), adsorção (SUN et al., 2020; MUDASIR et al., 2020; MENG et al., 2020; NIU et al., 2020), nanocompósitos (DOGARU et al., 2020; KHAN et al., 2020; POURSHADLOU et al., 2020; HONARMAND et al., 2020; ZIABARI et al., 2020), biomedicina (MORARIU et al., 2020; CHEN et al., 2020), sensores químicos (MISHRA et al., 2017; MOOLYA et al., 2019), materiais relacionados com a óptica (WILKE et al., 2014), entre outros. Essas diferentes aplicações dos argilominerais se devem às suas características e propriedades atraentes, como alta porosidade, alta área superficial específica, estabilidade térmica, estabilidade mecânica, capacidade de troca catiônica, sítios ativos específicos e por apresentarem atraentes propriedades de adsorção, fazendo dos mesmos materiais de interesse científico e tecnológicos (WU et al. 2009; NGULUBE et al., 2017).

Os argilominerais são os principais constituintes das argilas e estes pertencem à família dos filossilicatos, um subgrupo de minerais da classe dos silicatos (HASSANE et al., 2015).

## 2.2 Filossilicatos

A classe mineral dos silicatos é de extrema importância, cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos, sendo os silicatos e óxidos os minerais dominantes da crosta terrestre, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação. Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por  $\text{SiO}_4$  que dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos. Dependendo desta propriedade de polimerização e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas, folhas ou armações tridimensionais (BERGAYA et al., 2011; BRIGATTI et al., 2013). A Tabela 1 apresenta a classificação dos silicatos de acordo com o tipo de arranjo dos grupos tetraédricos que os compõem.

**Tabela 1:** Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$ .

Classe	Arranjos de tetraedros $\text{SiO}_4$
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos

Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

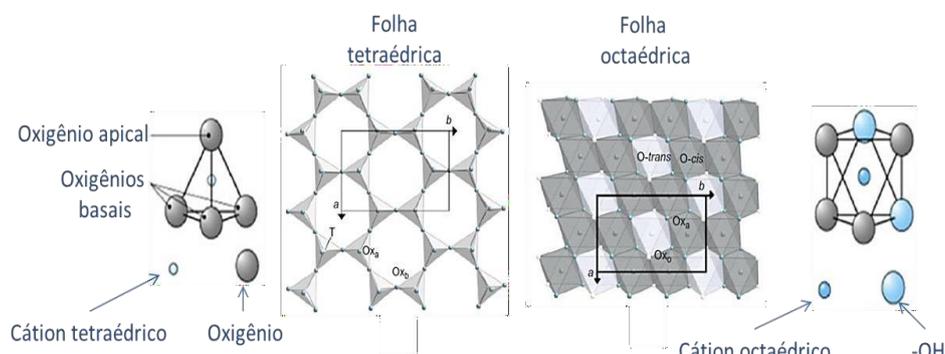
**Fonte:** Adaptada de Bergaya et al., 2011.

Entre as classes de silicatos apresentadas na Tabela 1, os filossilicatos ou silicatos em folhas ou lamelares são os mais importantes para área da química. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos como Fe, Ca, Na, K, entre outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água (BRIGATTI et al., 2013).

A estrutura geral dos filossilicatos é formada por folhas tetraédricas e octaédricas. As folhas tetraédricas são constituídas de grupos  $TO_4$ , onde o (T) representa um cátion em coordenação tetraédrica e estes tetraedros se unem entre si através dos oxigênios basais ( $Ox_b$ ) formando hexágonos bidimensionais que contêm em seus vértices oxigênios com valências livres, apontando no mesmo sentido e através da união desses hexágonos são formadas as folhas tetraédricas. Nas folhas octaédricas cada unidade de octaédrico é composto pelo um átomo (O) ligado a seis átomos de oxigênio, onde a interação entre os octaedros vizinhos se faz através das arestas formando folhas hexagonais ou pseudo-hexagonal (BERGAYA et al., 2011; BRIGATTI et al., 2013).

A Figura 1 apresenta a ilustração da folha tetraédrica e da folha octaédrica que compõem os filossilicatos.

**Figura 1:** Ilustração das folhas tetraédrica e octaédrica dos filossilicatos.

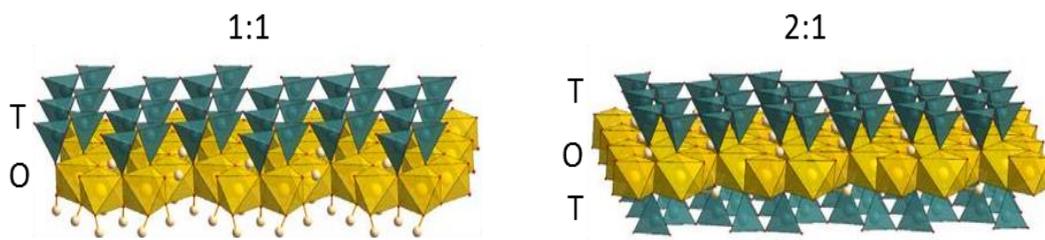


**Fonte:** Adaptado de Brigatti et al., 2013.

A união entre as folhas tetraédricas e octaédricas para assim formar a lamela do argilomineral se dá pelo intermédio dos oxigênios apicais das folhas tetraédricas com o

oxigênio chamado de aniônico da folha octaédrica e o tipo de arranjo que ocorre entre elas pode ser utilizado como uma das possíveis classificações dos argilominerais. Dependendo dessa união, podem ser formadas estruturas do tipo 1:1 ou T-O (difórmico), onde teremos uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica ou outro arranjo do tipo 2:1 ou T-O-T (trifórmico), o qual será obtido pela união de duas folhas tetraédricas em sanduíche com uma folha octaédrica (BERGAYA et al., 2011; BRIGATTI et al., 2013). As citadas estruturas são apresentadas na Figura 2.

**Figura 2:** Estruturas 1:1 e 2:1 para as camadas dos filossilicatos.



**Fonte:** Adaptado de Tournassat et al., 2015.

As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes e de caráter predominantemente covalente, em contrapartida as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água, sob tensão mecânica, intercalação de diferentes espécies, etc (BRIGATTI et al., 2013; SILVA et al., 2008).

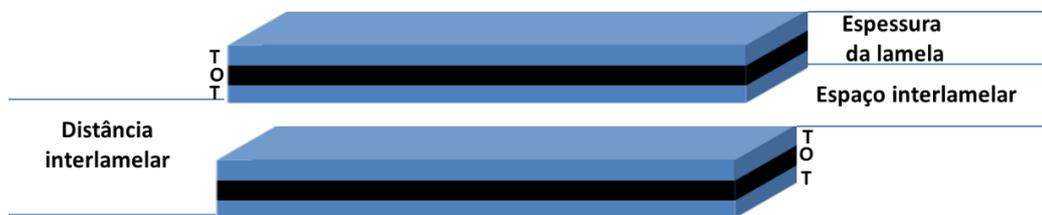
Nas folhas dos filossilicatos pode ocorrer substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede, como por exemplo, do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  no tetraedro ou de  $\text{Al}^{3+}$  no octaedro por  $\text{Fe}^{2+}$  faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não sejam eletricamente neutras, ou seja, apresentará um excesso de cargas negativas. Assim, o excesso de carga naturalmente é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares, como cátions individuais (geralmente chamados de cátions interlamelares), cátions hidratados e grupos de hidróxidos. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo van der Waals (BRIGATTI et al., 2013; SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013).

A presença dos cátions no espaço interlamelar interfere nas propriedades superficiais dos argilominerais, podendo polarizar os átomos de oxigênio da superfície conferindo caráter hidrofílico ao material e dependendo do tipo de cátion presente nessa região, as propriedades do argilomineral podem ser extremamente alteradas (SCHOONHEYDT e JOHNSTON,

2013). Nesse contexto, a capacidade de troca catiônica de um argilomineral confere ao mesmo a característica de poder ser modificado através da troca dos cátions presentes na região interlamelar por outros tipos cátions, atribuindo novas propriedades ao argilomineral (BERGAYA et al., 2011; SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013).

Além das classificações já apresentadas para os argilominerais, eles também podem ser classificados de acordo com a carga elétrica da camada, podendo ser: camadas neutras (onde as camadas são mantidas juntas por interações de van der Waals e/ou pontes de hidrogênio); camadas negativas (apresentam cátions compensadores de carga na região interlamelar, logo apresentam capacidade de trocar cátions, sendo também chamadas de argilas catiônicas); camadas positivas (apresentam ânions compensadores de carga na região interlamelar e também são chamadas de argilas aniônicas) (BERGAYA et al., 2011). A Figura 3 apresenta a representação esquemática da estrutura de um filossilicato do tipo 2:1.

**Figura 3:** Representação esquemática da estrutura de um filossilicato 2:1.



**Fonte:** Própria, 2021.

O espaçamento entre as lamelas, denominado espaço interlamelar apresentado na Figura 3 varia de acordo com a natureza do cátion de compensação, com a quantidade de água disponível e com a presença de outras moléculas polares (SCHOONHEYDT, 2014). A soma da espessura de uma única camada com a espessura do espaço interlamelar representa a unidade repetitiva na multicamada, chamada espaçamento basal ou distância interlamelar ( $d$ ).

É importante ressaltar que os filossilicatos além de serem encontrados em abundância na natureza, também podem ser obtidos por síntese em laboratório (BERGAYA e LAGALY, 2013). No desenvolvimento desse trabalho foi utilizada apenas a argila do tipo bentonita, a qual apresenta camada negativa e é composta principalmente pelo argilomineral montmorillonita.

### 2.3 Bentonitas

Bentonita é o nome dado a uma mistura, normalmente impura, de argilas, comumente formadas pela alteração química de cinzas vulcânicas e que tem como principal constituinte o

argilomineral montmorilonita, mas pode conter outras argilas e minerais, como ilita, feldspato, pirita ou calcita e quartzo. Seu nome foi proposto pelo geólogo Knight (1898) e provém de um depósito em Fort Benton, EUA, local onde foi descoberto uma rocha que era constituída, em toda sua estrutura, por um material argiloso com propriedades plásticas e coloidal (CHAGAS, 1996; BERGAYA et al., 2011). A princípio, o nome bentonita era atribuído apenas a essa rocha argilosa, porém, na atualidade, esse termo adquiriu uma maior abrangência e é usado também para designar argilas formadas por argilominerais do grupo das esmectitas.

Em outras palavras, o termo bentonita determina uma categoria de argilas constituídas de partículas muito finas, que apresentam em sua estrutura uma porção muito grande de esmectitas, mais especificamente do argilomineral montmorilonita (BERGAYA et al., 2011). Este, por sua vez, é um mineral hidratado, com fórmula  $(M^{+}_y \cdot nH_2O) (Al^{3+}_{2-y} Mg^{2+}) Si^{4+}_4 O_{10} OH)_2$ , onde íon  $M^{n+}$  pode ser cálcio ou sódio. As bentonitas cálcicas são assim designadas, devido seu principal íon interlamelar ser o  $Ca^{2+}$ , e as sódicas por predominar nesse espaço o íon  $Na^{+}$  (CHRISTIDIS et al., 2009).

A variedade de aplicações das bentonitas é resultado de suas inúmeras e atrativas propriedades químicas e físicas. Essas propriedades incluem a grande capacidade de expansão lamelar quando inserida em meio aquoso; a elevada área superficial, decorrente da proporção dos cristais de montmorilonita; a alta eficiência de adsorção; o elevado poder de troca de cátions, que está relacionado à sua conformação estrutural em camadas e a viabilidade econômica (BRIGATTI et al., 2013; NGULUBE et al., 2017; PANDEY, 2017).

### **2.3.1 Montmorillonita**

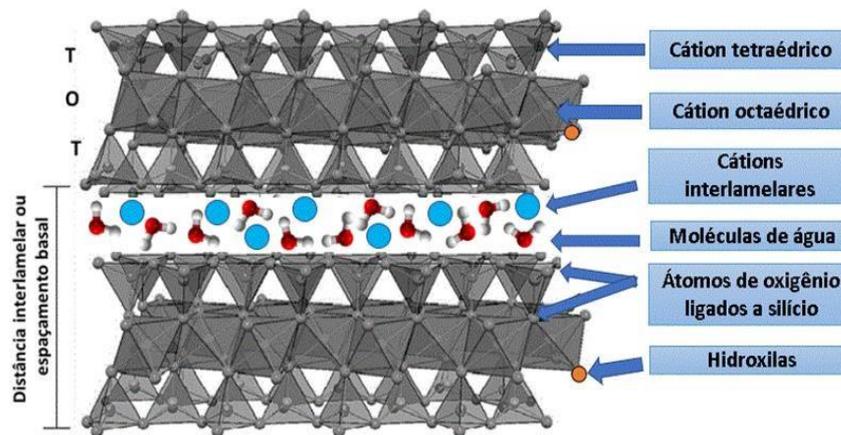
O termo montmorillonita é usado para designar um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas. Sua estrutura consiste na união de duas folhas tetraédricas, em uma espécie de sanduíche, com uma folha octaédrica. Numa célula unitária composta por vinte átomos de oxigênio e quatro hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos. O filossilicato é chamado trioctaédrico, quando todos os sítios são ocupados por cátions, e dioctaédrico quando somente dois terços são ocupados (BRIGATTI et al., 2013).

Normalmente, os cátions tetraédricos encontrados na estrutura da montmorillonita são silício e alumínio, enquanto os cátions octaédricos são alumínio, magnésio e ferro. Na formação geológica das argilas ocorre um fenômeno chamado de substituições isomórficas, onde o cátion  $Si^{4+}$  é substituído por  $Al^{3+}$  na folha de tetraedros e  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  na folha de octaedros, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é

compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar (BERGAYA et al, 2011; BRIGATTI ET AL., 2013). A partir da neutralização natural do excesso de cargas, a montmorillonita adquire uma propriedade bastante significativa chamada capacidade de troca catiônica (CTC), esta propriedade é essencial para a realização de modificações na estrutura da bentonita (BRIGATTI et al., 2013; SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013).

A montmorillonita apresenta estrutura composta por folhas e camadas como mostra a Figura 4. Cada camada é composta de dois tipos de folhas estruturais: tetraédrica (T) e octaédrica (O). A folha tetraédrica é composta por tetraedros silício-oxigênio ligados aos tetraedros vizinhos, compartilhando três cantos (oxigênios basais), resultando em uma rede hexagonal. O quarto canto restante (oxigênio apical) de cada tetraedro faz parte da folha octaédrica adjacente. A folha octaédrica é geralmente composta de alumínio ou magnésio em coordenação seis vezes com o oxigênio da folha tetraédrica e com hidroxila. As duas folhas juntas formam uma camada. As várias camadas podem ser unidas em um cristalito de argila por cátions intercalares, pela força de Van der Waals, pela força eletrostática ou pela ligação de hidrogênio (JAYRAJSINH et al., 2017).

**Figura 4:** Estrutura da montmorillonita.



**Fonte:** Adaptado de Bergaya et al, 2011.

Na estrutura da montmorillonita existe um fator que pode afetar a natureza, o comportamento e possíveis aplicações desse argilomineral. Este fator está diretamente relacionado ao tipo de cátion presente no espaço interlamelar, por exemplo, na montmorillonita sódica a espessura da camada hidratada é aproximadamente 0,25 nm, contudo quando o cátion trocável for o cálcio ou magnésio a espessura da camada hidratada é aproximadamente de 0,42 a 0,45 nm, por isso, o espaçamento interlamelar sofre variação conforme a natureza do cátion de compensação. Uma vez variada o tamanho da camada hidratada, novas propriedades são

atribuídas ao argilomineral possibilitando diferentes tipos de modificações. Posto isso, o espaçamento basal da montmorillonita sódica compreende cerca de 1,25 nm e da montmorillonita cálcica é de 1,42 a 1,45 nm (SHAMSUDDIN et al., 2014).

Outro fator relevante é a capacidade de troca catiônica (CTC) da montmorillonita, o valor varia na faixa de 80-120 cmol(+)/Kg para a montmorillonita sódica e cerca de 40-70 cmol(+)/Kg para montmorillonita cálcica (BERGAYA et al., 2011; BERGAYA et al., 2013). A CTC confere a esse argilomineral uma gama de modificações químicas, uma vez que suas propriedades podem ser facilmente modificadas, bem como suas aplicações. (WU et al., 2011). Vale ressaltar que, além do espaço interlamelar a montmorillonita também pode ser modificada na região de superfície e na região de bordas e que este trabalho se propõe modificar principalmente a superfície da mesma com o objetivo de sintetizar híbridos de NiO/bentonita (BEE et al., 2018).

De acordo com a literatura, existe uma grande versatilidade de modificações em bentonitas, muitas delas são para fins industriais, porém podem ser utilizadas como suporte para catalisadores, dispositivos eletrônicos, processos de adsorção, cosméticos, entre outros (UMMARTYOTIN et al., 2016). Essas aplicações ocorrem devido os diferentes tipos de tratamentos e/ou modificações que resultam em novos materiais e, conseqüentemente, amplia o seu campo de aplicação (WU et al., 2009; BERGAYA et al., 2011; LAGALY et al., 2013).

#### **2.4 Bentonitas modificadas com óxidos metálicos e suas aplicações**

Os processos em que óxidos metálicos são impregnados em argilas, especialmente as bentonitas, são reportados na literatura com a finalidade de formar sólidos com diferentes propriedades e características particulares. As diversas modificações químicas proporcionam aos materiais resultantes grande estabilidade frente a altas temperaturas, acréscimo na área superficial específica, além de melhorar a capacidade de adsorção e da atividade catalítica, e, conseqüentemente, uma melhor distribuição da fase ativa (FARIAS et al., 2015; SZOSTAK & BANACH, 2019).

O processo de impregnação depende de algumas variáveis, dentre elas o método que será utilizado, o material que será impregnado, as propriedades das partículas, a natureza das substâncias ativas e as condições de secagem e ativação. As duas etapas principais desse processo são a impregnação e a secagem. Posteriormente, o material é calcinado ou reduzido, até gerar as formas ativas do metal (MOTSHEKGA et al., 2015; JIANG et al., 2018).

Sabe-se que existem diversos procedimentos para incorporar óxidos metálicos em

bentonitas, porém a literatura evidencia os seguintes métodos: precipitação (SZOSTAK; BANACH, 2019), coprecipitação (BABU E ANTONY, 2019) impregnação (AHMAD et al., 2017; JIANG et al., 2016), combustão em solução (JIANG et al., 2018), dispersão física, sol-gel (XU; YU; LIU, 2014), imersão (AMADIO et al., 2017), redução da fase líquida (YU et al., 2020), hidrotérmico (FARIAS et al. 2015) e o método de umidade incipiente (CoAP) (MARKOVIC et al., 2019). A coprecipitação é um método bastante vantajoso comparado com as outras técnicas, isso devido seu baixo custo, que se mostra inferior aos demais, além disso, não necessita de equipamentos sofisticados e não gera efluentes e resíduos em grandes quantidades, reduzindo impactos ambientais (RANGEL et al., 2020; YANG et al., 2020).

O processo de impregnação por coprecipitação baseia-se na elaboração de um catalisador seguido da etapa de calcinação. Esta, nada mais é que um procedimento endotérmico, capaz de remover compostos voláteis em uma amostra, oxidar matéria orgânica, alterar a estrutura cristalina de determinadas substâncias, produzir óxidos, realizar a decomposição térmica e remover impurezas indesejadas. O catalisador em questão é obtido a partir da mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, sais hidratados, por exemplo) com o suporte, a bentonita neste caso (RANGEL et al., 2020; MARINS et al., 2020).

A formação de nanocompósitos e/ou híbridos de óxidos metálicos suportados em argilas vem sendo descritos na literatura, em processos cujas modificações são feitas utilizando o  $TiO_2$  na sua maioria (AMADIO et al., 2017; MISHRA et al., 2018; CAO et al., 2020), o óxido de zinco ( $ZnO$ ) (XU; YU; LIU, 2014; SOLTANI et al., 2016; SZOSTAK; BANACH, 2019), óxido de cobre ( $CuO$ ) (KHAORAPONG et al., 2015; FARIAS et al., 2015; SZOSTAK; BANACH, 2019), óxido de cério ( $CeO_2$ ) e óxido de níquel ( $NiO$ ) (HSU et al., 2009; JIANG et al., 2016; JIANG et al., 2018; MOFRAD, 2019). A argila bentonita é bastante utilizada nos estudos de impregnação de óxidos, devido ao fato de que sua estrutura em camadas promove uma forte interação com a estrutura dos óxidos, fato que as tornam um excelente suporte catalítico (JIANG et al., 2018). A Tabela 2 mostra as inúmeras aplicações das bentonitas como suporte para impregnação de óxidos metálicos.

**Tabela 2:** Óxidos metálicos suportados em bentonita.

Híbridos	Método	Aplicações	Autor/Ano
Óxido de Grafeno/bentonita	Redução em fase líquida	Tratamento de água contaminada por Chumbo	Yu et al. (2020)
$CuO$ , $ZnO$ e $CeO_2$ /bentonita	Hidro/Solvotérmico	Biodiesel	Farias et al. (2015)

Óxido de manganês/bentonita	Coprecipitação	Adsorção de arsênico	Hua (2018)
Óxido de polietileno/bentonita	Hidro/Solvotérmico	Separação e purificação de montmorilonita	Thuc et al. (2010)
ZnO/bentonita	Assistido por micro-ondas	Atividade antibacteriana	Motshekga et al. (2015)
ZnO/bentonita	Coprecipitação	Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina e bisfenol	Szostak et al. (2019)
NiO/bentonita	Impregnação	Obtenção da anilina via hidrogenação catalítica do nitrobenzeno	Jiang et al. (2016)
NiO/bentonita	Combustão em solução	Metanação de CO <sub>2</sub>	Jiang et al. (2018)
NiO/bentonita	Impregnação	Hidrogenação de biodiesel	Zhu et al. (2019)
NiO/bentonita	Método Poliol	Sensor de peróxido de hidrogênio	Hsu et al. (2009)
NiO/bentonita	Impregnação	Reação de reforma a seco	Mofrad (2019)
NiO/bentonita	Impregnação e coprecipitação	Produção de Hidrogênio	B.Jiang et al. (2016)

**Fonte:** Própria, 2021.

A partir da análise dos dados da tabela, é possível perceber que ainda é escasso o número de trabalhos que modificaram bentonita com óxido de níquel, além do mais, nenhum dos artigos encontrados aplicaram tais materiais na fotodegradação de corantes, o que enfatiza a relevância deste estudo.

## 2.5 Óxido de níquel: obtenção e suas aplicações

Entre os vários tipos de nanomateriais, os óxidos metálicos têm atraído crescente interesse tecnológico e industrial. Nas últimas décadas, o óxido de níquel (NiO) recebeu considerável atenção devido à sua excelente resistência elétrica, magnética e propriedades catalíticas. O NiO pode ser preparado através de vários métodos, como a rota sol-gel, microondas e hidrotermal, método de coprecipitação química, método de refluxo, processo termoquímico, eletrodeposição, método de eletro spinning, redução de sais metálicos seguida de oxidação de espécies metálicas, entre outros (KRISHNAKANTH et al., 2016; BASHIR et al., 2019). Além disso, é um material que pode ser facilmente sintetizado, possui um custo de preparação muito baixo e baixa toxicidade (CHEN et al, 2017; DUBEY et al., 2018; GRACIEN et al, 2019).

A forma mineralógica frequentemente encontrada do óxido de níquel na natureza é a

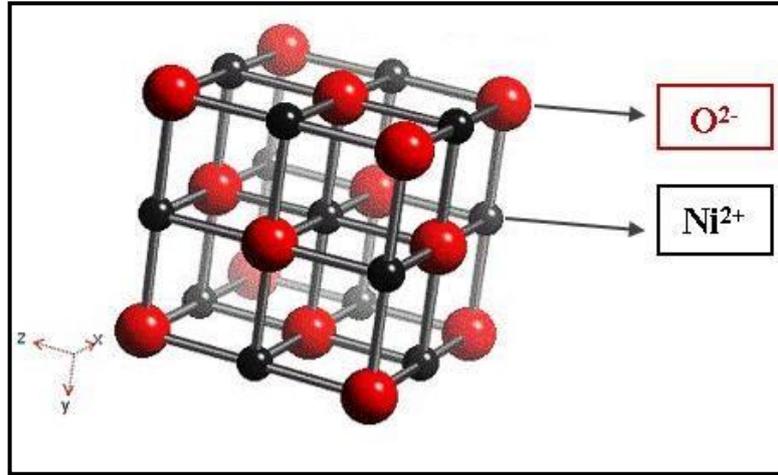
bunsenita, um mineral raro, com teor de níquel superior a 78%, coloração verde-pistache escuro e solubilidade em hidróxido de amônio e cianeto de potássio (TIAN et al, 2018). É considerado um semicondutor modelo com condutividade do tipo p, devido à sua ampla energia de band-gap oscilando de 3,6 a 4,0 eV (ANANDAN e RAJENDRAN 2015; CHAUHAN; TIWARI, 2018; TIAN et al, 2018).

Devido à sua versatilidade, o óxido de níquel é útil em diversas aplicações, como filme condutor transparente (TASDEMIRCI, 2020), sensores químicos (MEZHER et al., 2020), memória de acesso aleatório resistiva (SON et al., 2011), dispositivos emissores de luz de ponto quântico como camada de transporte de orifícios (ZHANG et al., 2020), materiais antiferromagnéticos (CAMPOS et al., 2020), baterias (TOGASAKI et al., 2020), células solares, capacitores, catalisadores, semicondutor tipo-p e pigmentação de vários materiais são algumas das aplicações mais recentes e importantes do material óxido de níquel (ANANDAN e RAJENDRAN 2015; SUTAR et al., 2019).

Quanto ao uso como catalisador, o óxido de níquel apresenta alta atividade catalítica em algumas reações, como por exemplo: a combustão catalítica do metano (TASDEMIRCI, 2020). No entanto, apresenta também baixa área superficial (TASDEMIRCI, 2020; GRACIEN et al, 2019). Logo uma alternativa para solucionar esse problema é o uso de suporte catalítico, como por exemplo, a bentonita, cuja finalidade é aumentar a área superficial específica, melhorar a dispersão da fase ativa sobre o suporte, a fim de maximizar a presença dos sítios ativos no meio reacional (WU et al., 2011).

No que se refere a estrutura cristalina do óxido de níquel, este pode apresentar duas simetrias específicas: a romboédrica, em que todos os ângulos são iguais, porém diferentes de 90°, podendo ser alcançada a uma temperatura de aproximadamente 295 K e a cúbica de face centrada (FCC), em que todos os ângulos devem ser iguais a 90°, podendo ser alcançada a uma temperatura acima de 475 K (CHEN et al, 2017; GRACIEN et al, 2019), essa semelhante à estrutura do NaCl, comumente conhecida como estrutura de sal de rocha, como mostra a figura 5 (CHAUHAN; TIWARI, 2018; GRACIEN et al, 2019).

**Figura 5:** Modelo do Óxido de Níquel com estrutura cúbica de face centrada (NiO).



**Fonte:** Adaptada de CABRAL, 2015.

Como já mencionado, na estrutura cúbica de face centrada todos os ângulos são iguais a  $90^\circ$ , porém é necessário salientar que o níquel possui um raio iônico maior em relação ao tamanho do sítio octaédrico, por consequência, sua acomodação na estrutura sofre uma leve distorção, ocasionando uma rede cujos ângulos assumem valores de  $90^\circ 4'$  ao invés de  $90^\circ$  (KORTE, 1985). Em relação a estequiometria, o óxido de níquel sofre perda desta, por causa do excesso de oxigênio e vacâncias no sítio de Ni (CHEN et al, 2017; DUBEY et al., 2018). No que diz respeito à obtenção do óxido de níquel em sua forma pura, a literatura reporta diversos métodos de obtenção, estes estão descritos na Tabela 3, tal como as temperaturas de calcinações e algumas das aplicações.

No que se refere ao NiO obtido pelo método de coprecipitação e aplicado em fotocatalise heterogênea, a literatura reporta alguns artigos, e dois deles são mostrados na tabela 3. No primeiro, Khatri e Rana (2019) sintetizaram nanopartículas NiO dopadas com cobalto pelo método de coprecipitação. A estrutura cristalina cúbica das nanopartículas de NiO sintetizadas foi confirmada por difração de raios-X. O comportamento estrutural, morfológico, composição elementar e propriedades ópticas das nanopartículas preparadas foram investigados por FTIR, MEV, MET, EDS e espectroscopia UV-Vis. O gap óptico foi determinado usando espectros de UV e observou-se que este diminui com um aumento na concentração de íon cobalto. Verifica-se que a degradação percentual na concentração do corante aumenta com o tempo de irradiação e com o aumento da concentração de dopagem do cobalto em NiO. A solução de corante degradou cerca de 94% em 50 min na presença de

radiação solar.

**Tabela 3:** Métodos de obtenção, temperatura de calcinação e aplicações do óxido de níquel.

Autor/Ano	Método	Temperatura(°C)	Aplicações
Abreu et al. (2017)	Coprecipitação	1000 e 1100 por 2-4h	Biodiesel
Bashir et al. (2019)	Biossíntese	500 por 2h	Fotodegradação de cianeto livre
Caldas et al. (2015)	Sol-gel	400 por 4h	Produção de pilhas a combustível.
Harraz et al. (2010)	Sol-gel	750 por 5 h	Fotodegradação de EDTA
Krishnakanth et al. (2016)	Coprecipitação	400 e 700 por 2h	Estudo das propriedades estruturais e magnéticas
Melo et al. (2006)	Precusores poliméricos	800 por 4h	Materiais fotoluminescentes
Oliveira et al. (2016)	Hidrotermal	300 por 2h	Oxidação do metanol
Sutar, Barkul e Patil (2019)	Precipitação	500 por 4h	Redução catalítica do p-nitrofenol e do p-aminofenol
Thambidurai et al. (2020)	Coprecipitação	400 por 2h	Atividade Bactericida
Yang et al. (2019)	Decomposição química	500 por 2h	Produção de Hidrogênio
Khatri e Rana (2019)	Coprecipitação	400 por 4h	Fotodegradação do azul de metileno
Khatri e Rana (2020)	Coprecipitação	400 por 4h	Fotodegradação do azul de metileno e rosa bengala

**Fonte:** Própria, 2021.

No segundo estudo, Khatri e Rana (2020) sintetizaram nanopartículas NiO dopadas com ferro pelo método de coprecipitação. As propriedades estruturais e ópticas das amostras foram investigadas por FTIR, MEV-EDS e espectroscopia UV-Vis. A análise de DRX revelou a natureza nanocristalina das amostras preparadas, enquanto FTIR mostrou a presença de várias bandas funcionais presentes. As análises de MEV-EDS mostraram uma morfologia irregular das partículas. A análise UV-Vis mostrou um desvio conforme o conteúdo de dopagem de ferro aumentava, indicando diminuição nos valores de band-gap óptico. A partir dos estudos fotocatalíticos, descobriu-se que as nanopartículas de NiO dopadas com Ferro se mostraram fotocatalisadores eficientes com eficiência de degradação de 86%.

### **2.5.1 Método de coprecipitação**

O método de coprecipitação vem se destacando por ser uma maneira fácil desintetizar partículas de vários tamanhos, oferecendo muita flexibilidade. O método é simples, relativamente rápido e de baixo custo. Este método concede um material de alta pureza através de uma rota ecológica, sem a necessidade de solventes orgânicos perigosos, nem de tratamentos sob alta pressão, uma vez que seu procedimento consiste apenas em uma reação química entre o precursor e o mineralizante (uma base) sob aquecimento e agitação (RANGEL et al., 2020; YANG et al., 2020).

Entre os diferentes processos usados para preparar o NiO, o método de coprecipitação pode controlar o tamanho e a morfologia das partículas, a fase cristalina e a química da superfície dos produtos. A dopagem com elementos de metal de transição, como por exemplo, o níquel, modifica as propriedades magnéticas, ópticas e, em certa medida, estruturais (RANGEL et al., 2020; YANG et al., 2020).

Além da obtenção de óxido de níquel, a literatura ainda reporta outras partículas de óxidos metálicos que também foram sintetizadas com sucesso usando o método de coprecipitação, como óxido de ferro (YANG et al., 2019), ferrita de níquel (VINOSHA et al., 2017), óxido de zinco (RANGEL et al., 2020; ZHAO et al., 2018) e óxido de estanho (SHAKERIAN et al., 2012). No entanto, vale destacar que são poucos os trabalhos em que bentonitas foram modificadas com NiO, o que faz com que esse trabalho sintetize e utilize um material ainda pouco explorado na literatura e que tem como suporte um material abundante e de baixo custo no estado da Paraíba.

Um outro ponto que deve ser ressaltado é que não basta apenas que o método de obtenção e o material sejam viáveis economicamente e ambientalmente, o processo utilizado na degradação do corante também deve apresentar essas vantagens. Assim, dentre as metodologias conhecidas para tratamento de efluentes têxteis, que apresentam essas vantagens supracitadas destaca-se a fotocatalise heterogênea, que vem sendo foco de muitos estudos, por demonstrarem boa eficiência na degradação e mineralização de substratos recalcitrantes (LACERDA et al., 2020).

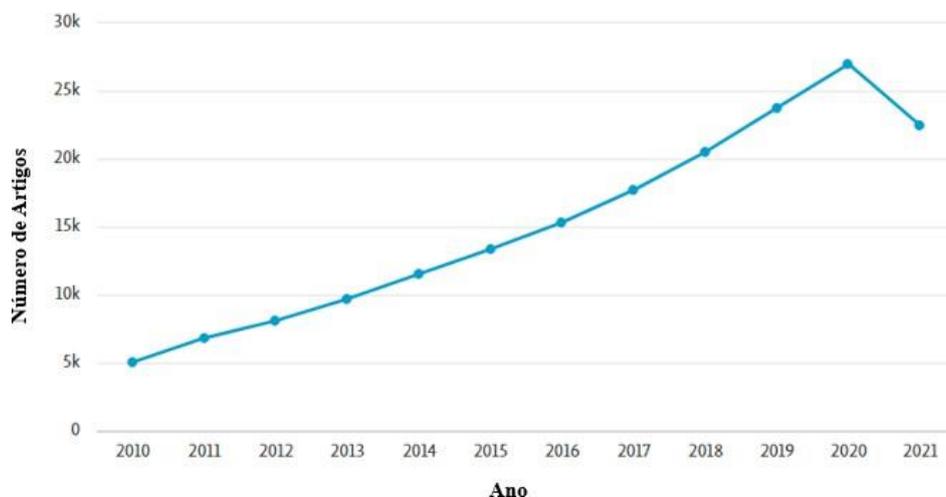
## **2.6 Fotocatálise heterogênea**

A fotocatalise heterogênea surgiu em 1970 quando os pesquisadores iniciaram estudos sobre processos fotoeletroquímicos com o intuito de promover a criação de novos combustíveis a partir de matérias-primas mais baratas, por meio da conversão de energia solar em química.

Dentre os principais pesquisadores que introduziram essa linha de pesquisa, destacam-se os autores Fujishima e Honda (1972) que conseguiram descrever o processo de oxidação da água promovida pela ação fotocatalítica do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o qual produziu hidrogênio e oxigênio após sofrer irradiação em uma célula fotoeletroquímica. A partir disso, muitos pesquisadores se dedicaram ao estudo de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (FUJISHIMA e HONDA, 1972).

A fotocatalise aplicada em processos de descontaminação tem sua primeira abordagem descrita nos trabalhos de Pruden e Ollis (1983), no qual foi apresentado todo o processo de mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos enquanto o sistema era iluminado com presença de suspensão de  $\text{TiO}_2$ . Desde essa época, a fotocatalise heterogênea vem sendo bastante estudada por diferentes grupos de pesquisa devido seu vasto campo de possibilidades de aplicações como método de degradação de poluentes (CHEN et al., 2020; HONORIO et al., 2019; RAUF et al., 2011; RAUF AND ASHRAF, 2009). O crescimento acelerado em diversas áreas e países do uso da tecnologia fotocatalítica é apresentado na Figura 6.

**Figura 6:** Número de publicações utilizando a fotocatalise heterogênea como tecnologia para remediação ambiental na última década pelo banco de dados Scopus.

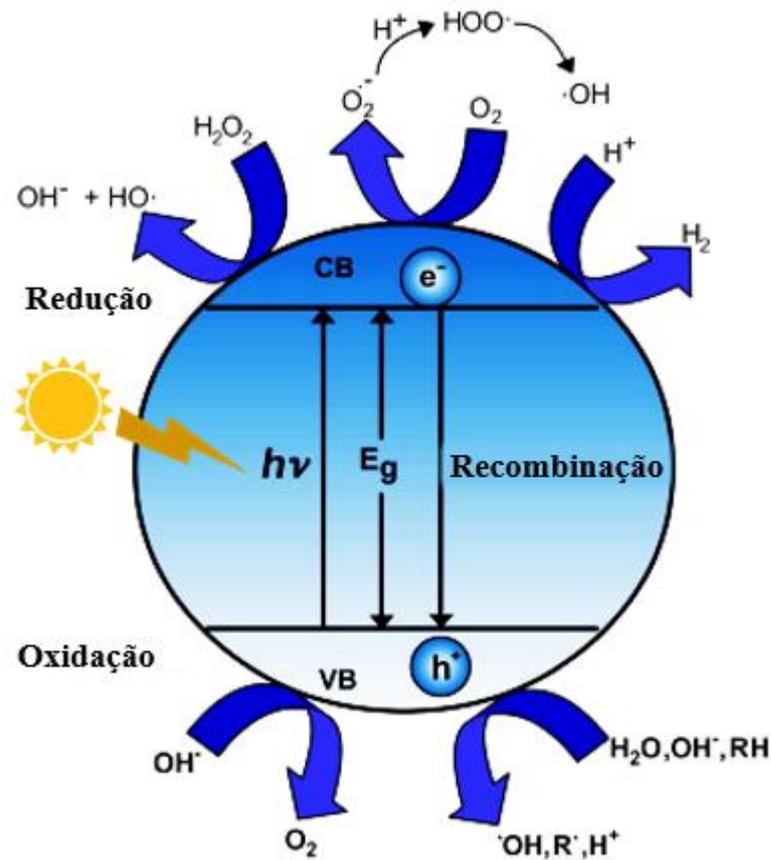


**Fonte:** Scopus, 2021.

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pelo uso de semicondutores ativados por luz solar ou artificial (QIAN et al., 2018). Seu princípio se baseia na absorção de fótons de energia igual ou superior ao do *band gap* do semicondutor para que ocorra a excitação dos elétrons da

banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), originando assim um par elétron/buraco ( $e_{bc}^-/h_{bc}^+$ ) (BYRNE et al., 2017; SHEN et al., 2017; HONORIO et al., 2019). Os pares elétron-buraco foto gerados podem sofrer recombinação ou migrarem para superfície do semicondutor e provocarem reações de oxidação-redução (SINGH et al., 2018; MITTAL e KHANUJA, 2019; KUMAR et al., 2019). O mecanismo simplificado é ilustrado na Figura 7.

**Figura 7:** Mecanismo simplificado da geração de radicais na fotocatalise heterogênea

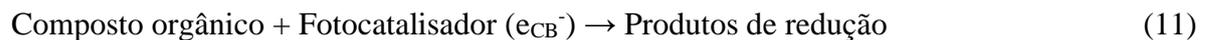
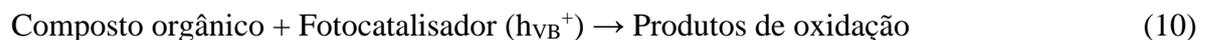
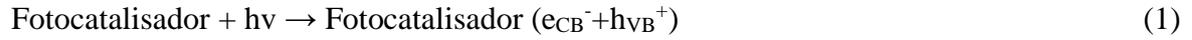


**Fonte:** Adaptado de Machado *et al.*, 2012.

Normalmente os  $h_{bv}^+$  reagem facilmente com  $H_2O$  da superfície e produz  $\cdot OH$ , enquanto  $e_{bc}^-$  na maioria das vezes reagem com  $O_2$  para produzir assim  $O_2^-$  (ânion superóxido) (HONORIO et al., 2019). Os radicais formados nos processos foto-oxidativos apresentam um potencial reativo tão elevado, que promovem a degradação fotocatalítica de muitas substâncias, inclusive as que apresentam arranjos moleculares complexos e/ou com cadeias longas (AJMAL et al., 2014). Com isso, Rauf et al. (2011) reforça em estudos sobre os fundamentos e aplicação de degradação fotocatalítica mostram que não necessariamente a degradação ocorre exclusivamente através do radical hidroxilas, mas também por meio de outras espécies

radicais, como  $O_2^{\cdot-}$  e  $HO_2^{\cdot}$  (AJMAL et al., 2014; RAUF e ASHRAF, 2009).

As principais reações que envolve o processo de degradação são representadas abaixo (AL-MAMUN; KADER; ISLAM; KHAN, 2019; HASANPOUR; HATAMI, 2020):



### 2.6.1 *Parâmetros operacionais que afetam o processo de fotodegradação*

A fotocatalise heterogênea sofre a influência de vários parâmetros operacionais, tais como a concentração do corante, as propriedades, a concentração e a forma de uso do catalisador, temperatura, pH e a fonte luminosa que proporciona a radiação UV, entre outros (ZOUHIER et al., 2020; MORADI et al., 2021). A seguir são apresentadas informações a respeito de alguns desses parâmetros, mais especificamente dos que serão avaliados nesse trabalho.

#### 2.6.1.1 *Concentração inicial do corante*

Sabe-se que o entendimento da dependência da taxa de reação fotocatalítica associada à concentração do substrato é de grande relevância. A taxa de degradação está diretamente ligada com a probabilidade de formação de radicais  $\cdot OH$  na superfície do catalisador bem como com a probabilidade deste radical interagir com as moléculas do corante. Ao passo que se aumenta a concentração inicial do corante, há um aumento da probabilidade reacional entre a

molécula do corante e os agentes oxidantes radicais  $\bullet\text{OH}$ ), o que promove acréscimo na taxa de degradação (CHANU et al., 2019; ZOUHIER et al., 2020). Todavia, este comportamento é observado até um certo tempo, depois disso a eficiência da degradação do corante diminui à medida que a concentração aumenta.

O fundamento deste comportamento baseia-se no fato de que em altas concentrações do corante ocorre uma redução na geração de radicais livres na superfície do catalisador, pois os sítios ativos do catalisador estão envolvidos por íons do corante. Outro mecanismo que pode explicar esse padrão é que, estando a solução muito concentrada, a absorção de radiação UV se dá nas moléculas do corante em detrimento do catalisador. Ocorre, portanto, uma dificuldade para que a luz atinja a superfície do catalisador ocasionado pelo mascaramento das moléculas de corante. Esse mecanismo impossibilita a formação dos radicais responsáveis pela oxidação (SOUTSAS et al., 2010; MORADI et al., 2021). Dessa maneira, os mecanismos cinéticos da fotodegradação divergem do esperado, o que ocasiona um decréscimo da taxa com o aumento da concentração do agente poluente (RIGONI, 2006).

#### *2.6.1.2 Concentração do fotocatalisador*

É sabido que alguns parâmetros são capazes de alterar o desempenho do catalisador, entre eles está a sua concentração, o catalisador de fato, a cristalinidade e a sua forma na solução, seja ela em suspensão ou imobilizado (CHANU et al., 2019; MASHAYEKH-SALEHI et al., 2020).

É esperado que o aumento na concentração do catalisador seja seguido por um aumento na taxa de reação. Todavia, a partir de certo limite de concentração do catalisador, ocorre uma diminuição da taxa de degradação e esta não mais dependerá da concentração. A elucidação deste fato está relacionada à disponibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador e à introdução de luz na suspensão. Quando há um acréscimo nas partículas do catalisador, há também um aumento da disponibilidade de sítios ativos, entretanto existe uma redução da incidência de luz e do volume irradiado. Em suma, quando se atinge um valor superior ao limite, uma adição na concentração do catalisador pode suscitar uma turbidez, bloqueando o trajeto da luz e gerando com isso distorção na eficiência do processo (MASHAYEKH-SALEHI et al., 2020; ZOUHIER et al., 2020).

Deve-se respeitar, portanto, a concentração otimizada do catalisador (ligada diretamente à concentração do concomitante) e com isso evitar os excessos, bem como promover uma total absorção dos fótons de luz, e com isso, assegurar uma eficiente fotodegradação (MORADI

et al., 2021).

### 2.6.1.3 pH

O pH é um dos parâmetros de maior relevância na degradação fotocatalítica de corantes, visto que as características de carga elétrica da superfície do catalisador, bem, bem como o estado de ionização podem ser afetadas e alterar a eficiência da fotocatalise (CHANU et al., 2019). Em geral, diferentes catalisadores terão diferentes atividades na reação fotocatalítica. Tudo isso pode ser atribuído à natureza do poluente e do catalisador em diferentes pH. No entanto, é difícil interpretar a influência do valor do pH no processo de fotodegradação devido às suas múltiplas funções. O valor do pH influencia na capacidade de dissociação dos compostos, na distribuição de carga na superfície do catalisador e no potencial de oxidação da banda de valência do catalisador (ZOUHIER et al., 2020)

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é uma propriedade das partículas sólidas em amostras aquosas. O valor  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é determinado pelas características do catalisador, por exemplo, a carga superficial do catalisador é descrita pelo íon que se encontra na superfície de sua estrutura (CHANU et al., 2019). Portanto, se o pH estiver abaixo do valor  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial do catalisador seria positiva para que os ânions possam ser adsorvidos. Por outro lado, se o pH estiver acima do valor  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial seria negativa para que os cátions possam ser adsorvidos (MORADI et al., 2021).

De modo geral, a reação fotocatalítica pode ocorrer em qualquer pH, todavia, a depender da composição do efluente, ela pode proceder de forma mais eficaz em pH ácido, neutro ou básico (ZOUHIER et al., 2020).

Em pH neutro ou básico, ocorre uma maior formação de radicais hidroxila  $\bullet\text{OH}$  devido à grande presença de íons hidróxido. Sendo assim, nessas condições de pH, é verificado um aumento da taxa de fotodegradação para a grande maioria dos corantes AZOcatiônicos (SILVA, 2016; CHANU et al., 2019).

Por outro lado, em pH ácido ( $\text{pH} < 6,8$ ) a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente. Desse modo, as moléculas do corante aniônico, altamente solúvel com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, sofrem atração eletrostática e são adsorvidas com facilidade na superfície do catalisador. Assim sendo, os corantes aniônicos podem apresentar uma melhor degradação em pH ácido (DALPONTE, 2015; ZOUHIER et al., 2020).

### 2.6.2 Uso de sequestradores na elucidação do processo fotocatalítico

Devido à grande eficácia dos processos fotocatalíticos na degradação de inúmeras classes de poluentes orgânicos, torna-se imprescindível o estudo dos mecanismos envolvidos nas reações. Assim, para determinar a contribuição de cada uma das espécies reativas que surgem no decorrer de um processo fotocatalítico é viável o uso de agentes sequestradores e/ou inibidores, que apresentem como principais características, alta seletividade e rápida interação, para que haja a formação de produtos estáveis com as espécies radicalares (WANG; LI; FU; CUI, 2018; TEIXEIRA et al., 2018).

Pesquisas apontam o álcool isopropílico como sendo o sequestrador de radicais hidroxila mais eficiente, por apresentar uma alta constante de velocidade de reação com o  $\bullet\text{OH}$ . A adição desse álcool ao meio reacional de foto-oxidação se mostra como uma boa alternativa para determinar se a oxidação é causada diretamente pelos buracos ou pelo radical (SELVAKUMAR et al., 2019; ARAUJO et al., 2020). Todavia, vale destacartambém o uso de outros álcoois como o metanol (ZHOU et al., 2016; XIE; HU; CHENG, 2016) e o terc-butanol (WANG; LI; FU; CUI, 2018; CHEN et al., 2015; RODRÍGUEZ et al., 2015), bem como a utilização de ânions inorgânicos como  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{Br}^-$  (ZHANG e NOSAKA, 2015).

A participação dos elétrons nos processos de foto-oxidação está diretamente relacionado com a capacidade de reduzir o oxigênio molecular presente no meio reacional à radical superóxido. Esse radical tem papel crucial, pois a adição de marcadores para elétrons, como o nitrato de prata -  $\text{AgNO}_3$ , comumente utilizado, podem inibir a reação, uma vez que prejudica a formação do radical (WANG; LI; FU; CUI, 2018; MORAIS et al., 2019; ARAUJO et al., 2020). Além do  $\text{AgNO}_3$ , outros sequestrantes de elétrons aparecem na literatura, como o  $\text{PO}_4^{2-}$  (BRAME et al., 2014),  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{N}_2$  (ZHANG et al., 2009)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\text{BrO}_3^-$  (ZENG et al., 2015).

A importância da participação da oxidação direta pelos buracos pode ser elucidada através da adição de espécies que interajam com eles preferencialmente ao substrato. O ácido etilenodiaminotetracético - EDTA é frequentemente usado, já que reage diretamente com os buracos (ZHOU et al., 2016; WANG; LI; FU; CUI, 2018; MORAIS et al., 2019; ARAUJO et al., 2020). Ademais, é importante ressaltar o uso do ácido fórmico (CHEN et al., 2015), trietanolamina (SELVAKUMAR et al., 2019), iodeto (JI et al., 2013; RODRÍGUEZ et al., 2015) e oxalato (CZILI e HORVA, 2008; JO e NATARAJAN, 2015).

## 2.7 Degradação fotocatalítica de corantes sintéticos

Os corantes são utilizados há muito tempo pelo ser humano. A princípio, eram

quase sempre retirados de fontes naturais, principalmente de fontes vegetais. Porém, muitas de suas propriedades estavam longe do ideal para as aplicações pretendidas. Tal problema conduziu ao desenvolvimento de corantes sintéticos com propriedades superiores, de baixo custo e rápida obtenção (MENG et al., 2020).

O uso do corante sintético tornou-se viável para fins lucrativos, principalmente no âmbito das indústrias têxteis, uma vez que, no processo de tingimento de tecidos consegue-se obter mais lucros devido à alta fixação do corante nas fibras do tecido (MENG et al., 2020).

A fixação dos corantes sintéticos nas fibras é realizada por inúmeras reações químicas, com o propósito de não ocorrer perda da coloração ao serem colocadas em água, alcançando assim uma boa resistência à remoção. Todavia, esses corantes possuem substâncias extremamente tóxicas, sendo, portanto, uma grande ameaça para o meio ambiente (SINGH et al., 2018).

Os corantes sintéticos se tornaram um grave problema ambiental devido seu descarte incorreto nas águas públicas, inibindo o processo de fotossíntese feito pelas algas, poluindo a vida aquática e contaminando, até mesmo, o tratamento de água de uso populacional. A adversidade enfrentada é causada pelo fato de que grande parte dos corantes se solubilizam na água dificultando sua retirada (MITTAL e KHANUJA, 2019).

Cerca de 60% dos corantes utilizados na indústria têxtil pertencem ao grupo reativo de vinil sulfonado, como é o caso do corante vermelho de remazol RB, que apresenta grupo cromóforo azo ( $-N=N-$ ). Essa classe de corantes é considerada uma das melhores no que diz respeito a parte econômica, por não precisarem de máquinas específicas para o seu processo, apresentam baixo custo para as indústrias e um brilho intenso no qual muitos corantes não possuem, o que faz com que sejam bastante utilizados. Devido à alta quantidade de grupos azos e a posição que ocupam no anel aromático esses compostos são coloridos (GRACIEN et al, 2019).

Os corantes sintéticos são altamente solúveis em água e geralmente tem uma alta taxa de descarga (percentagem de corante que não se liga as fibras e são liberados no efluente) atingindo até 50% da descarga. Assim, quanto maior a concentração, maior a dificuldade de remover o corante da água (MITTAL e KHANUJA, 2019).

No corpo humano, a preocupação é ainda maior, pois ao entrarem em contato com a corrente sanguínea, são metabolizados pelas enzimas do fígado e de outros órgãos. Essa metabolização provoca a quebra da molécula do corante, gerando subprodutos tóxicos, como aminas, benzidinas e outros compostos tóxicos que têm potencial para causarem câncer. (GRACIEN et al, 2019).

Os corantes sintéticos vêm se mostrando persistentes mediante as técnicas tradicionais de tratamento de efluentes, e este fato repercute na comunidade científica que busca veementemente novas técnicas, novos materiais, que sejam capazes de resolver ou minimizar essa problemática (SHIRAZI et al., 2020; MENG et al., 2020). Dentre os novos materiais que vêm sendo reportados na literatura para este fim, é destaque as argilas, que podem ser modificadas e aplicadas com eficiência na fotodegradação de corantes (MISHRA et al., 2018).

### ***2.7.1 Argilas aplicadas como suporte na fotodegradação de corantes***

Em estudos fotocatalíticos, os argilominerais estão sendo utilizados recentemente como suporte para o ancoramento de semicondutores, desenvolvendo fotocatalisadores com estrutura cristalina apropriada, mais ecológicos e com alta área superficial. Logo, a combinação de óxidos com estes suportes argilosos pode melhorar a foto-eficiência em relação aos semicondutores puros, resultando na presença de novos níveis de energia favorecendo a ocorrência de um maior número de cargas fotogeradas, e obtenção de fotocatalisadores ativos nessa tecnologia (BELVER et al., 2017, 2015; HONORIO et al., 2019). Sucessivamente, um resumo de trabalhos envolvendo a degradação de corantes frente a utilização de argilas combinadas com óxidos são apresentados.

Szostak e Banach (2019) modificaram bentonitas com ZnO e CuO e aplicaram na remoção de corantes orgânicos. Segundo estes autores o híbrido obtido pode ser usado com sucesso na fotodegradação do corante azul de metileno. Os resultados do estado de equilíbrio permitiram determinar modelos mais favoráveis de equilíbrio, cinética e os parâmetros termodinâmicos para os processos estudados, além de um melhor grau de remoção de corante da solução, cerca de 96,56% após 90 min.

Lacerda et al. (2020) sintetizaram o híbrido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/bentonita na forma de granulados e impregnado em lâminas de vidro e aplicaram na degradação fotocatalítica do corante reativo azul 19. Os resultados indicam que o semicondutor foi impregnado com sucesso na bentonita. Além disso, mostram que o híbrido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/bentonita suportado na forma de pastilhas apresentou melhor resultado na degradação reativa do corante azul 19, após 2h houve uma redução de 98% na banda referente ao grupo cromóforo, enquanto o material impregnado nas lâminas de vidro promoveu uma queda de 78% em 5h de tratamento.

Wang et al., (2017) obtiveram híbridos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonita pelo método hidrotérmico de redução de fase líquida e fizeram testes fotocatalíticos para degradação do laranja de metila com o intuito de investigar o desempenho da fotocatalise do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro

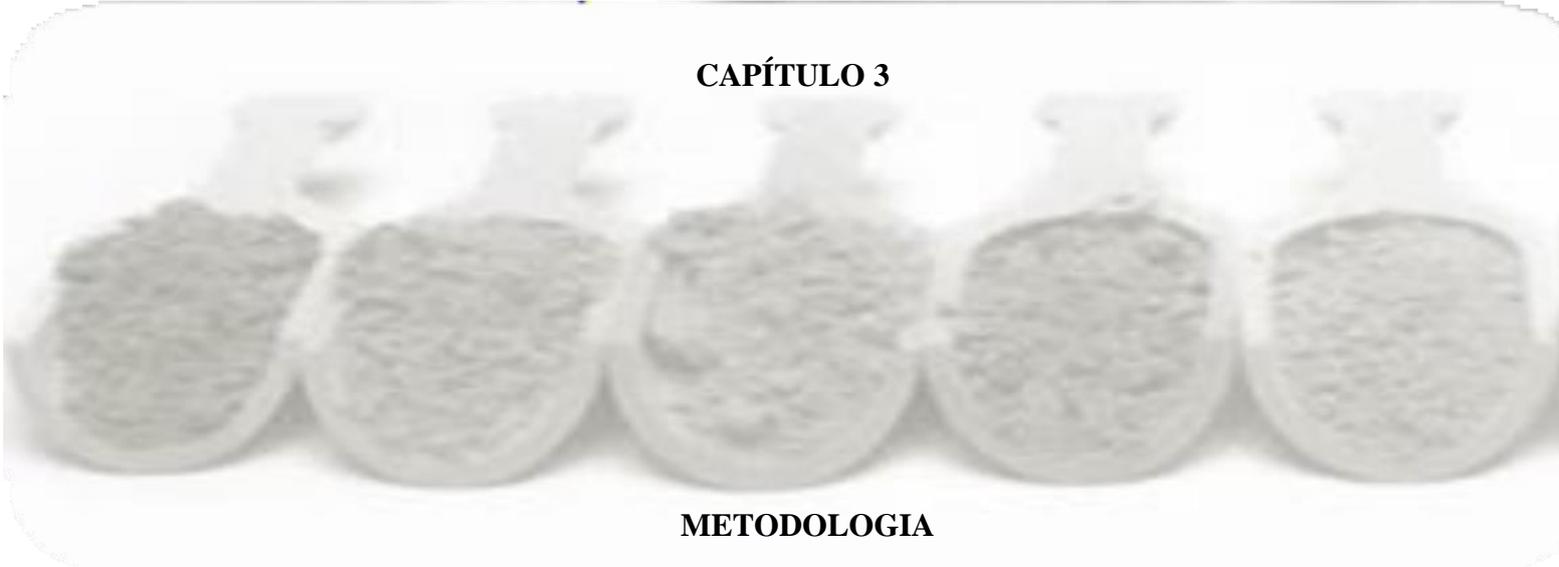
e  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  suportado em bentonita. Os resultados mostram que a taxa de degradação do laranja de metila foi cerca de 2,77 vezes mais eficiente com o híbrido  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /bentonita comparado com  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  puro dentro de 30 min de irradiação.

Kuang et al., (2020) sintetizaram  $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ /palygorskita pelo método solvotérmico seguido de tratamento térmico. A estrutura, morfologia e desempenho fotoelétrico das amostras foram analisados, e os resultados indicaram que as nanopartículas de  $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$  com tamanho de 25-30 nm foram adequadamente ancoradas na superfície das fibras de palygorskita. Fazendo uma comparação com  $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnO/ palygorskita}$ , este último exibiu uma atividade fotocatalítica significativamente melhora degradação do azul de metileno (MB), alcançando 99,68% e 99,48% de eficiência de degradação após 90 min de UV-vis ( $350 \leq \lambda \leq 780$  nm) e 100 min de luz visível ( $\lambda \geq 420$  nm) respectivamente.

Lopes et al., (2019) modificaram caulinita (kaol) com  $\text{TiO}_2$  utilizando o método sol-gel e aplicaram na degradação do corante azul de Coomassie brilhante. Dentre os nanocompósitos, a amostra calcinada a  $300^\circ\text{C}$ , KaolBT-300, apresentou o melhor desempenho fotocatalítico. A adição do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução contendo KaolBT-300 na concentração de 1,5 g/L aumentou a porcentagem de descoloração para 97,31% do corante da solução CBB após 120 min de irradiação. A cinética de descoloração do corante CBB obedece à lei da velocidade de pseudo-primeira ordem. Finalmente, a reutilização da amostra KaolBT-300 em três ciclos consecutivos de fotocatalise demonstrou uma estabilidade de adesão significativa das partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície da argila, indicando que ela pode ser usada em processos oxidativos avançados para a degradação de poluentes orgânicos.

Com relação às aplicações do híbrido  $\text{NiO/bentonita}$  em processos fotocatalíticos para degradação de poluentes aquáticos, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho com essa finalidade, todavia, são encontrados trabalhos utilizando o  $\text{NiO}$  puro, como exemplo, Eskandarloo, Badiei e Haug (2014); Motahari et al., (2014); Liu et al., (2020); Hanafi e Sapawe (2020).

**CAPÍTULO 3**



**METODOLOGIA**

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

A composição química da bentonita foi obtida por meio da reação desta com uma mistura de ácidos minerais (HF/HNO<sub>3</sub>) e posterior análise de espectroscopia de absorção atômica. Os constituintes encontrados são os seguintes: SiO<sub>2</sub> (52,98%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18,35%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,96%), Na<sub>2</sub>O (2,56%), MgO (2,47%), TiO<sub>2</sub> (0,18%), K<sub>2</sub>O (0,22%) e CaO (0,01 %) e perda por aquecimento a 950 °C de 18,6%.

Foi usada uma bentonita sódica (Bent) com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol(+)/kg, avaliado pelo método da troca com amônio (MACKENZIE, 1951; DOHRMANN, 2006), este valor está de acordo com a faixa de CTC presente em montmorillonitas, cujos valores estão entre 80-120 cmol(+)/kg (BERGAYA et al., 2011).

As soluções utilizadas no processo de formação dos híbridos foram preparadas utilizando-se os seguintes sais precursores, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec, 99%), Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Vetec, 98%) diluídos em água deionizada.

O corante utilizado foi o aniônico vermelho de remazol RB (C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>16</sub>S<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Cl, MM = 984,82 g/mol) fornecido por a Dye Star Company, Brasil.

#### 3.2 Preparação do NiO puro

Os materiais de partida para a obtenção do NiO puro foram os sais, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (nitrato de níquel hexahidratado), Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (acetato de níquel tetra hidratado), a base NH<sub>4</sub>OH (Hidróxido de Amônio) como agente precipitante e água destilada como solvente dispersante.

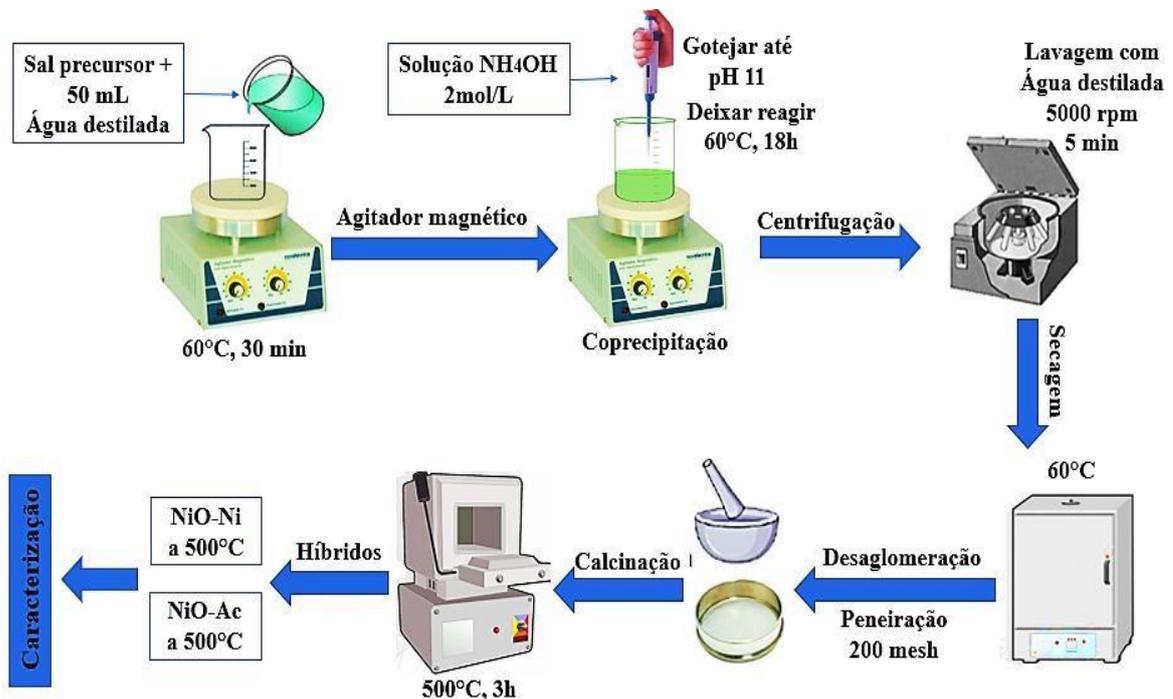
Duas sínteses foram realizadas para obter-se NiO, ambas pelo método de coprecipitação, seguindo as mesmas etapas, com alteração apenas do sal precursor. Na primeira síntese foi utilizado o Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e na segunda Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O obtendo assim as partículas de NiO, as quais foram nomeadas de NiO-Ni e NiO-Ac, respectivamente.

Na primeira etapa, foram dissolvidos 1,56 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e 1,33 g de Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, ambos em 50 mL de água destilada. Em seguida, foram agitados magneticamente, a 60° C durante 30 min. Logo após, uma solução de NH<sub>4</sub>OH 2 mol/L foi acrescentada gota a gota, até o pH da reação atingir aproximadamente 11 e assim propiciando a coprecipitação das espécies de níquel. A solução resultante permaneceu sob agitação e temperatura constante de 60 °C durante 18 h.

Na última etapa, o gel verde obtido em cada síntese, foi separado por centrifugação, lavado com água destilada para remover os subprodutos que foram gerados durante o processo da reação, seco em estufa a 60 °C durante 24 h, desaglomerado, peneirado em peneira de 200 mesh, e calcinado à temperatura de 500 °C por 3 h para então obter o NiO. Foi observado que após a etapa de calcinação, a cor da amostra muda de verde para marrom.

Os sólidos obtidos foram caracterizados nomeados de NiO-Ni, representando a síntese onde o sal precursor utilizado foi o nitrato de níquel hexahidratado, e NiO-Ac, representando a síntese onde o sal precursor utilizado foi o acetato de níquel tetra hidratado. A figura 8 apresenta o esquema do procedimento experimental da síntese do óxido de níquel puro.

**Figura 8** Esquema experimental para a síntese e obtenção do NiO puro.



Fonte: Adaptado de Brito et al., 2019.

### 3.3 Preparação dos Híbridos Bent/NiO

Os materiais de partida para a obtenção dos híbridos de Bent-NiO foram os sais, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (nitrato de níquel hexahidratado), Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (acetato de níquel tetra hidratado), a base NH<sub>4</sub>OH (Hidróxido de Amônio) como agente precipitante, água destilada como solvente dispersante e a bentonita como o suporte catalítico.

Duas sínteses foram realizadas com concentração de NiO equivalente a 10% da massa do híbrido formado, ambas pelo método de coprecipitação, seguindo as mesmas etapas das sínteses dos óxidos puros, com alteração apenas do sal precursor e da adição da bentonita. Na primeira síntese foi utilizado o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e na segunda  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obtendo as partículas de NiO suportadas em bentonita e nomeados de Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac, respectivamente.

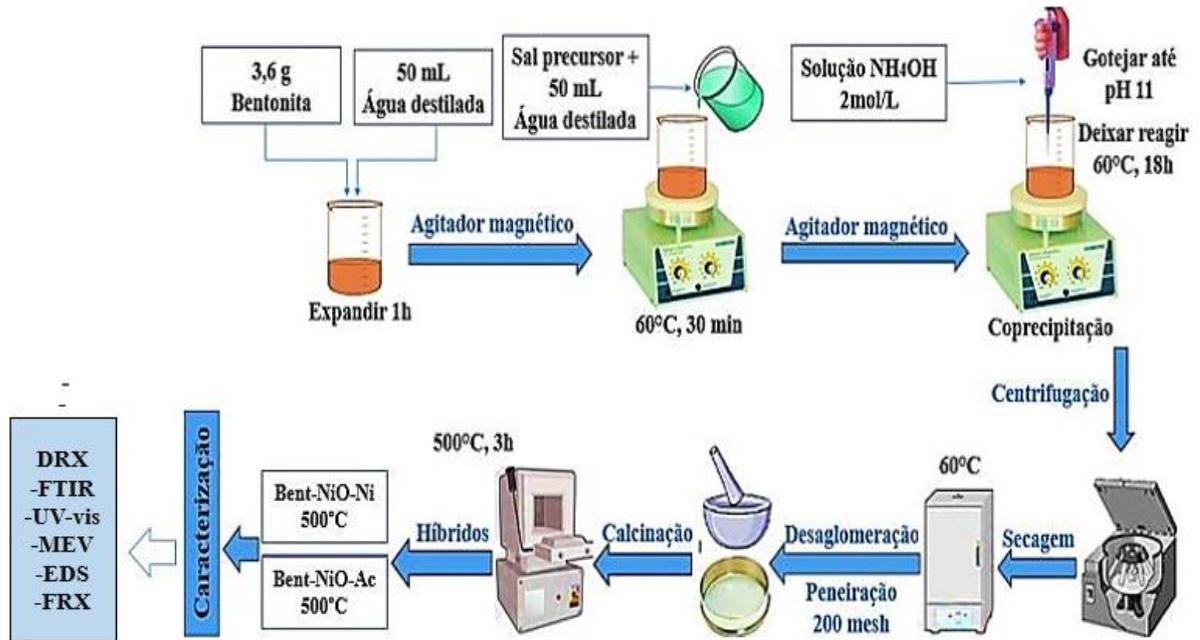
Na primeira etapa das sínteses, foram utilizados 3,6 g de bentonita previamente peneirada em peneira de 200 mesh e dispersa em 50 mL de água destilada. A mistura ficou em repouso durante 1 h para que houvesse a expansão da argila. Após a bentonita expandir, esta foi colocada para agitar a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 min em um agitador magnético (SPLABOR/SP-161).

Na segunda etapa, foram dissolvidos 1,56 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 1,33 g de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ambos em 50 mL de água destilada, e adicionados lentamente à mistura (bentonita + água destilada), a qual foi agitada magneticamente, novamente, a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 min. Em seguida, uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 mol/L foi acrescentada gota a gota, até o pH da reação atingir aproximadamente 11 e assim propiciando a coprecipitação das espécies de níquel. A mistura resultante permaneceu sob agitação e temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$  durante 18 h.

Na etapa final, o gel verde obtido em cada síntese, foi separado por centrifugação, lavado com água destilada para remover os subprodutos que foram gerados durante o processo da reação, seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 h, desaglomerado, peneirado em peneira de 200 mesh, e calcinado à temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por 3 h para então obter os híbridos de Bent-NiO. Foi observado que após a etapa de calcinação, a cor da amostra muda de verde para marrom.

Os sólidos finais foram nomeados de Bent-NiO-Ni, representando a síntese onde o sal precursor utilizado foi o nitrato de níquel hexahidratado, e Bent-NiO-Ac, representando a síntese onde o sal precursor utilizado foi o acetato de níquel tetra hidratado. A Figura 9 apresenta o esquema do procedimento experimental da síntese do óxido de níquel suportado em bentonita.

**Figura 9:** Esquema experimental para a síntese e obtenção dos híbridos Bent-NiO.



**Fonte:** Adaptado de Brito et al., 2019.

### 3.4 Equipamentos e Técnicas de Caracterização

As análises de caracterização foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), da UFPB em João Pessoa e no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da UFPI em Teresina.

#### 3.4.1 Difração De Raio-X

Com o propósito de se avaliar as fases cristalinas formadas, bem como a organização do material, a análise de difração das amostras foi realizada. Os difratogramas de DRX foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro modelo XD3A, marca Shimadzu, operando em velocidade de varredura de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ , utilizando como fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ) e  $2\theta$  de  $1,5$  a  $70^\circ$ , voltagem de  $2 \text{ kV}$ , à temperatura ambiente. O tamanho médio do cristalito do NiO foi estimado a partir do plano (200) de NiO pela equação de Scherrer eq 1.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (12)$$

Onde:

D = diâmetro médio das partículas

$K$  = constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética

$\theta$  = ângulo de ligação

$\beta$  ( $2\theta$ ) = largura na metade da altura do pico de difração

### ***3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva***

Com o intuito de observar se houve modificação na morfologia da bentonita bruta quando comparada com a superfície dos híbridos formados com NiO e, ao mesmo tempo, dispersão da fase ativa do fotocatalisador na superfície da bentonita, as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas. As análises de (MEV) e (EDS) foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, detector Apollo X-SDD.

### ***3.4.3 A espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Vis do Estado Sólido***

Com o objetivo de observar o surgimento de novas transições eletrônicas que possam ocorrer com a incorporação do NiO na estrutura da bentonita, a análise de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Vis do estado sólido foi realizada. O espectrômetro utilizado foi um SHIMADZU, modelo TCC-240.

### ***3.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier***

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (FTIR) foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações.

### ***3.4.5 Fluorescência de raios x (FRX)***

A análise de FRX foi realizada com o intuito de comprovar ou não a presença de NiO na composição dos híbridos sintetizados. A fluorescência de raio X (FRX), foi realizada em um aparelho da marca Shimadzu, modelo EDX-720, sob vácuo e colimador de 10 mm.

### 3.5 Características do corante e Medidas da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos híbridos Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac foi avaliada através da degradação do azo-corante VR – composto fornecido pela Dystar. O VR pertence à classe dos azo-corantes, e sua estrutura aniônica é mostrada na Figura 10

Esse corante apresenta fórmula molecular  $C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$ ,  $MM = 984,82$  g/mol, com absorvância máxima em 518 nm e valor de pKa na faixa de (6,2).

**Figura 10:** Estrutura do corante aniônico vermelho de remazol RB.



**Fonte:** Adaptado de Karaca et al., 2013.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em uma câmara de radiação confeccionada em madeira, contendo ventoinhas para circulação de ar e três lâmpadas UVC ( $\lambda = 254$  nm) de potência 30W (apenas uma lâmpada foi utilizada) – Figura 11.

**Figura 11:** Câmara de radiação utilizada para os ensaios de fotocatalise.



**Fonte:** Própria, 2021.

Foi utilizada uma concentração inicial do corante de 10 mg/L e foi avaliado o efeito da

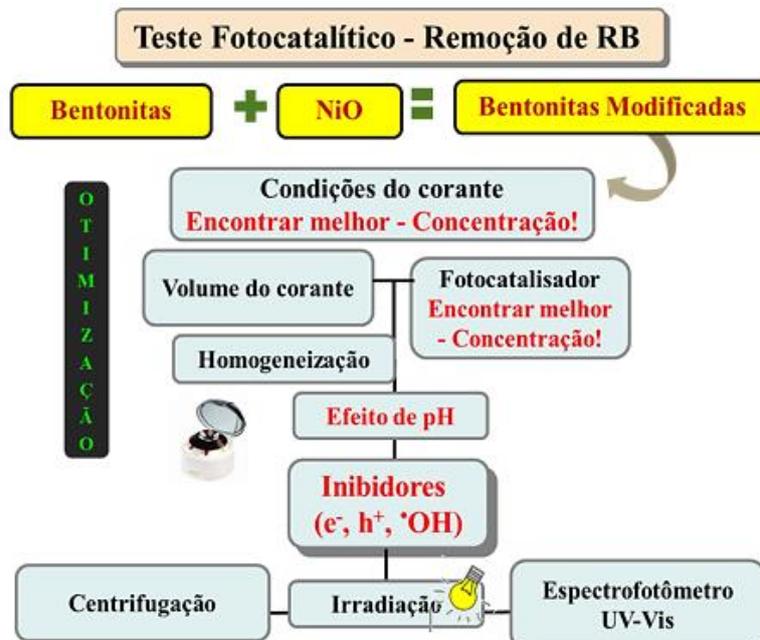
massa de fotocatalisador (0,2; 0,6; 1,0 e 1,4 g / L), pH (3, 7; 10) e tempo de irradiação (30 min, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 h) na eficiência de fotodegradação do corante. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de HCl e NaOH (0,1 mol/L) e as soluções foram centrifugadas para separação das fases. No decorrer das reações, o percentual de fotodegradação (%) foi calculado a partir da variação entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante VR, em (mg/L) e quantificada utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis – modelo UV-1800 (Shimadzu) no comprimento de onda de 518 nm (comprimento de onda de máxima absorção do corante utilizado) atribuído a ligação do grupo azo (N=N) do VR – eq 2. Testes com as mesmas condições citadas anteriormente foram realizadas na ausência de luz de modo a avaliar a capacidade de adsorção dos fotocatalisadores.

$$\text{Degradação\%} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

Onde  $C_0$  = concentração inicial do corante (mg/L),  $C$  = concentração final do corante (mg/L).

O procedimento geral dos testes fotocatalíticos encontra-se resumido no Fluxograma 1.

**Fluxograma 1:** Esquema do estudo proposto como metodologia para avaliação fotocatalítica.



Fonte: Própria, 2021.

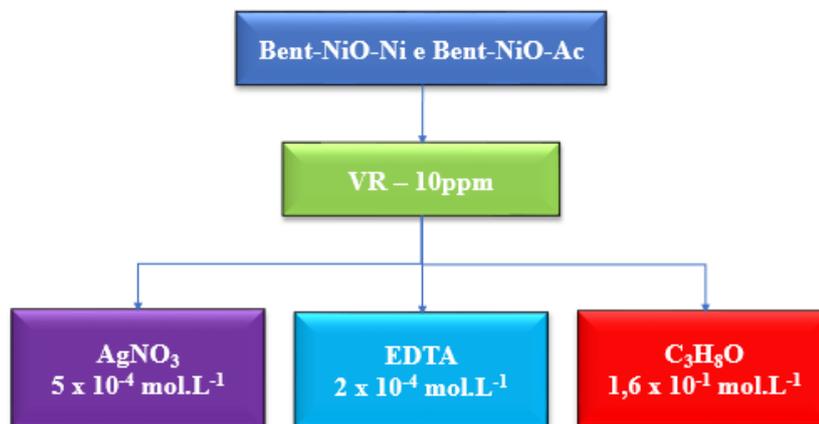
### 3.5.1 Determinação das espécies reativas nas reações fotocatalíticas

As espécies ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{h}^+$ ,  $\text{e}^-$ ) que influenciam na fotodegradação do VR foram determinadas utilizando reagentes que atuam como inibidores e/ou sequestradores desses radicais.

A avaliação da participação do radical hidroxila na fotocatalise do VR foi realizada através da observação da influência da adição de álcool isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  – 99,84% Neon) ao meio reacional. O nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$  – 99,8% Biotec) foi usado para avaliar a importância dos elétrons no processo de fotodegradação. O ácido etilenodiaminotetracético – EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 99% Synth) foi usado para avaliar a participação dos buracos na oxidação direta da molécula do corante. Os experimentos foram conduzidos de forma semelhante ao procedimento descrito no processo fotocatalítico em suspensão, exceto pela adição do inibidor e/ou sequestrante. Cada reagente foi testado individualmente na presença do fotocatalisador e a fotodegradação da solução de VR foi avaliada.

Quanto à quantidade em massa e concentração utilizada dos marcadores, estes foram definidos e otimizados de acordo com a metodologia descrita por Teixeira et al., (2019). A Figura 12 mostra as condições e ensaios de fotocatalise realizados neste trabalho.

**Figura 12:** Diagrama das condições e ensaios fotocatalíticos.



**Fonte:** Própria, 2021.

### 3.5.2 Avaliação do reuso dos catalisadores

Após estudar a eficiência dos híbridos no processo de fotodegradação do corante VR, avaliou-se a estabilidade fotocatalítica e o comportamento dos mesmos mediante seu reuso. Para isso, os híbridos foram submetidos a novos ensaios de fotodegradação e a cada ciclo, os

híbridos Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac, foram filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa com recirculação de ar por 24 h a 50 °C para posterior nova utilização. No total foram efetuados 3 ciclos de reuso e após cada um desses ciclos a eficiência fotocatalítica foi medida e calculada em percentuais de degradação. Para avaliar a estabilidade química e a reutilização dos fotocatalisadores, os testes foram realizados usando as mesmas condições de massa e concentração do corante já estabelecidas anteriormente.

**CAPÍTULO 4**



**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

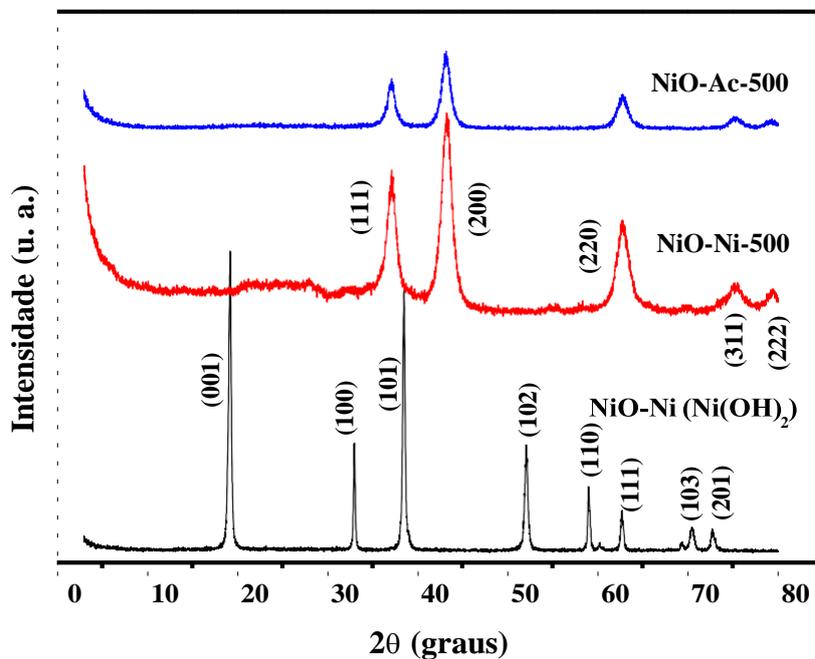
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados de caracterização dos híbridos sintetizados, bem como o estudo de aplicação e eficiência dos híbridos na fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB.

### 4.1 Análises de DRX

Os padrões de DRX para os sólidos obtidos na síntese do NiO puro, pelo método de coprecipitação, são apresentados na Figura 13. Os padrões demonstram que a obtenção do NiO cristalino só foi possível após o processo de calcinação, caso contrário, a espécie formada é o  $\text{Ni(OH)}_2$ .

**Figura 13:** Padrões de DRX para NiO-Ni sem calcinação e para os NiO calcinados (NiO-Ni-500 e NiO-Ac-500).



Fonte: Própria, 2021.

Observa-se na Figura 13 que o sólido sintetizado e não calcinado apresentou picos característicos dos planos cristalográficos do  $\text{Ni(OH)}_2$ , em que os picos verificados em valores de  $2\theta$  de aproximadamente 19,25; 33,00; 38,65; 52,00; 59,00; 62,60; 70,43 e 72,68 de acordo com a carta ICDD 00-014-0117 são picos característicos dos planos cristalográficos (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103), (201), respectivamente, planos que identificam a

formação de Ni(OH)<sub>2</sub> e não NiO. No entanto, após o processo de calcinação a 500 °C por 3 h, os padrões de DRX demonstram comportamento totalmente diferente, apresentando picos, para ambas as amostras com diferentes percussores de níquel, em valores de 2θ de aproximadamente 37,28; 43,25; 62,74; 75,35 e 79,48 que de acordo com a carta ICDD 00-044-1159 e com diferentes trabalhos na literatura, são picos característicos do NiO e indicam os planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente (ANANDAN et al., 2015; ZHAO et al., 2015; KRISHNAKANTH et al., 2016; ZHU et al., 2019).

Com base nos dados da largura a meia altura (FWHM), a equação de *Scherrer* (1) foi usada para calcular o tamanho médio do cristalito do NiO e os resultados estão listados na Tabela 4.

**Tabela 4-** FWHM e Tamanho do cristalito de NiO-Ni e NiO-Ac.

CATALISADORES	TAMANHO DE CRISTALITO	
	FWHM °	(nm)
NiO-Ni	0,695	12,8
NiO-Ac	0,887	10,0

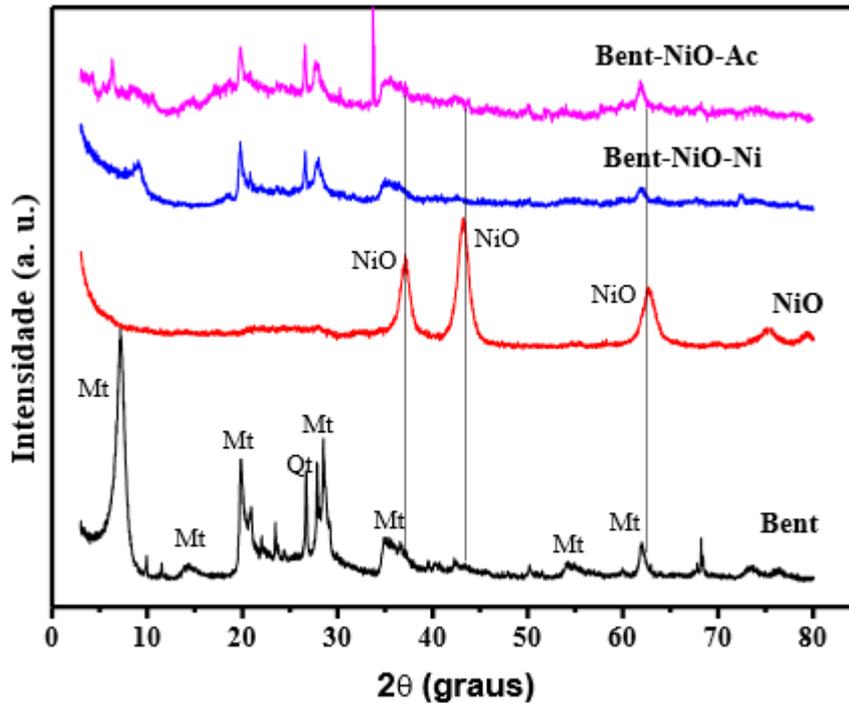
**Fonte:** Própria, 2021.

De acordo com a Tabela é possível perceber que o tamanho médio do cristalito de NiO em NiO-Ni (12,8 nm) foi maior que o de NiO-Ac (10,0 nm), calculado de acordo como plano de difração (200), demonstrando que o NiO em NiO-Ac exibiu uma dispersão ligeiramente melhor (JIANG et al., 2018).

Os resultados apresentados comprovam a eficiente formação da fase de NiO com a utilização de ambos os sais precursores, evidenciando a eficácia do método de coprecipitação utilizado neste trabalho.

Após a confirmação da formação do NiO pelo método proposto, foi realizada a síntese dos híbridos Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac e os padrões de DRX, juntamente com o padrão da bentonita bruta, são apresentados na Figura 14.

**Figura 14:** Padrões de DRX para bentonita bruta (Bent) e para os híbridos NiO/bentonita (Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500).



**Fonte:** Própria, 2021.

Os picos característicos de montmorillonita (principal argilomineral presente em bentonitas) foram indexados conforme a fixa ICDD: 00-060-0318, e observou-se também a presença da fase quartzo com pico bastante evidente em valor de  $2\theta$  de aproximadamente  $26,6^\circ$  de acordo com a fixa ICDD: 01-070-8055. A presença de fases diferentes da montmorillonita em bentonitas é frequente, visto que a bentonita é um material natural e não sintético. Observa-se na figura 14 que os padrões de DRX da bentonita bruta apresentam picos característicos de montmorillonita com reflexão (001) com espaçamento basal na faixa de 1,2 nm e características típicas de dioctáedricas com reflexão (060) em aproximadamente  $62^\circ$  e espaçamento basal 0,149 nm (TANGARAJ et al., 2017; LEPOITEVIN et al., 2014; TANGARAJ et al., 2017).

Os padrões de DRX para os híbridos NiO/bentonita demonstram uma acentuada diminuição dos picos característicos da montmorillonita, principalmente do pico principal (001), indicando perda de cristalinidade da mesma, provavelmente devido à formação dos híbridos com o NiO, influenciando assim na sua estrutura. No entanto, não é possível visualizar com clareza picos característicos do NiO nos padrões de DRX dos híbridos, isso pode ocorrer caso o NiO apresente uma boa dispersão sobre o suporte, apresentando assim picos de intensidade muito baixa, e, conseqüentemente, prevalecem os picos característicos

da fase cristalográfica do suporte (JIANG et al., 2018; ZHU et al., 2019). Vale ressaltar também que nas regiões de picos característicos do NiO (valores de  $2\theta$  de aproximadamente 37,28; 43,25 e 62, 74), a bentonita também apresenta picos, o que pode mascarar possíveis picos discretos que seriam característicos do NiO. A sobreposição dos picos atribuídos à montmorillonita dificulta a identificação dos picos referentes às fases de NiO.

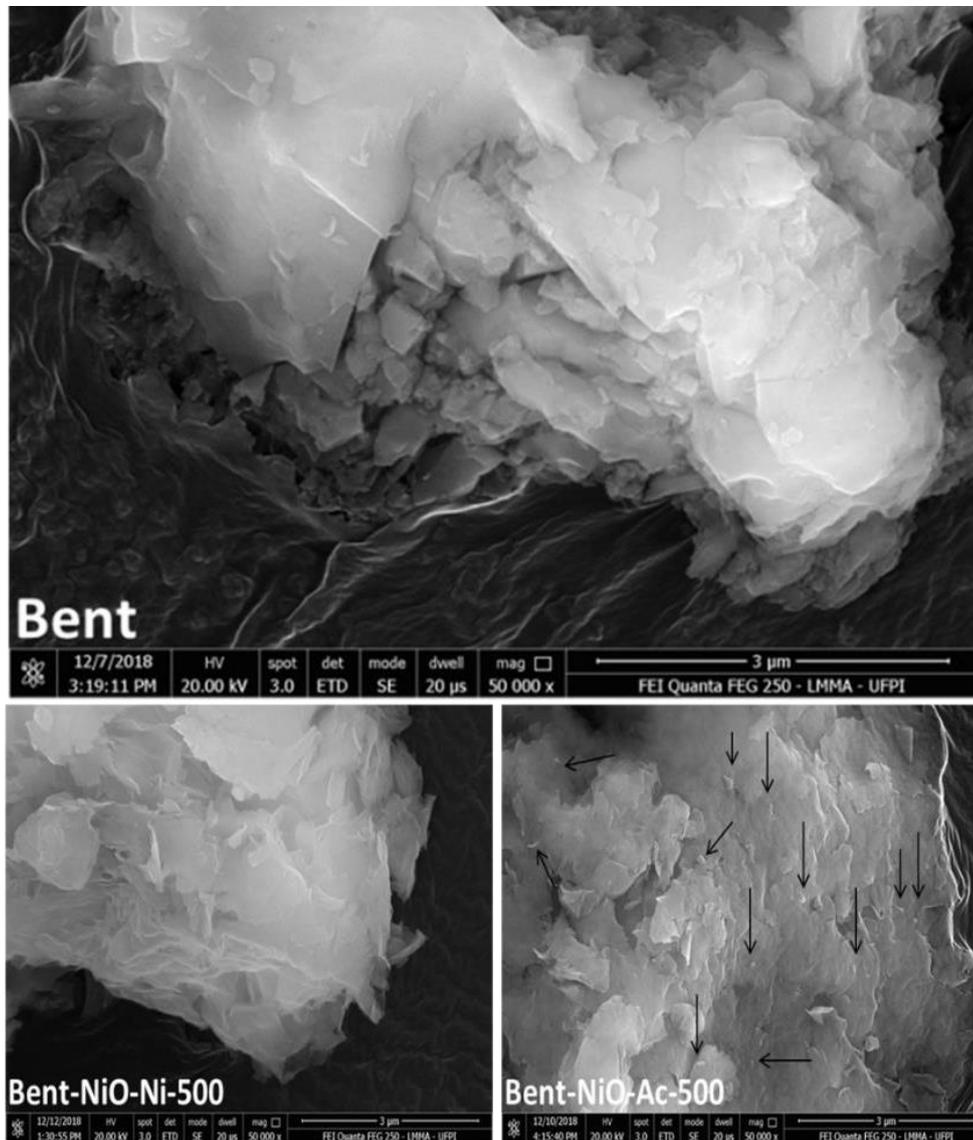
No trabalho de Jiang et al., (2016), foi observado comportamento semelhante, no qual os picos característicos do NiO só começaram a serem observados quando a concentração deste foi superior a 15% na bentonita. Nesta metodologia a concentração utilizada de NiO na bentonita foi equivalente a 10%.

#### **4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

O objetivo da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observar se houve modificação na morfologia da bentonita bruta quando comparada com a superfície dos híbridos formados com NiO e, ao mesmo tempo, a dispersão da fase ativa do fotocatalisador na superfície da bentonita. A Figura 15 apresenta as MEV para a bentonita bruta e para os híbridos sintetizados.

De acordo com as imagens, a morfologia da superfície da bentonita bruta apresenta aparência lisa, compacta e menos rugosa quando comparada com a morfologia da superfície dos híbridos formados com NiO, nos quais se observa uma morfologia com um aspecto bastante heterogêneo e com aparência mais irregular e escamada que lembra folhas, indicando uma modificação no material de partida. Essa modificação da morfologia da superfície dos híbridos pode ser consequência da possível formação de NiO na região interlamelar da bentonita, provocando também diferente teor de hidratação. A literatura reporta que como as imagens foram obtidas com sinal de retroespalhamento, regiões mais brilhantes estão relacionadas com átomos com números atômicos maiores, como é apontado na imagem do híbrido Bent-NiO-Ac-500, que provavelmente são regiões com presença do NiO (FARIAS et al., 2015), relata também que o NiO pode apresentar morfologia em folhas o que poderia dificultar a visualização do mesmo na superfície da bentonita (ZHAO et al., 2015). A presença de níquel é confirmada com a análise de EDS apresentada na Figura 16.

**Figura 15:** Microscopias eletrônicas de varredura para a bentonita bruta e para os híbridos formados Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500.

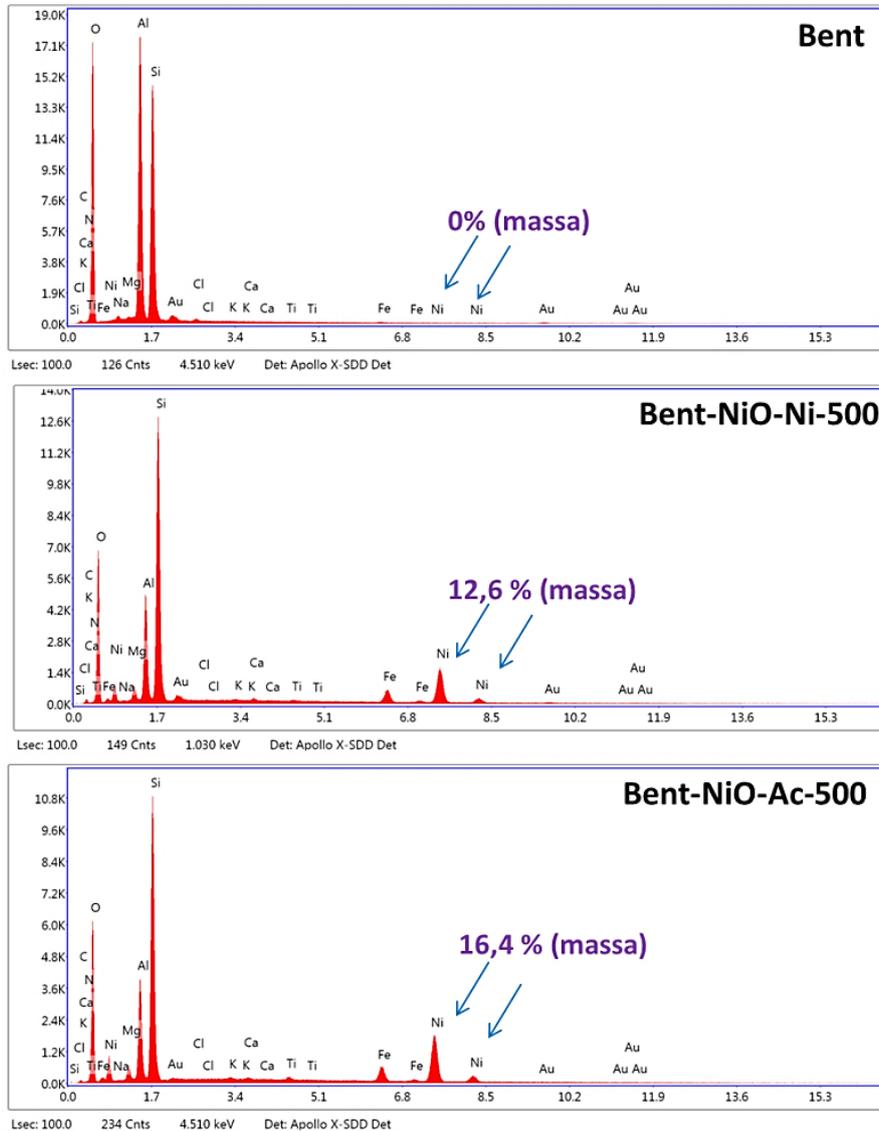


**Fonte:** Própria, 2021.

É possível observar na Figura 16, que todos os espectros de EDS apresentam os elementos previstos na estrutura das bentonitas, com presença de oxigênio, alumínio e silício, os quais são os principais constituintes do argilomineral montmorillonita. A bentonita bruta, não apresenta sinal relativo à presença de níquel como já esperado, ou seja, a porcentagem de níquel igual a zero. No entanto, ambos os híbridos sintetizados apresentaram sinais relativos à presença de níquel, sendo a concentração em massa de 12,6% para Bent-NiO-Ni-500 e 16,4% para Bent-NiO-Ac-500, indicando a formação dos híbridos desejados e uma maior incorporação

de NiO no híbrido Bent-NiO-Ac.

**Figura 16:** Espectros de EDS da bentonita bruta e dos híbridos Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500



**Fonte:** Própria, 2021.

#### 4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados de FRX para a porcentagem de NiO presente na bentonita bruta e nos híbridos sintetizados são apresentados na Tabela 5 e indicam a formação dos híbridos Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac.

**Tabela 5** - Resultados de FRX para porcentagem de NiO presente em Bent, Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac.

SÓLIDOS	PORCENTAGEM DE NIO (%)
Bent	0,00
NiO-Ni	8,52
NiO-Ac	10,69

Fonte: Própria, 2021.

Observa-se na Tabela 5, que de acordo com os resultados de FRX, ambos os híbridos sintetizados apresentaram porcentagem de NiO na composição, sendo que o híbrido Bent-NiO-Ac apresentou maior incorporação (10,69%) do que o híbrido Bent-NiO-Ni (8,52%). Estes resultados corroboram com os resultados de EDS e indicam a eficiente formação dos híbridos.

#### 4.4 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Vis no Estado Sólido.

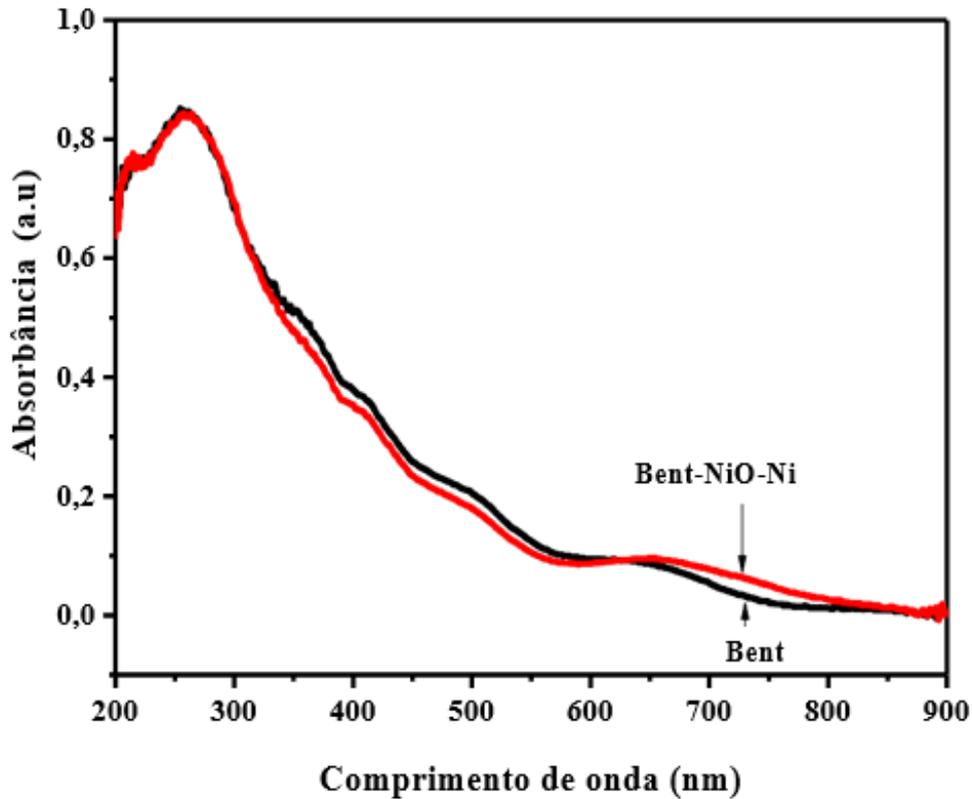
A Figura 17 apresenta os espectros UV-vis do estado sólido para a bentonita bruta e para o híbrido Bent-NiO-Ni (ainda não foi realizada essa análise para o híbrido Bent-NiO-Ac-500). Essa análise é importante para se observar o surgimento de novas transições eletrônicas que possam ocorrer com a incorporação do NiO na estrutura da bentonita.

De acordo com os resultados, é observado uma elevada absorção na região de aproximadamente 250 nm, a qual levou a uma banda intensa em ambos os sólidos. Essas bandas, em torno de 200 e 280 nm, são atribuídas à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) (MOKHTAR et al., 2017). O híbrido Bent-NiO-Ni apresentou absorções mais pronunciadas em alguns comprimentos de onda em comparação com a bentonita bruta, indicando que a presença do níquel na estrutura da bentonita aumentou as transições eletrônicas.

Íons metálicos quando são incorporados a um material como a bentonita pode ocorrer, nos espectros resultantes, o surgimento de várias bandas de absorção em diferentes comprimentos de onda e com diferentes intensidades. Essas alterações dependerão de diferentes fatores, tais como: tipos de transições sofridas pelo metal; o estado de oxidação e a capacidade de oxirredução do metal; a possibilidade de coordenação com moléculas ligantes; o tipo de coordenação realizada; o tipo de ligante coordenado; a quantidade de metal depositado; a cor apresentada pelo composto; entre outros. Fatores esses que provocam desdobramentos e modificação da energia dos orbitais d e, conseqüentemente, provocam o aparecimento dessas diferentes bandas de absorção (MARZOUK et al., 2016; DUTCHANEPPHET et al., 2018;

KRUKOWSKA et al. 2018).

**Figura 17:** Espectros de UV-vis do estado sólido para (a) bentonita bruta e para (b) Bent-NiO-Ni-500.



Fonte: Própria, 2021.

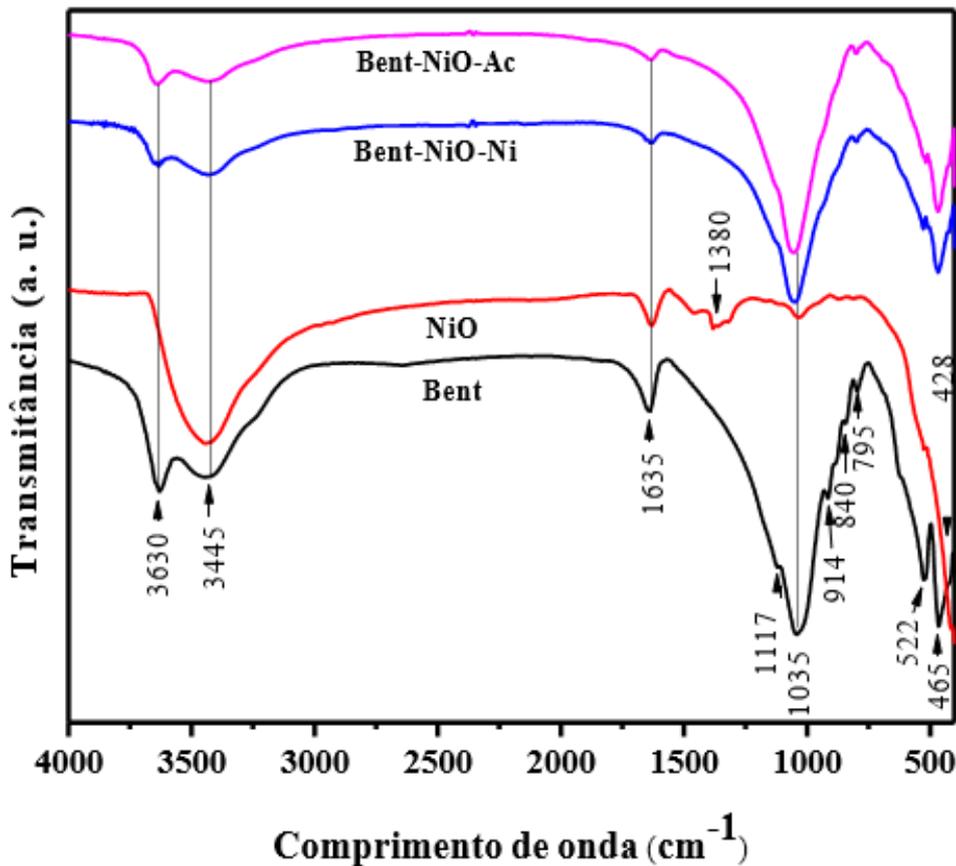
A elevação apresentada pelo híbrido Bent-NiO-Ni na região de aproximadamente 700 a 800 nm, com intensidade maior do que a mesma região da bentonita bruta, já foi relatada na literatura como sendo bandas características de transições do níquel com coordenação octaédrica. Exemplos de transições que ocorrem nessa faixa são  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$  e  $3A_{2g}(F) \rightarrow 1T_{1g}(P)$ , permitida por spin para  $Ni^{2+}$  com configuração  $d^8$ , corroborando com os resultados de EDS e FRX e indicando a formação do híbrido desejado (LAKSHMINARAYANA et al., 2006; VASILEVA et al, 2012).

#### 4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na análise FTIR as bandas correspondentes à estrutura inorgânica do filossilicato

localizam-se nas regiões entre 460 e 1120  $\text{cm}^{-1}$ , estando associadas ao estiramento e deformação angular principalmente das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente. Os espectros de FTIR para a bentonita bruta, NiO e os híbridos sintetizados são apresentados na Figura 18.

**Figura 18:** Espectros de FTIR para a bentonita bruta, NiO, Bent-NiO-Ni-500 e Bent-NiO-Ac-500



Fonte: Própria, 2021.

Observa-se na Figura 18 que a banda de estiramento característica da ligação Si-O pode ser observada 1035  $\text{cm}^{-1}$  (LAZORENKO et al., 2018), e as bandas em aproximadamente 465  $\text{cm}^{-1}$  e 522  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação dos grupos Si-O-Mg e Si-O-Al, respectivamente (HADJLTAIEF et al., 2014; HADJLTAIEF et al., 2018). As bandas observadas em 914 e 840  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações Al-Al-OH e Al-Mg-OH, respectivamente da camada octaédrica da bentonita e refletem o fato da substituição parcial de Al octaédrico por Mg (MADEJOVÁ et al., 1998; ALVES et al., 2017).

Nos sólidos em que a bentonita está presente (Bent, Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac), observa-se uma banda em aproximadamente 3630  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento das

unidades de OH estruturais da montmorillonita (M-OH,  $M^{n+} = Al^{3+}, Mg^{2+}$ ). Todos os sólidos apresentaram uma banda em aproximadamente  $3445\text{ cm}^{-1}$  relacionada às vibrações de O-H devido à presença de água de hidratação (MADEJOVÁ et al., 1998; YUEHONGA et al., 2010; PETIT E MADEJOVÁ, 2013; KADIR et al., 2017) e outra banda em aproximadamente  $1635\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular da ligação de O-H de água (MADEJOVÁ et al., 1998; KRISHNAKANTH et al., 2016; ALVES et al., 2017). Percebe-se que após a formação dos híbridos houve uma redução considerável na intensidade dessas bandas, provavelmente devido ao processo de calcinação a qual os híbridos foram submetidos.

Observa-se que algumas bandas presentes no espectro do NiO também estão presentes na mesma região da bentonita bruta, sendo assim na formação do híbrido haverá sobreposição dessas bandas dificultando a diferenciação das bandas característica da bentonita e/ou do NiO. As bandas na região entre  $1000$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , bem evidentes no espectro do NiO, são atribuídas ao estiramento simétrico de moléculas de  $CO_2$ , provavelmente adsorvidas na superfície do mesmo (KRISHNAKANTH et al., 2016).

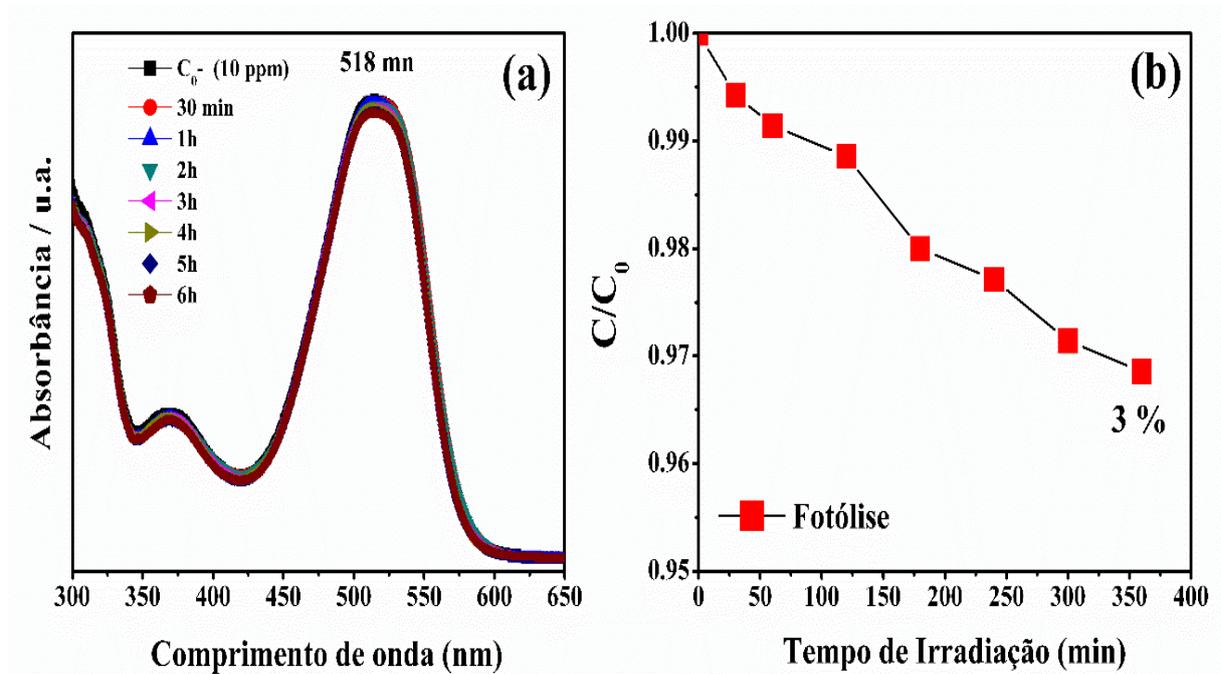
## 4.6 Testes Fotocatalíticos

### 4.6.1 Desempenho dos Híbridos na degradação fotocatalítica do corante VR

O desempenho fotocatalítico dos híbridos Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac foram estimados através da fotodegradação do corante vermelho de remazol RB (VR), monitorando sua banda de absorção característico em  $518\text{ nm}$ . Inicialmente foi realizado um experimento na presença apenas de luz UV, sem a utilização dos híbridos, com o objetivo de se avaliar a eficiência da fotólise no processo de degradação do VR. De acordo com a Figura 19, nenhuma mudança perceptível na absorbância da solução de corante VR ou na cor foi observada em um tempo de 6h, ou seja, a contribuição da fotólise foi praticamente insignificante (3%).

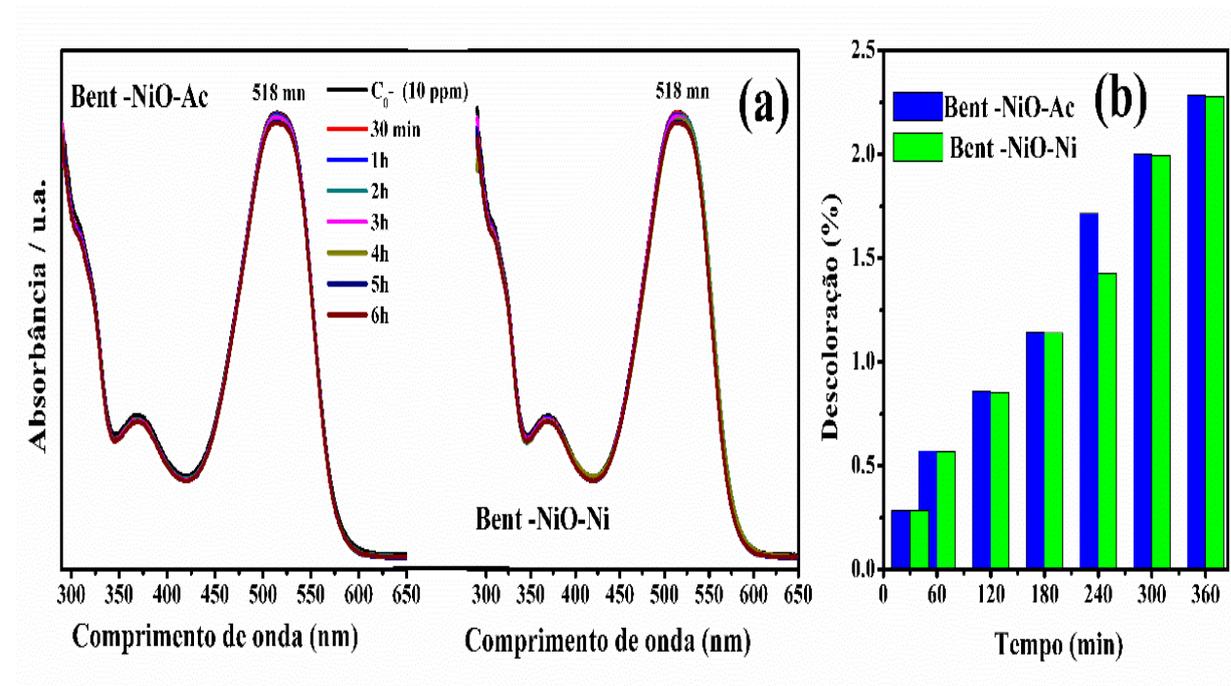
Da mesma forma, também foi realizado um experimento na ausência da radiação UV (escuro) por 6h com presença apenas dos híbridos fotocatalisadores, com o intuito de se avaliar a capacidade de adsorção dos híbridos. Observa-se na Figura 20 que nenhuma mudança significativa na absorbância da solução do VR foi observada e que ambos os híbridos apresentaram capacidade de adsorção insignificante (2% Bent -NiO-Ac e 2% Bent -NiO-Ni). A partir desses resultados é possível concluir que a presença de uma possível degradação do corante VR deverá ser atribuída ao processo fotocatalítico e não à fotólise.

Figura 19: Espectro de fotólise do corante VR.



Fonte: Própria, 2021.

Figura 20: Espectro de adsorção dos híbridos frente o corante VR.



Fonte: Própria, 2021.

O processo de fotodegradação do corante VR foi conduzido sob radiação UV e avaliado quanto a influência do tempo de fotodegradação, da concentração de massa dos híbridos e do pH do meio. As concentrações iniciais ( $C_0$ ) e finais do corante durante o processo foram observadas pelo cálculo da absorbância por meio de um espectrômetro de UV-visível e todos os experimentos foram realizados em bateladas e sem abrir o fotoreator durante o tempo de irradiação. Os resultados demonstraram que ambos os híbridos apresentaram propriedades fotocatalíticas em todos os experimentos realizados.

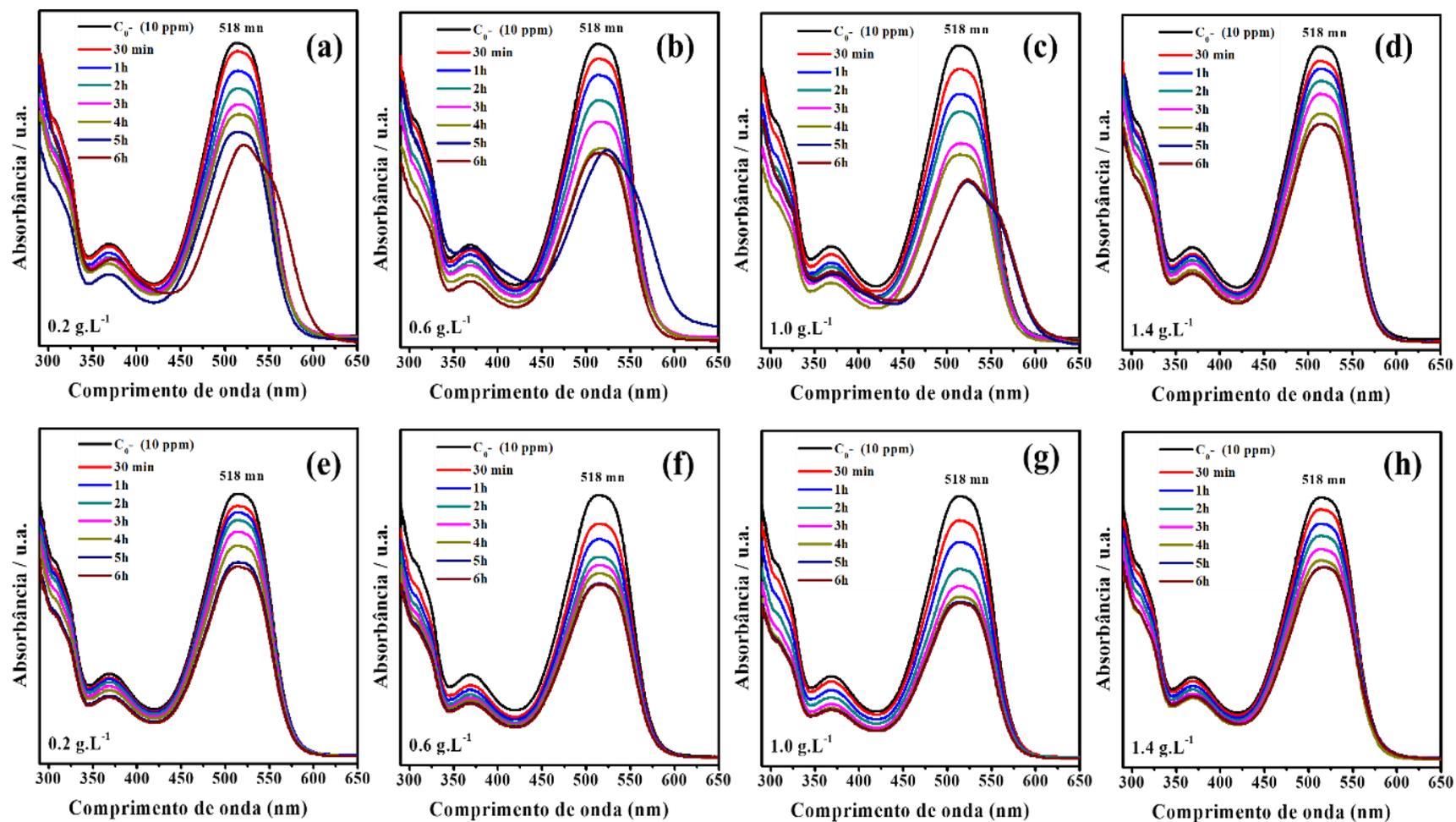
#### ***4.6.2 Efeito das condições operacionais***

##### ***4.6.2.1 Efeito da concentração do fotocatalisador***

A influência da carga do fotocatalisador na degradação do corante VR foi avaliada variando-se a concentração do fotocatalisador em 0,2; 0,6; 1,0 e 1,4 g/L na solução de corante VR a 10 mg/L, sob irradiação de luz UV, por diferentes intervalos de tempo e em pH da própria solução do corante ( $\text{pH} \approx 6,19$ ). Os resultados são apresentados nas Figuras 21 e 22.

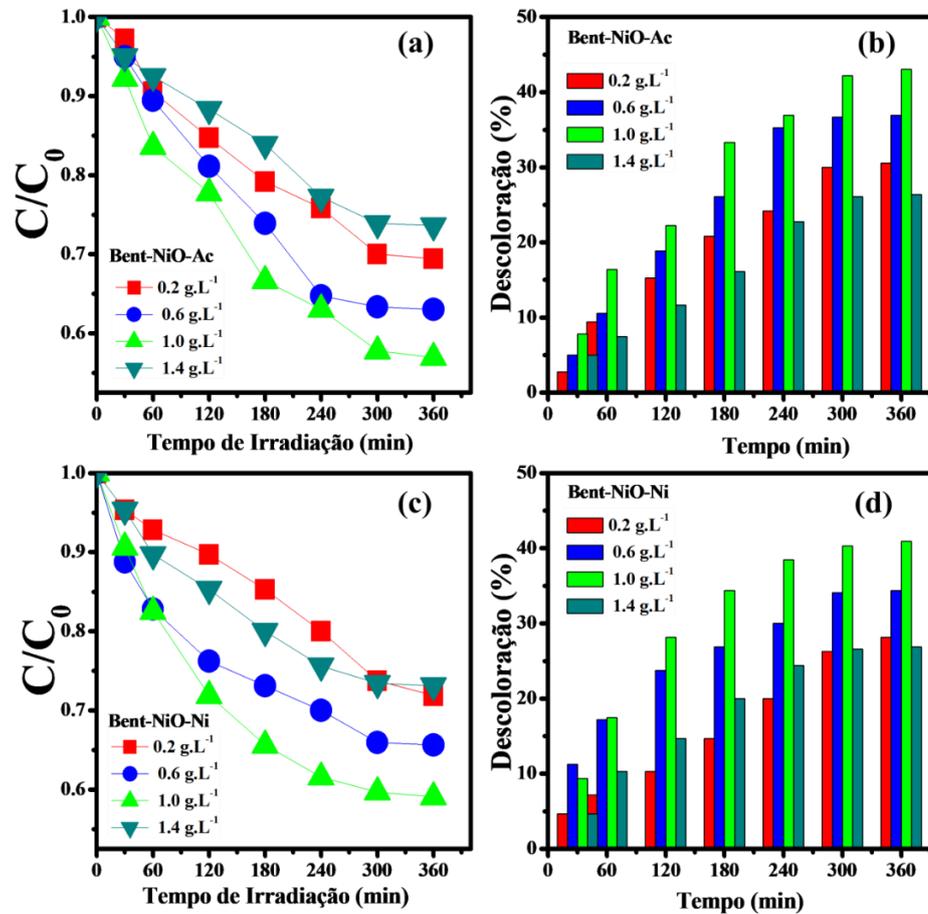
Os híbridos apresentaram eficiência fotocatalítica em torno de 28,6% em 0,2 g/L, 34% em 0,6 g/L e 40% em 1,0 g/L (Bent-NiO-Ni) e 30% em 0,2 g/L, 37% em 0,6 g/L e 43% em 1,0 g/L (Bent-NiO-Ac). É sabido que à medida que aumenta a concentração de fotocatalisador aumenta a atividade fotocatalítica, embora uma redução de fotodegradação tenha sido observada na concentração acima de 1,0 g/L de ambos os híbridos. Os percentuais atingiram 26% e 27% em 1,4 g/L em Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac, respectivamente. A redução na taxa de degradação pode estar associada à agregação das partículas e/ou turvação da solução, impedindo a passagem de radiação e comprometendo a passagem de luz, e conseqüentemente a degradação. Sendo essa condição comprometida, a concentração máxima de fotocatalisador (1,4 g/L) acarretou rendimento de oxidação inferior às variações intermediárias estudadas (CHANU et al., 2019; ZOUHIER et al., 2020; LANDGE et al., 2021).

**Figura 21:** Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (0,2 g/L), (b) Bent-NiO-Ac (0,6 g/L), (c) Bent-NiO-Ac (1,0 g/L), (d) Bent-NiO-Ac (1,4 g/L), (e) Bent-NiO-Ni (0,2 g/L), (f) Bent-NiO-Ni (0,6 g/L) (g) Bent-NiO-Ni (1,0 g/L) (h) Bent-NiO-Ni (1,4 g/L).



Fonte: Própria, 2021.

**Figura 22:** (a) Variação de absorção de VR nas diferentes concentrações de massa de Bent-NiO-Ac; (b) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ac; (c) Variação de absorção de VR em diferentes concentrações de massa de Bent-NiO-Ni; (d) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ni.



Fonte: Própria, 2021.

Outro fator importante no rendimento de degradação pode estar associado à área superficial específica do compósito, que apesar de não obtido esse valor experimental, normalmente auxilia no efeito sinérgico entre NiO/argila em virtude da razão da (massa/massa) usada na obtenção da estequiometria final. Portanto, acredita-se que a principal razão para a atividade dos híbridos é provavelmente às modificações estruturais ocasionadas através da entrada óxido que atua favorecendo a mobilidade de separação de cargas no interior intersticial de modo a favorecer o processo de oxidação evitando a recombinação entre as cargas do óxido e argila (BELVER, et al., 2015; BELVER et al., 2016). Desse modo, a incorporação dos óxidos/argila foi essencial no auxílio de novos materiais com propriedades fotocatalíticas a partir de recursos naturais.

#### 4.6.2.2 Efeito do pH

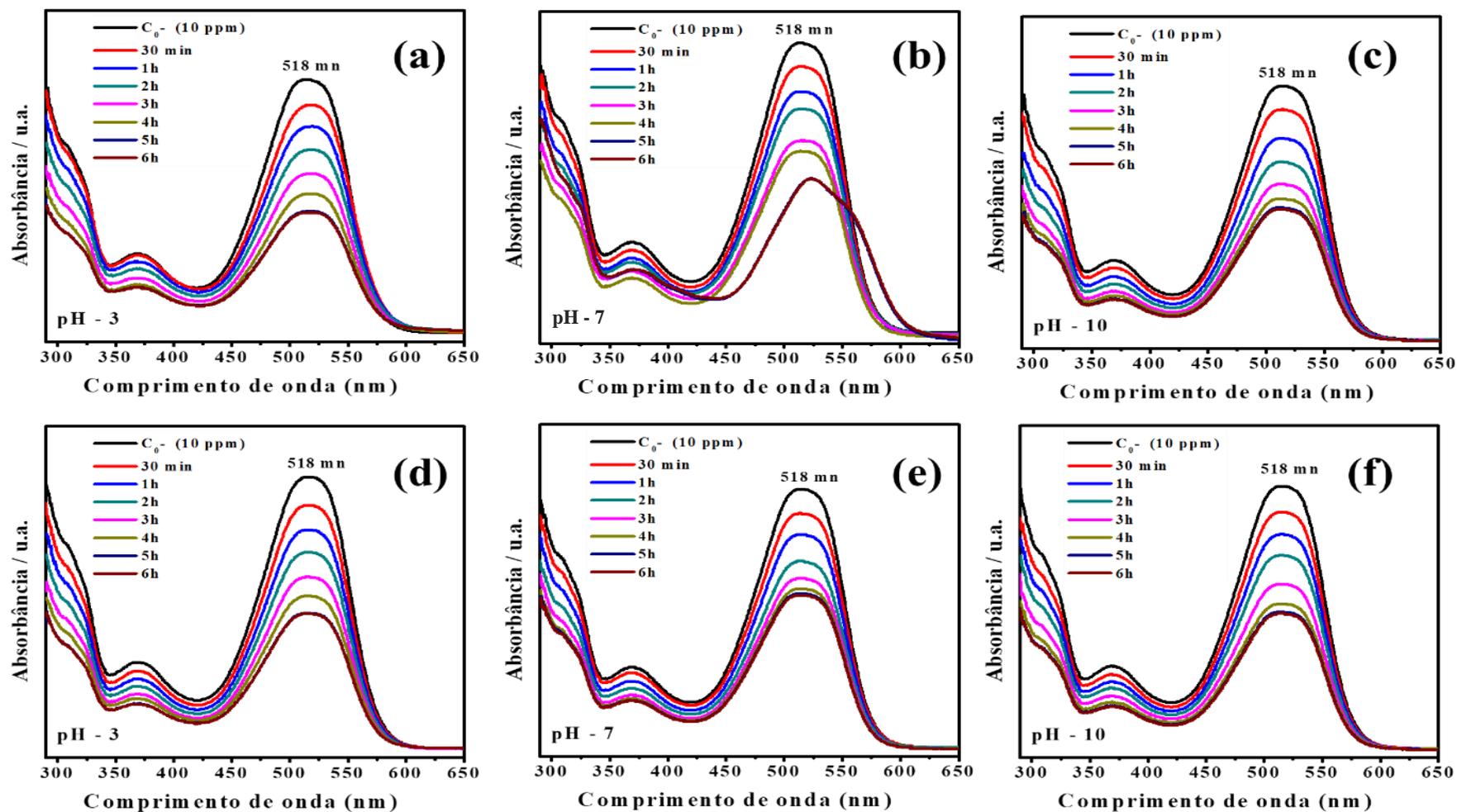
Um dos principais fatores que influenciam a taxa de degradação de alguns poluentes orgânicos é o valor do pH (OLIVEIRA et al., 2020), uma vez que este tem influência direta nas propriedades de carga superficial do fotocatalisador, bem como no grau de protonação ou desprotonação do corante. Experimentalmente, foi avaliado a influência de três pH (3, 7 e 10), utilizando a concentração dos híbridos de 1,0 g/L (concentração ótima) em 10 mg/L de VR. O pH da solução foi ajustado inicialmente e ao final dos experimentos foi observada uma ligeira diminuição de aproximadamente 0,4 unidade de pH, dependendo do tempo de reação.

A maior eficiência de fotodegradação do corante VR foi alcançada com Bent-NiO-Ac em pH 3 e percentual de fotodegradação de 52%, seguido por pH 10 (48%) e pH 7 (43%). O híbrido Bent-NiO-Ni também apresentou maior eficiência de degradação em pH 3 (49%), seguido por pH 10 (46%) e pH 7 (40%), como apresentado nas Figuras 23 e 24.

De acordo com a Figura 24, em pH 3, a fotodegradação do corante foi mais eficiente do que em pH 7. Vale ressaltar que, o óxido de metal semiconductor geralmente exibe um comportamento anfotérico, que influencia as propriedades de carga superficial (PCZ) do catalisador quando as reações ocorrem na superfície do semiconductor (SELVAKUMAR et al., 2019). Portanto, quando o pH da solução é baixo, mais ânions VR carregados negativamente aparecem na superfície dos híbridos, visto que em pH ácido a superfície dos catalisadores tende a estar carregada positivamente. Consequentemente, as moléculas do corante aniônico, altamente solúvel com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, sofrem atração eletrostática e são adsorvidas com facilidade na superfície do catalisador, ocasionando um aumento na fotodegradação do corante em baixo valor de pH (SIAHPOOSH & SOLEIMANI, 2017; LACERDA et al., 2020; SIRAJUDHEEN et al., 2020; SAKARKAR et al., 2020).

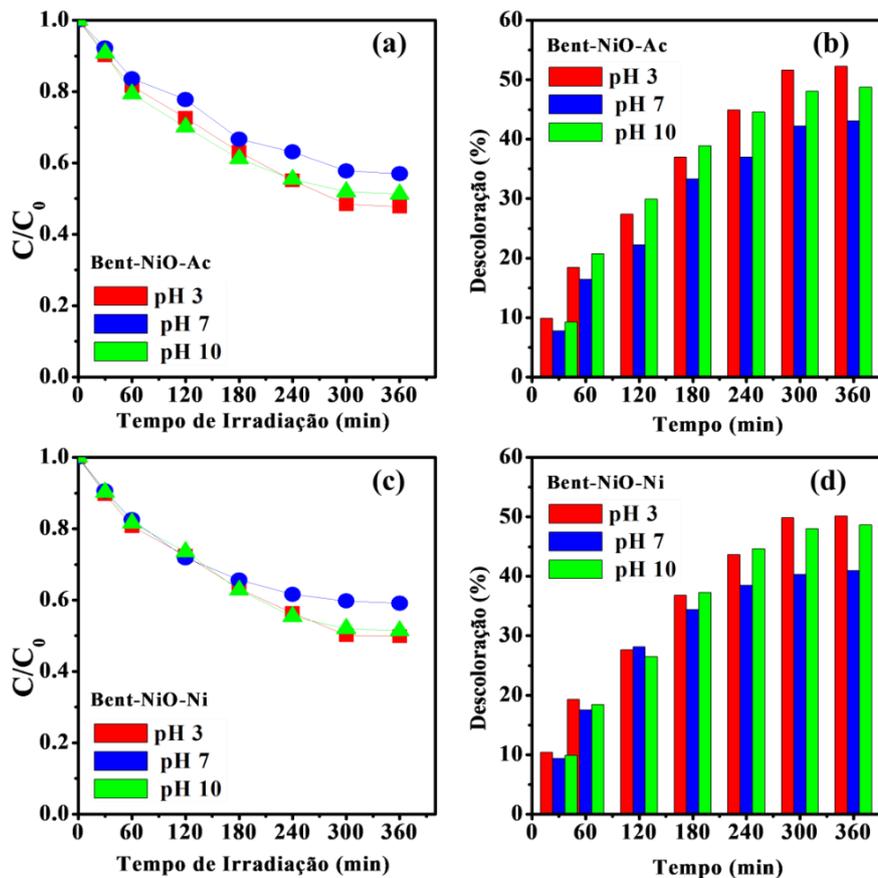
A Figura 24 mostra que em condições de pH básico (pH 10) as partículas dos fotocatalisadores possuem carga superficial negativa resultando numa maior fotodegradação do corante quando comparado à solução neutra, com percentuais de 46% de degradação para Bent-NiO-Ni e 48% para Bent-NiO-Ac. Nesse caso, esperava-se que a carga superficial nas partículas dos fotocatalisadores suprimisse a degradação do corante, no entanto, deve ser destacado que a alta concentração de íons  $\text{OH}^-$  na solução também produz radicais hidroxila, que são responsáveis pelo processo de oxidação na faixa de pH mais alta (RAFIQ et al., 2021).

**Figura 23:** Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (pH - 3), (b) Bent-NiO-Ac (pH - 7), (c) Bent-NiO-Ac (pH - 10), (d) Bent-NiO-Ni (pH - 3), (e) Bent-NiO-Ni (pH - 7), (f) Bent-NiO-Ni (pH - 10).



Fonte: Própria, 2021.

**Figura 24:** (a) Efeito do pH na degradação de VR usando Bent-NiO-Ac; (b) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ac; (c) Efeito do pH na degradação de VR usando Bent-NiO-Ni; (d) taxas de degradações de VR usando Bent-NiO-Ni.



Fonte: Própria, 2021.

Os resultados acima revelam que os radicais hidroxilas desempenham um papel importante no processo de fotodegradação do corante aniônico, pois são mais fáceis de serem gerados pela oxidação com mais íons hidróxidos disponíveis na superfície dos híbridos, fazendo com que a eficiência do processo aumente. Comportamento semelhante foi destacado por Verma e colaboradores (2019) obtendo resultados semelhantes ao sintetizarem nanopartículas Core-Shell-Au-ZnO na fotodegradação do corante aniônico laranja de metila.

O resultado da variação de pH corrobora com os dados de FRX e EDS, uma vez que o maior percentual de incorporação do NiO foi obtido no híbrido Bent-NiO-Ac e este apresentou melhor resultado de fotodegradação (52%). Portanto, experimentalmente, a natureza do corante (superfície aniônica ou catiônica) e o pH são fatores que influenciam diretamente a atividade do fotocatalisador.

#### 4.6.2.3 Efeito dos inibidores e/ou sequestradores de espécies ativas

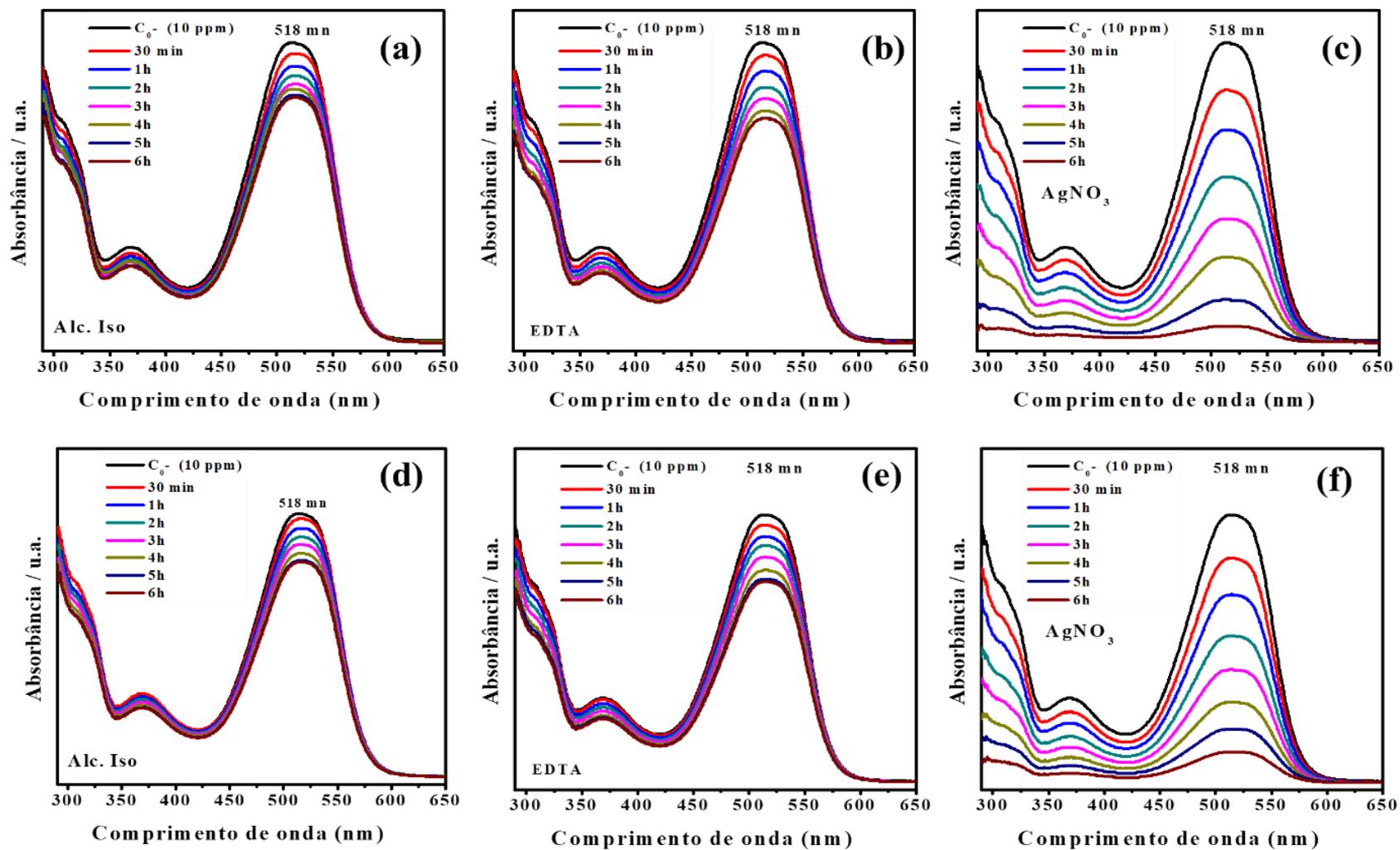
A elucidação de degradação do corante pode ocorrer de duas formas, por via direta ou indireta (WANG; LI; FU; CUI, 2018; TEIXEIRA et al., 2018; ARAUJO et al., 2020). Nessa perspectiva, foram utilizados três agentes sequestrantes para avaliar as espécies ativas predominantemente formadas na reação. Os sequestradores das espécies buracos ( $h^+$ ), elétrons ( $e^-$ ) e radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) foram EDTA,  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , respectivamente (MORAIS et al., 2019; ARAUJO et al., 2020; SELVAKUMAR et al., 2019). A Figura 25 apresenta as curvas  $C/C_0$  de degradações usando os híbridos Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac sob irradiação UV em pH natural ( $\text{pH} \approx 6,19$ ) na presença dos marcadores. Os efeitos da captura de espécies ativas e os percentuais de degradação do VR são mostrados na Figuras 26.

Em ambos os fotocatalisadores, a adição do álcool isopropílico proporcionou uma inibição na fotodegradação para o corante VR, indicando que os radicais hidroxilas são os principais responsáveis pela fotodegradação do corante em estudo. Na presença de Bent-NiO-Ni a inibição foi de 55% e Bent-NiO-Ac 57%, logo, foi possível concluir que o mecanismo indireto é o que predomina neste processo fotocatalítico, sendo justificado pelas transferências de cargas no meio reacional, o que acaba gerando espécies radicalares como o radical  $\cdot\text{OH}$  (ARAUJO et al., 2020; HONÓRIO et al., 2020).

Quanto a adição de íons de  $\text{Ag}^+$ , a espécie não inibiu a reação, pelo contrário, observou-se uma maior taxa de degradação em ambos os fotocatalisadores, Bent-NiO-Ni (89%) e Bent-NiO-Ac (94%), taxas essas, superiores aos percentuais sem a presença dos sequestradores. Uma possível explicação para este fato seria a formação  $\text{Ag}^0$  na superfície dos catalisadores proporcionar uma maior atividade fotocatalítica, uma vez que  $\text{Ag}^0$  captura os elétrons fotogerados, evitando a recombinação com  $h^+$  (WANG; LI; FU; CUI, 2018; MORAIS et al., 2019, HONORIO et al., 2020).

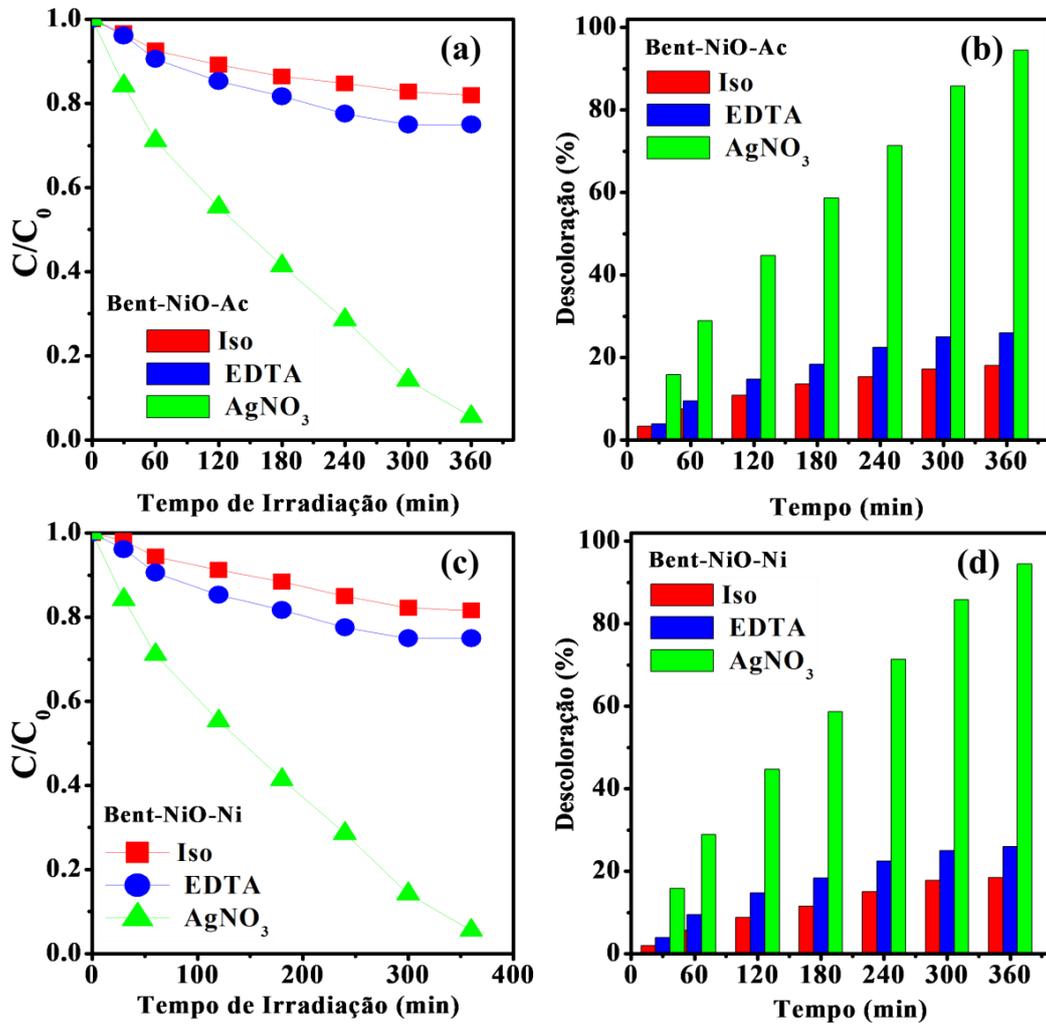
A presença do EDTA proporcionou uma inibição com um percentual de (37%) em Bent-NiO-Ni e (41%) em Bent-NiO-Ac. Isso mostra que os  $h^+$  gerados na BV desempenharam papel importante na degradação de VR. Conclui-se, portanto, que diante dos percentuais, os  $h^+$  fotogerados na BV são essenciais na formação dos radicais  $\cdot\text{OH}$  em ambos os fotocatalisadores (ZHOU et al., 2016; WANG; LI; FU; CUI, 2018; VERMA et al., 2019).

**Figura 25:** Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (Alc. Iso), (b) Bent-NiO-Ac (EDTA), (c) Bent-NiO-Ac ( $\text{AgNO}_3$ ), (d) Bent-NiO-Ni (Alc. Iso), (e) Bent-NiO-Ni (EDTA), (f) Bent-NiO-Ni ( $\text{AgNO}_3$ ).



Fonte: Própria, 2021.

**Figura 26:** (a) Efeito da captura de espécies ativas na degradação de VR usando Bent-NiO-Ac; (b) taxas de degradações de VR com inibidores; (c) Efeito da captura de espécies ativas na degradação de VR usando Bent-NiO-Ni; (d) taxas de degradações de VR com inibidores.

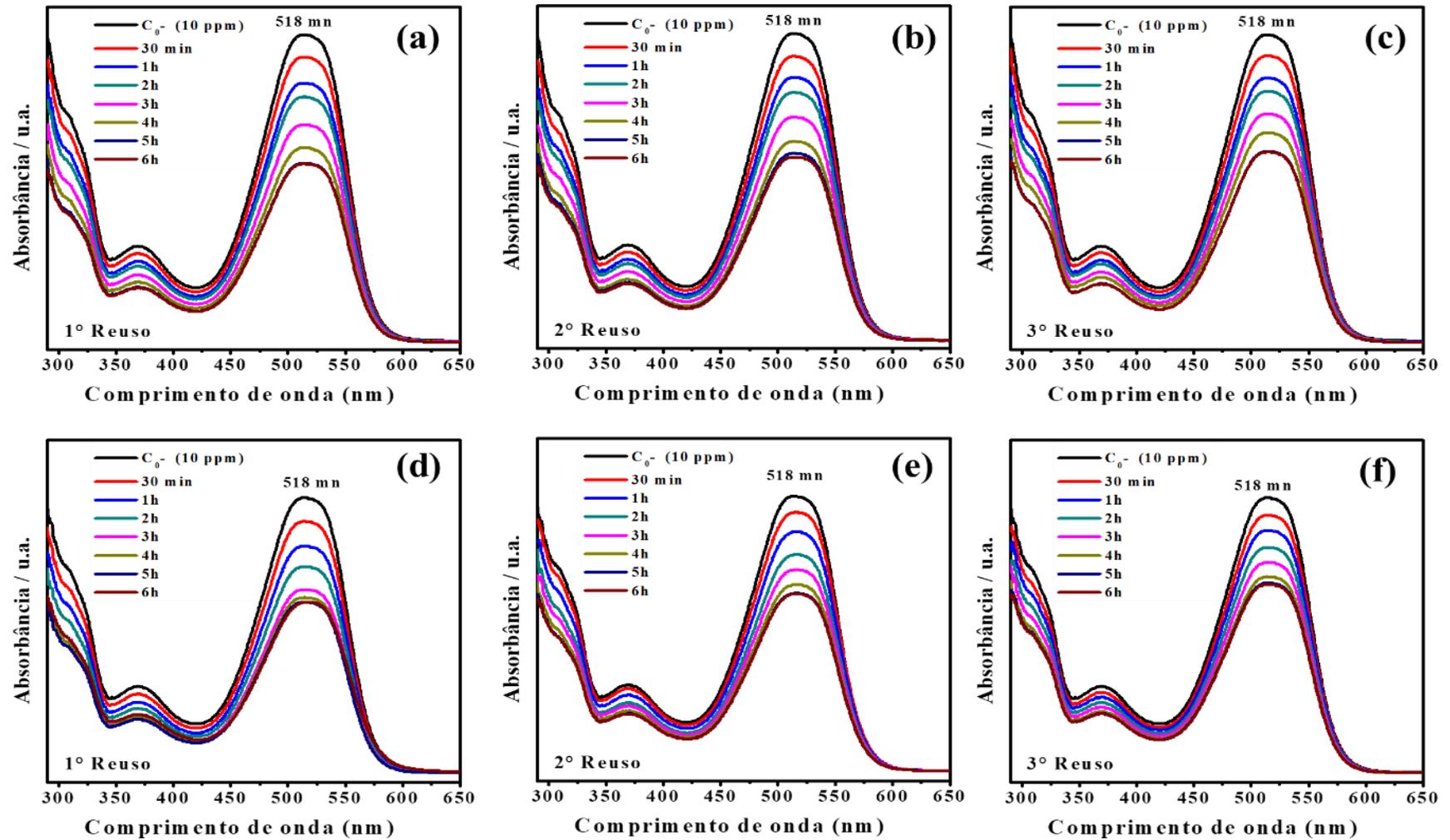


Fonte: Própria, 2021.

#### 4.6.2.4 Estudo de Reutilização

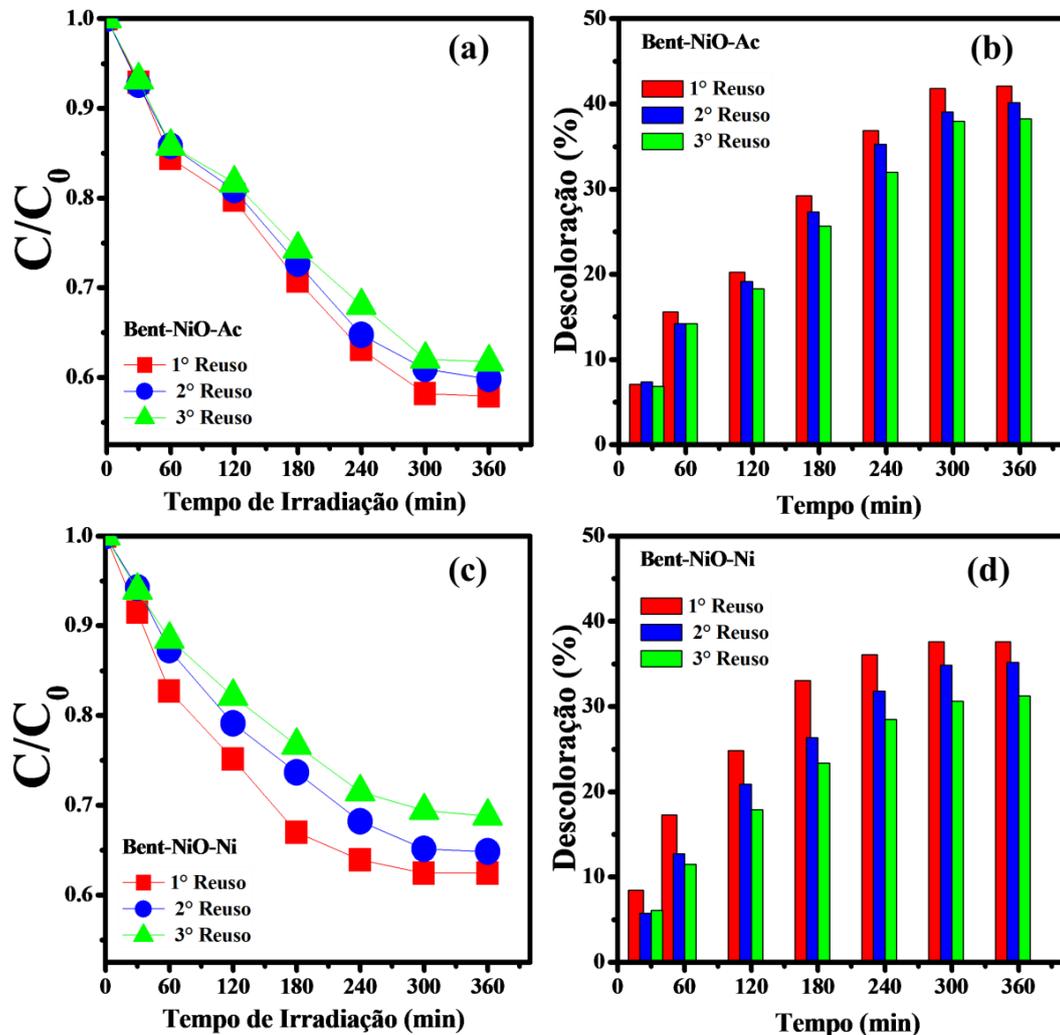
Estudar o comportamento de um fotocatalisador após ciclos sucessivos de reuso é determinante para avaliar a sua estabilidade e viabilidade econômica. Nessa perspectiva, o estudo de reutilização e taxa de degradação com ambos os híbridos são apresentados nas Figuras 27 e 28.

**Figura 27:** Espectros de UV-vis na degradação de VR por (a) Bent-NiO-Ac (1° Reuso), (b) Bent-NiO-Ac (2° Reuso), (c) Bent-NiO-Ac (3° Reuso), (d) Bent-NiO-Ni (1° Reuso), (e) Bent-NiO-Ni (2° Reuso), (f) Bent-NiO-Ni (3° Reuso).



Fonte: Própria, 2021.

**Figura 28:** Estudo de reutilização de Bent-NiO-Ac e Bent-NiO-Ni para degradação de VRaté o 3º ciclo (concentração de catalisador: 1,0 g/L, concentração do corante: 10ppm).



Fonte: Própria, 2021.

A estabilidade Bent-NiO-Ac por exposição à radiação UV após o primeiro ciclo foi bastante promissora, com eficiência de 42% de degradação, sendo relativamente menos eficiente no segundo e terceiro ciclos com cerca de 3 e 5% de perda, respectivamente. Do mesmo modo, a eficiência do fotocatalisador Bent-NiO-Ni foi ligeiramente diminuída após o 1º uso, apresentando um percentual de descoloração de 38% (diminuição de aproximadamente 2% em relação ao uso inicial). Já no segundo e terceiro ciclo a eficiência de degradação foi de 35% (5% de perda) e 31% (9% de perda), indicando uma pequena perda de atividade. Esta ligeira redução pode estar associada principalmente ao fato de existirem moléculas de ciclos anteriores adsorvidas à superfície dos fotocatalisadores (ANDRADE NETO et al., 2020).

Resultados semelhantes foram obtidos por Andrade Neto et al. (2020), ao sintetizarem

nanopartículas de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , e  $\text{Mn}^{2+}$  dopadas com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pelo método de coprecipitação e aplicaram na fotodegradação do corante azul de metileno. Após ciclos fotocatalíticos consecutivos, os catalisadores não perdem sua capacidade fotocatalítica, reduzindo apenas 7% de sua eficiência.

No ano de 2021, Długosz et al. em seu estudo de reutilização observou que a eficiência de degradação do corante azul de metileno diminuiu de 56% para 51%, logo a eficiência total após três ciclos diminuiu 5%, confirmando uma alta estabilidade fotocatalítica do híbrido Bent-ZnO-CuO sintetizado pelo método de coprecipitação. Nesse mesmo ano, Landge et al. (2021) obtiveram excelente estabilidade e capacidade de reutilização (5 vezes) com o fotocatalisador sintetizado  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO/Bent na degradação do corante vermelho do congo (CR).

Dessa forma, pode-se concluir que o método de coprecipitação apresentou-se com um procedimento viável em termos de custos e benefícios garantindo boa estabilidade e reciclabilidade dos fotocatalisadores Bent-NiO-Ni e Bent-NiO-Ac durante os três ciclos de reuso.

**CAPÍTULO 5**



**CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 5 CONCLUSÕES

- ✓ Os padrões de DRX demonstraram a eficiência do método de coprecipitação na síntese do NiO puro utilizando ambos os sais precursores e após calcinação a 500 °C;
- ✓ Através das análises de EDS, FRX e UV-vis do estado sólido foi possível comprovar a formação dos híbridos Bent-NiO-Ac e Bent-NiO-Ni pelo método utilizado;
- ✓ As análises de EDS e FRX demonstraram maior incorporação de NiO no híbrido Bent-NiO-Ac;
- ✓ Os padrões de DRX apresentaram perda de cristalinidade dos híbridos quando comparados com a bentonita bruta, evidenciando modificação na estrutura da mesma;
- ✓ As análises de MEV demonstraram que houve modificação na morfologia da bentonita bruta quando comparada com a superfície dos híbridos formados com NiO;
- ✓ Ambos os híbridos apresentaram capacidade de fotodegradação do corante aniônico vermelho de remazol RB. No entanto, a melhor eficiência foi observada para o híbrido Bent-NiO-Ac (52%);
- ✓ O pH do meio e a concentração de fotocatalisador influenciam na eficiência de fotodegradação. Os melhores resultados foram observados em pH 3 e concentração de fotocatalisador de 1,0 g/L;
- ✓ Através do uso de marcadores foi possível observar que os radicais hidroxilas e os buracos fotogerados na superfície de ambos os fotocatalisadores foram as principais espécies ativas no processo de degradação do corante aniônico vermelho de remazol RB;
- ✓ Os testes de reuso demonstraram a alta estabilidade e eficiência dos híbridos frente a sucessivos ciclos de aplicação;
- ✓ Por fim, ressalta-se a importância da otimização dos parâmetros operacionais de modo a garantir sucesso e custo/benefício para aplicações futuras.

### 5.1. Perspectivas Futuras

- ✓ Sintetizar os híbridos com porcentagem em massa de NiO maior do que 10% e avaliar a eficiência na fotodegradação do corante VR;
- ✓ Avaliar a capacidade de fotodegradação dos híbridos frente a outros corantes aniônicos;
- ✓ Avaliar a capacidade de fotodegradação dos híbridos frente a outros tipos de poluentes orgânicos, como por exemplo, fármacos e pesticidas;

- ✓ Avaliar a influência de outros parâmetros, como por exemplo, intensidade e tipo de radiação e concentração inicial do corante, na eficiência de fotodegradação.

**CAPÍTULO 6****REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

- AJMAL, A. MAJEED, I. MALIK, R.N. IDRIS, H. NADEEM, M.A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: A comparative overview, **RSC Adv**, v.4, p. 37003–37026, 2014.
- AL-MAMUN, M.R.; KADER, S.; ISLAM, M.s.; KHAN, M.Z.H.. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: a review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103248, 2019.
- ABREU, W. C.; MOURA, C. V. R.; JEAN C. S. COSTAC, J. C. S.; MOURA, E. M. Strontium and Nickel Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Macaw Oil. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 28, p. 319-327, 2017.
- AMINE-KHODJA; A. Boulkamh; C. Richard. Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO<sub>2</sub>. **Applied catalysis B: environmental**, v.59, p. 147-154, 2005.
- AHMAD, W.; et al. Adsorptive desulfurization of kerosene and diesel oil by Zn impregnated montmorillonite clay. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 10, p. 3263- 3269, 2017.
- ALVES, J. L.; ROSA, P. T. V.; MORALES, A. R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**. v. 150, p. 23- 33, 2017.
- AMADIO, T. M.; et al. Bentonites functionalized by impregnation with TiO<sub>2</sub>, Ag, Pd and Au nanoparticles. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 146, p. 1-6, 2017.
- ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. Effects of Mn on the magnetic and optical properties and photocatalytic activities of NiO nanoparticles synthesized via the simple precipitation process. **Materials Science And Engineering: B**, [s.l.], v. 199, p. 48-56, 2015.
- ARAÚJO, S. K., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., POINTER MALPASS, G. R. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary. Journal of Applied Science**, v. 11, p. 44-56 2016.
- BASHIR, A. K. H.; RAZANAMAHANDRY, L. C.; NWANYA, A. C.; KAVIYARASU, K. .; SABAN, W.; MOHAMED, H. E. A.; NTWAMPE, S. K. O.; EZEMA, F.I.; MAAZA, M. Biosynthesis of NiO nanoparticles for photodegradation of free cyanide solutions under ultraviolet light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 134, p. 133-140, 2019.
- BABU, A. T; ANTONY, R. Clay semiconductor hetero-system of SnO<sub>2</sub>/bentonite nanocomposites for catalytic degradation of toxic organic wastes. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 183, p. 105312, 2019.
- BEE, S. L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S. T.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. (2018). Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.
- BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. F. Clays and clay minerals In: Maurizio

Galimberti (ed). Rubber-clay nanocomposites: science, **Technology and Applications**. 1ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Clay Science, Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals, v. 5, p. 1-19, 2013.

BELVER, C., BEDIA, J., RODRIGUEZ, J.J. Zr-doped TiO<sub>2</sub> supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **J. Hazard. Mater**, v.322, p. 233–242, 2017.

BYRNE, C., SUBRAMANIAN, G., PILLAI, S.C. Journal of Environmental Chemical Engineering Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **J. Environ. Chem. Eng**, v. 1, p. 0–1, 2017.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G, Structure and mineralogy of clay minerals In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, p. 21-81, 2013.

BRITO, D. F.; SILVA, F.; Edson C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 6, p. 7080-7090, 2018.

CABRAL, A.J.F. Manganita de Níquel (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e o Compósito NIO/ NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Magnéticas. **Tese de Doutorado- Programa de Pós-Graduação em Física**. Universidade Federal do Pará, Belém-Pará, 2015.

C. Belver, J. Bedia, J.J. Rodriguez, Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications, **Appl. Catal. B Environ**, v. 2, p. 176–177, 2015.

C. Belver, J. Bedia, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodriguez, Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO<sub>2</sub>/clay heterostructures, *Catal. Today*, v. 266, p. 36-45, 2016.  
CAGLAR, B.; TOPCU, C.; COLDUR, F.; SARP, G.; CAGLAR, S.; TABAK, A.; SAHIN, E. Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites. **Journal of Molecular Structure**, v. 1105, p. 70–79, 2016.

CHEN, D., CHENG, Y., ZHOU, N., CHEN, P., WANG, Y., LI, K., HUO, S., CHENG, P., PENG, P., ZHANG, R., WANG, L., LIU, H., LIU, Y., RUAN, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. **J. Clean. Prod**, v.6, p. 268, 2020.

CALDAS, F. R. R.; GUIMARÃES, J. O.; MEDEIROS, M. E.; GARRIDO, F. M. S. Efeito de óxidos de níquel na sinterização de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustível. **Revista Matéria**, v. 20, n. 2, p. 491-500, 2015.

CAMPOS, C.L.A.V.; NASCIMENTO-JUNIOR, A.m. do; MIRANDA, Marcio H.g. de; GUERRA, Y.; VIANA, Bartolomeu C.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.. The temperature dependence of coercivity for Ni nanowires: possible effect of nio antiferromagnetic clusters. : Possible effect of NiO antiferromagnetic clusters. **Journal Of**

**Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 508, p. 166889, 2020.

CAO, Y. et al. Green synthesis of reusable multifunctional  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/bentonite modified by doped TiO<sub>2</sub> hollow spherical nanocomposite for removal of BPA. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 708, p. 134669, 2020.

CHAGAS, A.P., *Argilas as Essências da Terra*, São Paulo, **Ed. Moderna**, v. 54, 1996.

CHAUHAN, J.; TIWARI, A. K. Synthesis and characterization of Cadmium doped Nickel Oxide nanoparticles. **Report and Opinion**, v. 10, n. 3, 2018.

CHANU, L. A; SINGH, W. J; SINGH, K. J; DEVI, K. N. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. **Results In Physics**, [S.L.], v. 12, p. 1230-1237, 2019.

CHEN, L. et al. Anisotropic thermoresponsive hydrogels by mechanical force orientation of clay nanosheets. **Polymer**, [s.l.], v. 192, p. 2-8, 2020.

CHEN, Y.; SAKATA, O.; YAMAUCHI, R.; YANG, A.; KUMARA, L. S. R.; SONG, C.; PALINA, N.; TAGUCHI, M.; INA, T.; KATSUYA, Y.; DAIMON, H.; MATSUDA, A.; YOSHIMOTO M. Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films. **Physical Review B**, v. 95, n. 245301, 2017.

CHONG, MN, JIN, B., CHOW, CWK E SAINT, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-302, 2010.

CHRISTIDIS, G. E.; HUFF, W. D. Geological Aspects and Genesis of Bentonites. **Elements**, v. 5, p. 93-98, 2009.

D. ZHANG; G. LI; J. C. YU. Inorganic Materials for photocatalytic water disinfection. **Journal of materials chemistry**, v. 20, p. 4529-4536, 2010.

D. ARAÚJO, K.S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A.C., MALPASS, G.R.P.. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. *Ambient. e Agua - An Interdiscip. J. Appl. Sci*, v. 11, p. 387, 2016.

DINIZ, C. V.; NASCIMENTO, J. V.; BINATTI, I; FREITAS, P.E.; MAMBRINI, R. V. Hybrid catalysts based on waste electrical and electronic equipment supported on bentonite for the removal of contaminants compounds in liquid phase. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 344, p. 75-83, 2020.

DOGARU, B. I; SIMIONESCU, B; POPESCU, M.C. Synthesis and characterization of  $\kappa$ -carrageenan bio-nanocomposite films reinforced with bentonite nanoclay. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 154, p. 9-17, 2020.

DUTCHANEPPHET, J., LIMPICHAIPANIT, A., & NGAMJARUROJANA, A. Spectroscopic property and color of bismuth silicate glasses with addition of 3d transition metals. **Materials Letters**, v. 229, p. 174-177, 2018.

DUBEY, P.; KAURAV, Netram; DEVAN, Rupesh S.; OKRAM, G. S.; KUO, Y. K.. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 8, n. 11, p. 5882-5890, 2018.

D. PELIZZETTI; C. MINERO. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles. **Electrochimica Acta**, v.38, n. 1, p. 47-55, 1993.

ESKANDARLOO, H; BADIEI, A; HAUG, C. Enhanced photocatalytic degradation of an azo textile dye by using TiO<sub>2</sub>/NiO coupled nanoparticles: optimization of synthesis and operational key factors. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 27, p. 240-253, 2014.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C.. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles. **Electrochimica Acta**, v.38, n. 1, p. 47-55, 1993.

E. H. ALHAMEDI; M. A. RAUF; S. ASHRAF. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Desalination**, v. 239, p. 159-166, 2009.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, 1972.

FARIAS, A. F. F. et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO<sub>2</sub> supported on bentonite. **Fuel**, [s.l.], v. 160, p. 357-365, 2015.

GRACIEN, E. B.; JÉRÉMIE, M. L.; JOSEPH, L. K.; OMER, M. M.; NICOLE, N. K.; FABRICE, N. M.; DENIS, M. B.; TRESOR, N.; PERBON, M.; GÉRARD, M. N. Nickel Oxide Nanocrystalline Fabricated Under Gamma Irradiation and Its Photocatalytic Investigation for Textile Azo Dye Degradation. **Advances in Materials**; vol. 8, n. 3, p. 112-119, 2019.

GUALBERTO, J. C. S. Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatalise. 2018, **Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais)**, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

GUIMARÃES, V. et al. Pillared interlayered natural clays as heterogeneous photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted treatment of a winery wastewater. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 228, p. 115768, 2019.

HADJLTAIEF, H. B.; AMEURB, S. B.; COSTA, P.; ZINAA, M. B.; GALVEZ, M. E. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. **Applied Clay Science**. v. 152, p. 148-157, 2018.

HADJLTAIEF, H. B.; COSTA, P.; BEAUNIER, P.; GÁLVEZ, M. E.; ZINA, M. B. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probemolecule for water treatment. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 46- 54, 2014.

HARRAZ, F.A. et al. Composition and phase control of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 508, p. 133–140, 2010.

HANAFI, Muhammad Farhan; SAPAWE, Norzahir. Effect of initial concentration on the

photocatalytic degradation of remazol brilliant blue dye using nickel catalyst. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 31, p. 318-320, 2020.

HASSANE, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite: Effect operation parameters and artificial neural network modeling. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 409, p. 149-161, 2015.

HASANPOUR, M.; HATAMI, M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: review study. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 309, p. 113094, 2020.

HONORIO, L. M. C. Propriedade fotocatalítica de SrSnO<sub>3</sub> e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica. 2018. **Tese (Doutorado em Química)** - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

HONORIO, L. M. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA F. E. C.; OSAJIMA, J. A.; HAKKI, A.; MACPHEE, D. E.; SANTOS, I. M. G. Supporting the photocatalysts on ZrO<sub>2</sub>: an effective way to enhance the photocatalytic activity of SrSnO<sub>3</sub>. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 528, p. 146991, 2020.

HONARMAND, M. et al. Green synthesis of SnO<sub>2</sub>-bentonite nanocomposites for the efficient photodegradation of methylene blue and eriochrome black-T. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 241, p. 122, 2020.

HSU, H.-L., JEHNG, J.-M., & LIU, Y.-C. Synthesis and characterization of carbon nanotubes synthesized over NiO/Na-montmorillonite catalyst and application to a hydrogen peroxide sensor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 1, p. 166-171, 2009.

HUA, J. Adsorption of low-concentration arsenic from water by co-modified bentonite with manganese oxides and poly(dimethyldiallylammonium chloride). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 156-168, 2018.

JAYRAJSINH, S.; SHANKAR, G.; AGRAWAL, Y. K.; BAKRE, L. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 39, p. 200-209, 2017.

JIANG, B.; DOU, B.; WANG, K.; ZHANG, C.; SONG, Y.; CHEN, H.; XU, Y. Hydrogen production by chemical looping steam reforming of ethanol using NiO/montmorillonite oxygen carriers in a fixed-bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 298, p. 96-106, 2016.

JIANG, Y.; HUANG, T.; DONG, L.; QIN, Z.; JI, H. Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO<sub>2</sub> methanation. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 26, n. 11, p. 2361-2367, 2018.

KADIR, N. N. A.; MOHAMMAD SHAHADAT, M.; ISMAIL, S. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 168-175, 2017.

KARACA, S., GÜRSES, A., AÇIŞLI, Ö., HASSANI, A., KIRANŞAN, M., &

- YIKILMAZ, K. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of Remazol Red RB adsorption from aqueous solution by modified clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 2726–2739, 2013.
- KHATRI, A; RANA, P. S. Visible light assisted photocatalysis of Methylene Blue and Rose Bengal dyes by iron doped NiO nanoparticles prepared via chemical co-precipitation. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 579, p. 411905, 2020.
- KHATRI, A; RANA, P. S. Visible light photocatalysis of methylene blue using cobalt substituted cubic NiO nanoparticles, **Bull. Mater. Sci**, v. 42, p. 1-11, 2019.
- KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p.395-407, 2018.
- KHAN, S. A; SIDDIQUI, M. F; KHAN, T. A. Ultrasonic-assisted synthesis of polyacrylamide/bentonite hydrogel nanocomposite for the sequestration of lead and cadmium from aqueous phase: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies.:Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v.60, p. 104761, 2020.
- KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. Preparation of copper oxide in smectites. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 238–244, 2015.
- KORTE, P; DOESBURG, E; DEWINTER, C; VANREIJEN, L. Characterization of the interaction between nickel oxide and aluminium oxide in coprecipitated catalysts. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 16, p. 73-80, 1985.
- KRISHNAKANTH, R.; JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A. A.; RAJ, A. D. Structural and Magnetic Properties of NiO and Fe-doped NiO Nanoparticles Synthesized by Chemical Coprecipitation Method. **R. Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. 1370– 1377, 2016.
- KRISHNAKANTH, R.; JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A. Albert; RAJ, A. Dhayal. Structural and Magnetic Properties of NiO and Fe-doped NiO Nanoparticles Synthesized by Chemical Co-precipitation Method. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 3, n. 6, p. 1370-1377, 2016.
- KRUKOWSKA, A.; TRYKOWSKI, G.; WINIARSKI, M. J.; KLIMCZUK, T.; LISOWSKI, W.; MIKOLAJCZYK, A.; PINTO, H. P.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Mono- and bimetallic nanoparticles decorated KTaO<sub>3</sub> photocatalysts with improved Vis and UV–Vis light activity. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 993–1011, 2018.
- KUMAR A, SINGH S, KHANUJA M. A comparative photocatalytic study of pure and acidetched template free graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on different dyes: an investigation on the influence of surface modification. **Mater. Chem**, v. 3, p. 321-334, 2019.
- LACERDA, E.H.C.; MONTEIRO, F.C.; KLOSS, J.R.; FUJIWAEA, S.T.; Bentonite clay modified with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of photochemistry and photobiology: a chemistry**, v. 338, p. 3- 33, 2019.
- LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions. In: Clay escience, **Handbook of Clay Science, and Mineralogy of Clay Minerals**, v. 5, p. 435- 505,

2013.

LAKSHMINARAYANA, G.; BUDDHUDU, S. Spectral analysis of Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–PbO glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 63, p. 295–304, 2006.

LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A.; YAVNA, V.; Synthesis and structural characterization of betaine- and imidazoline-based organoclays. **Chemical Physics Letters**, v. 692, p. 264-270, 2018.

LEPOITEVIN, M.; JABER, M.; GUÉGAN, R.; JANOT, J.; DEJARDIN, P.; HENN, F.; BALME, S. BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 396-402, 2014.

LI, J; ZHANG, H.; WU, C.; CAI, X.; WANG, M.; LI, L.; LI, Q.; CHANG, Z.; SHANGGUAN, E. Novel application of CoAl-layered double hydroxide/reduced graphene oxide nanocomposite as a highly efficient cathode additive for nickel-based secondary batteries. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 330, p. 135242, 2020.

LIU, K.; TONG, Z.; MUHAMMAD, Y.; HUANG, G.; ZHANG, H.; WANG, Z.; ZHU, Y.; TANG, R. Synthesis of sodium dodecyl sulfate modified BiOBr/magnetic bentonite photocatalyst with Three-dimensional parterre like structure for the enhanced photodegradation of tetracycline and ciprofloxacin. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 388, p. 124374, 2020.

LIU, B., YANG, J., WANG, J., ZHAO, X., NAKATA, K. High sub-band gap response of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for visible photoelectrochemical water oxidation. **Appl. Surf. Sci.**, v. 465, p. 192–200, 2019.

LIU, G; ABUKHADRA, M.R.; EL-SHERBEENY, A. M.; MOSTAFA, A. M.; ELMELIGY, M.A. Insight into the photocatalytic properties of diatomite@Ni/NiO composite for effective photo-degradation of malachite green dye and photo-reduction of Cr (VI) under visible light. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 254, p. 109799. 2020.

MA, C.; MIAO, Y.; ZHAO, M.; WU, P.; ZHOU, J.; LI, Z.; ZHANG, W. Synthesis of 2-aminothiazoles from styrene derivatives mediated by 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (DBH). **Tetrahedron**, v. 74, p. 3602–3607, 2018.

MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, M.; KOMADEL, P. Comparative ft-ir study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, p. 1397-1406, 1998.

MACHADO, A. E. H. *et al.* Potential Applications for Solar Photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. **Solar Radiation**, [S.L.], v. 2, p. 1432-1496, 2012.

MARINS, A.A.L.; BANHOS, S.G.; MURI, E.J.B.; RODRIGUES, R.V.; CRUZ, P.C.M.; FREITAS, M.B.J.G.. Synthesis by coprecipitation with oxalic acid of rare earth and nickel oxides from the anode of spent Ni–MH batteries and its electrochemical properties. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 242, p. 122440. 2020.

- MARKOVIC, M. et al. Co(II) impregnated Al(III)-pillared montmorillonite–Synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 182, p. 105276, 2019.
- MARZOUK, M. A.; ABO-NAF, S. M.; ZAYED, H. A.; HASSAN, N. S. Photoluminescence and semiconducting behavior of Fe, Co, Ni and Cu implanted in heavy metal oxide glasses. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, p. 226–233, 2016.
- MASHAYEKH-SALEHI, A; AKBARMOJENI, K; ROUDBARI, A; HOEK, J; NABIZADEH, R; DEGHANI, M. H; YAGHMAEIAN, K. Use of mine waste for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline by natural pyrite nanoparticles: catalyst characterization, degradation mechanism, operational parameters and cytotoxicity assessment. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v.7, p. 125235-125240, 2020.
- MELO, D. M. A.; OLIVEIRA, V. G.; PEDROSA, M. G.; PIMENTEL, P. M.; GOMES, D. K. S.; FERNANDES, J. D. G. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**. vol. 52, p. 245-248, 2006.
- MENG, B. et al. Modified bentonite by polyhedral oligomeric silsesquioxane and quaternary ammonium salt and adsorption characteristics for dye. **Journal Of Saudi Chemical Society**, [s.l.], v. 24, n. 3, p. 334-344. 2020.
- MEZHER, S. J.; DAWOOD, M. O.; ABDULMUNEM, O. M.; MEJBEL, M. K. Copper doped nickel oxide gas sensor. **Vacuum**, [s.l.], v. 172, p. 109074, 2020.
- MOREIRA, F.C., BOAVENTURA, R.A.R., BRILLAS, E., VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Appl. Catal. B Environ**, v. 202, p. 217–261, 2017.
- MORADI, M; VASSEGHIAN, Y; ARABZADE, H; KHANEGHAH, Amin M. Various wastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: a comprehensive review of operational parameters and future outlook. **Chemosphere**, [S.L.], v. 263, p. 128314- 128320, 2021.
- MISHRA, A.; MEHTA, A.; KAINTH, S.; BASU, S. Effect of different plasmonic metals on photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by bentonite/M-TiO<sub>2</sub> nanocomposites under UV/visible light. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 144–153, 2018.
- MISHRA, A.; MEHTA, A.; SHARMA, M.; BASU, S. Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO<sub>2</sub>/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 574-580, 2017.
- MIRANDA, M.O., VIANA, B.C., HONÓRIO, L.M., TRIGUEIRO, P., FONSECA, M.G., FRANCO, F., OSAJIMA, J.A., SILVA-FILHO, E.C. Oxide-Clay Mineral as Photoactive Material for Dye Discoloration. **Minerals**, v.10, 132, 2020.
- MISHRA, A. et al. Effect of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading on TiO<sub>2</sub>/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 764, p. 406-415. 2018.

- MITTAL, H. & KHANUJA, M. Optimization of the MoSe<sub>2</sub> nanostructure by modifying the surface using conductive polymer for degradation of cationic and anionic dyes: photocatalysis mechanism, reaction kinetics and intermediate product study. **Dyes and pigments**, v. 8, p. 108109, 2019.
- MOFRAD, B.D; REZAEI. M; ASHTIANIA. M. Preparation and characterization of Ni catalysts supported on pillared nanoporous bentonite powders for dry reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 27429-27444, 2019.
- MOKHTAR, A.; MEDJHOUDA, Z. A. K.; DJELAD, A.; BOUDIA, A.; BENGUEDDACH, A.; SASSI, M. Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate magadiite material. **Chemical Papers**, v. 72, p. 39– 50, 2017.
- MOOLYA, C. V.; SHETTI, N. P.; NAYAK, D. S.; Clay coated carbon electrode sensor for a food dye sunset yellow. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 18, p. 1116-1123, 2019.
- MORAIS, A. Í.S.; OLIVEIRA, W.V.; OLIVEIRA, V.V. D; HONORIO, L.M.C.; ARAUJO, F. P.; BEZERRA, R. D.S.; FECHINE, P. B.A.; VIANA, B. C.; FURTINI, M. B.; SILVA-FILHO, EDSON C.Semiconductor supported by palygorskite and layered double hydroxides clays to dye discoloration in solution by a photocatalytic process.**Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 6, p. 103431, 2019.
- MORARIU, S. et al. Versatile poly(vinyl alcohol)/clay physical hydrogels with tailorable structure as potential candidates for wound healing applications. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 109, p. 110, 2020.
- MOTAHARI, F. et al. NiO nanostructures: synthesis, characterization and photocatalyst application in dye wastewater treatment: synthesis, characterization and photocatalyst application in dye wastewater treatment. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 4, n. 53, p. 27654, 2014.
- MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S. S.; ONYANGO, M. S. and MOMBA, M.N.B. Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite- supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Applied Clay Science**, v.114, p. 330–339, 2015.
- MUDASIR, M; BASKARA, R. A; SURATMAN, A.; YUNITA, K. S.; PERDANA, R; PUSPITASARI, W. Simultaneous Adsorption of Zn(II) and Hg(II) Ions on Selective Adsorbent of Dithizone-Immobilized Bentonite in the Presence of Mg(II) Ion. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 104002, 2020.
- NGULUBE, T.; GUMBO, J. R.; MASINDI, V.; MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35-57, 2017.
- NIU, M. et al. Preparation of sulphate aluminate cement amended bentonite and its use in heavy metal adsorption. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 256, p. 120700, 2020.
- OLIVEIRA, J. A. et al. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 879-886, 2018.

OLIVEIRA, W.V. DE, MORAIS, A.Í.S., HONORIO, L.M.C., TRIGUEIRO, P.A., ALMEIDA, L.C., GARCIA, R.R.P., VIANA, B.C., FURTINI, M.B., SILVA-FILHO, E.C., OSAJIMA, J.A. TiO<sub>2</sub> Immobilized on Fibrous Clay as Strategies to Photocatalytic Activity. *Mater. Res.* v. 23, p. 1-10, 2020.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonitebased materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091–1113, 2017.

PARK, H. M.; et al. Chemical Bonding Nature and Mesoporous Structure of Nickel Intercalated Montmorillonite Clay. **Bulletin of the Korean Chemical Society**; 27, 9 1323, 2006.

PATIL, S. P.; BETHI, B.; SONAWANE, G. H.; SHRIVASTAVA, V. S.; SONAWANE, S. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - bentonite nanocomposites: A kinetic study. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 356–363, 2016.

PETIT, S.; MADEJOVA, J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, v. 5, p. 213- 231, 2013.

PORTA, C. D. Industrial Treatments and Modification of Clay Minerals. In: Maurizio Galimberti (ed). **Rubber-clay nanocomposites: science, Technology and Applications**. 1ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

POURSHADLOU, S; MOBASHERPOUR, I; MAJIDIAN, H; SALAHI, E; BIDABADI, Fatemeh S.; MEI, C.T; EBRAHIMI, M. Adsorption system for Mg<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions using bentonite/ $\gamma$ -alumina nanocomposite. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 568, p. 245-254, 2020.

PAPOULIS, D., PANAGIOTARAS, D., TSIGROU, P., CHRISTOFORIDIS, K.C., PETIT, C., APOSTOLOPOULOU, A., STATHATOS, E., KOMARNENI, S., KOUKOUVELAS, I., 2018. Halloysite and sepiolite –TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Synthesis characterization and photocatalytic activity in three aquatic wastes. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 85, 1–8.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F.; **Environ. Sci. Technol.** 1983, 17, 628

QIAN, R., ZONG, H., SCHNEIDER, J., ZHOU, G., ZHAO, T., LI, Y., YANG, J., BAHNEMANN, D.W., PAN, J.H. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: An overview. **Catal. Today**, v. 2, p. 98-105, 2018.

RANGEL, W. M; SANTA, R.A. A. B; RIELLA, H. G. A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. **Journal Of Materials Research And Technology**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 994-1004, 2020.

R. PALOMINOS; J. FREER; M. A. MONDACA; H. D. Mansilla. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**, v. 193, p. 139-145, 2008.

RAUF, M.A., ASHRAF, S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous

photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chem. Eng. J.**, v. 151, p. 10–18, 2009.

RAUF, M.A., MEETANI, M.A., HISAINDEE, S., 2011. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, p. 13–27, 2011.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T.; An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33- 51, 2015.

RIGONI, R. E. Degradação de corante Amarelo Crepúsculo utilizando Fotocatálise. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)**. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2006.

SALAHUDDIN, N.; EL-DALY, H.; EL SHARKAWY, R. G.; NASR, B. T. Synthesis and efficacy of PPy/CS/GO nanocomposites for adsorption of ponceau 4R dye. **Polymer**, v. 146, p. 291–303, 2018.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Surface and interface chemistry of clays minerals. In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, p. 139-172, 2013.

SCHOONHEYDT, R.A. Functional hybrid clay mineral films. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 9-21, 2014.

SHAKERIAN, F.; PARVIN, N.; AZADMEHR, A.; RABIEI, M.r.. Synthesis of silver tin oxide nanocomposite powders via chemical coprecipitation method. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 15, n. 7, p. 633-638, 2012.

SHAMSUDDIN, R. M.; VERBEEK, C. J. R.; LAY, M. C. Producing protein intercalated bentonite-Equilibrium, kinetics and physical properties of gelatin-bentonite system. **Applied Clay Science**, v.87, p. 52-60, 2014.

SHEN, S., KRONAWITTER, C., KIRIAKIDIS, G. An overview of photocatalytic materials. **J. Mater**, v. 3, p. 1–2, 2017.

SHIRAZI, E. K. et al. Removal of textile dyes from single and binary component systems by Persian bentonite and a mixed adsorbent of bentonite/charred dolomite. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 598, p. 124807, 2020.

SHIVARAJU, H. P. et al. Application of Mg-doped TiO<sub>2</sub> coated buoyant clay hollow-spheres for photodegradation of organic pollutants in wastewater. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 2-11, 2020.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26-35, 2008.

SILVA, M.M.F.; OLIVEIRA, M.M.; AVELINO, M.C.; FONSECA, M.G.; ALMEIDA, R.K.S.; FILHO, E.C.S. "Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 203, p.259–268, 2012.

SINGH, S., SHARMA, S., KHANUJA, M. A review and recent developments on strategies to improve the photocatalytic elimination of organic dye pollutants by BiOX (X=Cl, Br, I, F) nanostructures. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 1955-1968, 2018.

SOLTANI, Reza Darvishi Cheshmeh et al. Enhanced sonocatalysis of textile wastewater using bentonite-supported ZnO nanoparticles: response surface methodological approach. : Response surface methodological approach. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 179, p. 47-57, 2016.

SON, J.Y; SHIN, Y.S; SHIN, Y.H. Nanoscale resistive random access memory consisting of a NiO nanodot and Au nanowires formed by dip-pen nanolithography. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 257, n. 23, p. 9885-9887, 2011.

SONG, H., DAI, M., GUO, Y.-T., & ZHANG, Y.-J. Preparation of composite TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported nickel phosphide hydrotreating catalysts and catalytic activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 228–236, 2012.

SUN, Z; CHEN, Y.G; CUI, Y.J; YE, W.M. Adsorption of Eu(III) onto Gaomiaozhi bentonite corroded by cement waters: effect of cement solutions on the long-term sorption performance of bentonite in the repository conditions. : Effect of cement solutions on the long-term sorption performance of bentonite in the repository conditions. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 251, p. 119692, 2020.

SUTAR, R. S., BARKUL, R. P., PATIL, M. K. Reduction of p-nitrofenol to p- aminophenol by using NiO catalysts: a comparative study. **European chemical bulletin**. v. 8, n. 2, p. 104-115, 2019.

SZOSTAK, K., & BANACH, M. Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**. [s.l.], v. 286, p. 110859, 2019.

STATHATOS, E., PAPOULIS, D., AGGELOPOULOS, C.A., PANAGIOTARAS, D., NIKOLOPOULOU, A. TiO<sub>2</sub>/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: Synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo-dye in water. **J. Hazard. Mater**, v. 9, p. 211–212, 68–76, 2012.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, 250, p. 345- 350, 2010.

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

TANGARAJ, V.; JANOT, J.; JABER, M.; BECHELANY, M.; BALME, S. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. **Chemosphere**, v. 184, p.1355-1361, 2017.

TAŞDEMİRÇİ, T.C. Synthesis of copper-doped nickel oxide thin films: structural and optical

studies. : Structural and optical studies. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 738, p. 136884, 2020.

TEIXEIRA, A. R. F.A. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub> como catalisador.2015. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

TEIXEIRA, A. R. F. A.; NERIS, A. D. M; LONGO, E; CARVALHO F. J. R.; HAKKI, A; MACPHEE, D; SANTOS, I. M. G. SrSnO<sub>3</sub> perovskite obtained by the modified Pechini method-Insights about its photocatalytic activity. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 369, p. 181-188, 2019.

THAMBIDURAI, S.; GOWTHAMAN, P.; VENKATACHALAM, M.; SURESH, S. Enhanced bactericidal performance of nickel oxide-zinc oxide nanocomposites synthesized by facile chemical co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 830 n. 154642, 2020.

THUC, C.-N. H., GRILLET, A.-C., REINERT, L., OHASHI, F., THUC, H. H., & DUCLAUX, L. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 229–238, 2010.

TIAN, F. ET AL. Growth and Photocatalytic Properties of NiO Nanostructures Prepared in Acidic and Alkaline Solution with Same Reagents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 123, p. 504-510, 2018.

TOGASAKI, N.; YOKOSHIMA, T.; OGUMA, Y.; OSAKA, T. Prediction of overcharge-induced serious capacity fading in nickel cobalt aluminum oxide lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 461, p. 228168, 2020.

TOHDEE, K.; KAEWSICHAN, L.; ASADULLAH. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2821- 2828, 2018.

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F. Surface Properties of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 6, p. 5- 31, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados. Caderno temático. **Instituto de Química UNICAMP, Campinas**, v. 3, 2004.

G. AKPAN; B. H. HAMEED. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 520-529, 2009.

GAYA, A.H. ABDULLAH, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, **J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev**, v. 9 p. 1–12, 2008.

U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using

TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review, **J. Hazard. Mater.**, v.170, p. 520–529, 2009.

VINOSHA, P. A; XAVIER, B.; ASHWINI, A.; MELY, L. A.; DAS, S. J.. Tailoring the photo-Fenton activity of nickel ferrite nanoparticles synthesized by low-temperature coprecipitation technique. **Optik**, [s.l.], v. 137, p. 244-253, 2017.

VERMA, S. *et al.* Studies on growth of Au cube-ZnO core-shell nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange dyes in aqueous media and in presence of different scavengers. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 103209, 2019.

WAN, D.; LI, W.; WANG, G.; CHEN, K.; LU, L.; HU, Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 988–996, 2015.

WANG, J. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of inexpensive and non-toxic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composites supported by montmorillonite and modified by graphene. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 114, p. 211-222, 2017.

WEI, G; YANG, Y; LI, Y; ZHANG, L; XIN, Z; LI, Z; HUANG, L. A new catalytic composite of bentonite-based bismuth ferrites with good response to visible light for photo-Fenton reaction: application performance and catalytic mechanism. : Application performance and catalytic mechanism. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 184, p. 105399, 2020.

WILKE, I; RAMANATHAN, V; LACHANCE, J; TAMALONIS, A; ALDERSLEY, M; JOSHI, P. C.; FERRIS, J. Characterization of the terahertz frequency optical constants of montmorillonite. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 87, p. 61-65, 2014.

WU, J.; LI, B.; LIAO, J.; FENG, Y.; ZHANG, D.; ZHAO, J.; WEN, W.; YANG, Y.; LIU, N. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, p. 914:920, 2009.

WU, X. L.; ZHAO, D.; YANG, S. T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite. **Desalination**, v. 269, p. 84–91, 2011.

XU, H.; YU, T.; LIU, J. Photo-degradation of Acid Yellow 11 in aqueous on nano-ZnO/Bentonite under ultraviolet and visible light irradiation. **Materials Letters**, [s.l.], v. 117, p. 263-265, 2014.

YANG, C; WANG, L. YU, Y.; WU, P.; WANG, F.; LIU, S.; LUO, X. Highly efficient removal of amoxicillin from water by Mg-Al layered double hydroxide/cellulose nanocomposite beads synthesized through in-situ coprecipitation method. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 149, p. 93-100, 2020.

YANG, L. ZHAO, X.; YANG, R.; ZHAO, P.; LI, Y.; YANG, P.; WANG, J.; ASTRUC, D. In-situ growth of carbon nanotubes on Ni/NiO nanofibers as efficient hydrogen evolution reaction catalysts in alkaline media. **Applied Surface Science**, v. 491, p 294-300, 2019.

YANG, REN; LI, ZHONGWU; HUANG, MEI; LUO, NINGLIN; WEN, JIAJUN; ZENG, GUANGMING. Characteristics of fulvic acid during coprecipitation and adsorption to iron oxides-copper aqueous system. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 274, p. 664-672,

2019.

YU, CHUANG et al. Treatment of lead contaminated water using synthesized nano-iron supported with bentonite/graphene oxide. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 1, p. 3474-3483, 2020.

YUEHONGA, M.; JIANXI, Z.; HONGPINGA,H.; PENG,Y.; WEI, S.; DONGA, L. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, p. 122-129, 2010.

ZHANG, Y.; ZHAO, L.; JIA, H.; LI, P. Study of the electroluminescence performance of NiO-based quantum dot light-emitting diodes: the effect of annealing atmosphere.: the effect of annealing atmosphere. **Applied Surface Science**, [s.l.], p. 146732, 2020.

ZHAO, J; TAN, Y.; SU, K.; ZHAO, J.; YANG, C.; SANG, L.; LU, H.; CHEN, J. A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 337, p. 111-117, 2015.

ZHAO, S.; GONZÁLEZ-VALLE, Y. A.; ELZINGA, E. J.; SAAD, E. M.; TANG, Y. Effect of Zn(II) coprecipitation on Mn(II)-induced reductive transformation of birnessite. **Chemical Geology**, [s.l.], v. 492, p. 12-19, 2018.

ZHU, T., ZHANG, L., LI, Z., WEI, G., XIN, Z., & LUO, B. Synthesis of bentonite-based nickel catalyst using  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$  as precursor for enhanced hydrogenation of biodiesel. **Materials Letters**, v. 7, p.126585, 2019.

ZHU, Y.; WANG, Q.; LUO, H.; ZHANG, G.; YU, Y. Efficient and facile strategy to substituted 2-aminothiazoles via ring opening of  $\alpha$ -nitroepoxides. **Tetrahedron**, v. 74, p. 7143-7147, 2018.

ZIABARI, Seyed Ashkan Moghadam et al. The effect of magnetic field on the magnetic and hyperthermia properties of bentonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 588, p. 415, 2020.

ZOUHIER, M; TANJI, K; NAVIO, J.A.; HIDALGO, M.C.; JARAMILLO-PÁEZ, C.; KHERBECHE, A. Preparation of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  composite: effect of operational parameters for photocatalytic degradation of dyes under uv and visible illumination. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v.390, p. 112305-112310, 2020.